

Abstract

Due to the increasing energy demand and the related environmental issues, combustion efficiency and reduction of pollutants emission have become a major concern for combustion applications. In combustion, pollutant formation and fuel ignition are controlled by chemical kinetics, therefore, the design and optimization of combustion systems heavily relies on an accurate understanding of the underlying chemical processes. While combustion processes are governed by an interaction of chemical kinetics and transport processes, for gaining fundamental understanding it is beneficial to separate both processes. To this end, shock tubes are frequently applied to generate a uniform gas phase environment for a wide range of temperatures and pressures that is suited for initiating reactions with subsequent time-resolved detection. The combination of shock tube technique and laser absorption spectroscopy provides the platform for accurate chemical kinetic studies. Infrared laser absorption diagnostics have been widely applied in combustion research for example for *in situ*, fast, and sensitive measurements of temperature, pressure, and species concentrations.

In the present study, laser absorption spectroscopy of carbon monoxide (CO) near 4.7 μm has been developed for the sensing of temperature and CO concentration behind the reflected shock wave. The sensor was further developed to enable fiber-based thermometry for more flexible applications in harsh environments. The oxidation of fuel-rich CH_4/O_2 mixtures, the thermal decomposition of anisole ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$), and the pyrolysis of acetylene (C_2H_2) and benzene (C_6H_6) were investigated by monitoring the CO concentration and temperature based on two-line absorption thermometry. The experimental data were applied for validation of reaction mechanisms covering different kinetics conditions such as single elementary reaction, partial oxidation, and soot formation.

The oxidation of fuel-rich CH_4/O_2 mixtures was investigated to validate reaction mechanisms for reaction conditions that are important for polygeneration processes where partial oxidation allows to convert natural gas to higher-value chemicals. With the presences of dimethyl ether (DME) and *n*-heptane, the initial reaction temperature is significantly reduced because they promote the production of additional OH radicals.

Anisole has recently been identified as fluorescence tracer for fuel/air mixing studies, but its decomposition kinetics were not yet fully understood. In the investigation of thermal decomposition of anisole at elevated temperatures, the literature model was found to strongly underesti-

mate the CO formation. As main reaction path for CO formation, the unimolecular decomposition of phenoxy radical (C_6H_5O) was investigated independently and new rate constants were determined.

Soot formation from combustion is of high scientific interest. The temperature dependence as well as the influence of H_2 , O_2 , and CH_4 on soot formation in the pyrolysis of C_2H_2 and C_6H_6 were investigated. The temperature dependence of the soot yield and the particle formation induction time were found to be in a good agreement with literature data. The presence of H_2 led to a depletion of the particle formation in both systems whereas the opposite trend yield was observed in the presence of CH_4 and O_2 .

Kurzfassung

Aufgrund des steigenden Energiebedarfs durch die industrielle Entwicklung ist der Schutz der Atmosphäre die wichtigste Aufgabe unserer Zeit. Das Interesse in modernen, umwelt-freundlichen Verbrennungssystemen hat zu Verbesserung der Verbrennungseffizienz und zur Verringerung der Schadstoffemissionen geführt. Das Design und die Optimierung von Verbrennungssystemen beruht auf einer genauen Modellierung elementarer, chemischer Prozesse.

Infrarot-Laserabsorptionsdiagnostik ist eine hochentwickelte Diagnostik in der Verbrennungsforschung für schnelle, hochempfindliche *in-situ* Messungen von Temperatur, Druck, und Spezieskonzentrationen. Stoßwellenrohre sind einfache und robuste Instrumente, die eine homogene Gasphasenumgebung in einem großen Temperatur- und Druckbereich erzeugen. Die Kombination aus Stoßwellentechnik und Laserabsorptionsspektroskopie bietet eine Plattform für akkurate, chemische kinetische Untersuchungen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Laserabsorptionsspektroskopie von Kohlenmonoxid (CO) nahe $4.7\ \mu\text{m}$ für die Erfassung von Temperatur und CO-Konzentration hinter den reflektierten Stoßwellen entwickelt. Des Weiteren wurde der Sensor als faserbasiertes Thermometer für flexible und robuste Anwendungen weiterentwickelt. Die Oxidation von fetten Methan (CH_4)/Sauerstoff (O_2) Gemischen, der thermische Zerfall von Anisol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$) sowie die Pyrolyse von Acetylen (C_2H_2) und Benzol (C_6H_6) wurden in der Gasphase im Stoßwellenrohr in Kombination mit der CO-Thermometrie untersucht.

Die experimentellen Daten wurden mit Simulationen auf der Basis ausgewählter Reaktionsmechanismen verglichen. Bei der Oxidation von fetten CH_4/O_2 Mischungen senkten die Additive Dimethylether (DME) und n-Heptan die anfängliche Reaktionstemperatur signifikant, indem sie zusätzliche OH-Radikale erzeugen. Keiner der Mechanismen ist für chemische Umwandlungsreaktionen optimiert. Die CO-Bildung wird beim thermischen Zerfall von Anisol nur schlecht vom Modell wiedergegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit des unimolekularen Zerfalls des Phenoxyradikals ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$) wurde experimentell bestimmt.

Bei der Pyrolyse von C_2H_2 und C_6H_6 wurde die Temperaturabhängigkeit der Rußbildung und deren Induktionszeit mittels Laserlicht-Extinktion gemessen und eine gute Übereinstimmung mit der Literatur gefunden. Die Anwesenheit von Wasserstoff (H_2) führte zu einer Reduktion der Partikelbildung in beiden Systemen, wohingegen ein entgegengesetztes Verhalten bei der Rußbildung in Anwesenheit von CH_4 und O_2 bei C_2H_2 und C_6H_6 beobachtet wurde.