

Diss. ETH No. 12 725

**Ferrocene, Carbon Particles, and PAH
in a Methane Diffusion Flame**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

Markus Kasper

Dipl. Phys. ETH

born December 4, 1969
in Darmstadt, Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. H.C. Siegmann, examiner

Prof. Dr. K. Sattler, co-examiner

1998

Abstract

The effects of ferrocene addition on the formation, growth and destruction of carbon particles and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in combustion are investigated. An argon diluted laminar methane diffusion flame burning at atmospheric pressure serves as model combustion system. Gas samples are extracted from the flame at well defined positions through a small orifice at the bottom of a steel tube which is placed across the flame. The samples are immediately cooled and diluted by a nitrogen gas flow inside the tube and subsequently analyzed using aerosol techniques and time-of-flight mass-spectrometry.

In the first part we develop a method to test the performance of our *in situ* sampling probe with respect to particle size distributions in a given size and concentration range. The methane flame is seeded with metal nano-particles (palladium, platinum) of known size distribution suspended in the argon gas. At various sampling positions along the flame axis size distributions from the gas samples are measured. The distribution of the metal particles is found to be but little affected by the flame and the sampling procedure. At sampling positions where carbonaceous soot particles are present in the flame, bi-modal distributions of soot and metal particles are observed. Comparison with soot particle distributions from the unseeded flame shows that the average diameter and amount of the carbon particles is not altered by the metal aerosol. We conclude that there is no significant contribution to the particle signal by droplets of volatile combustion products, formed in the sampling system by homogeneous nucleation. Apart from verification of the steel tube sampling technique, the seeding method offers a new path to study chemical processes in the flame, especially heterogeneous and catalytic reactions of flame gases with particles.

Thus tested, the sampling system is used to investigate the effects of ferrocene addition on particle formation in the combustion process. We show that in the ferrocene seeded flame condensation nuclei are formed prior to the formation of carbonaceous particles. Size resolved aerosol photoemission reveals that the condensation nuclei most likely are iron oxides. The

carbonaceous matter preferentially condenses at the surface of the iron oxide nuclei where it is burnt in the last stage of the combustion. If palladium nano-particles are added to the fuel instead of ferrocene vapor, similar changes of the particle surface properties are observed during the combustion process. In an acetylene diffusion flame, usually a sooting flame, ferrocene addition leads to almost complete burnout of the carbonaceous matter. The same basic phenomena are observed in heavy duty diesel engines, but the burnout is far from complete. In all cases iron oxide particles are released to the environment in considerable amounts.

In the last part of the study the investigation of ferrocene effects is extended to gaseous combustion by-products. First, a quartz microprobe with a ceramic capillary glued to its tip, which hardly disturbs the flame, is shown to provide an equivalent alternative to steel tube sampling. The concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are measured as function of time spent in the combustion zone using time-of-flight mass spectrometry. PAH concentrations in the acetylene flame are almost unaffected by ferrocene addition, whereas in the methane flame PAH are formed earlier and in reduced concentrations in the presence of ferrocene. It is concluded that the additive primarily suppresses the synthesis of acetylene in the methane flame, which results in diminished PAH growth through successive acetylene addition. Other growth mechanisms, like reactive dimerization of PAH, are not affected or even promoted by the additive.

Of all the observed ferrocene addition effects, accelerated formation of particles and of PAH are the only ones to show a clear correlation of molecular and particle regimes, respectively. Therefore, we propose that heterogeneous catalysis on the surface of carbonaceous soot particles is a major PAH formation pathway.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie sich die Beigabe von Ferrocen auf Bildung, Wachstum und Ausbrand von Partikeln und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Verbrennungsprozess auswirkt. Als Modellsystem dient eine bei Atmosphärendruck betriebene, mit Argon verdünnte Methan-Diffusionsflamme. Durch eine kleine Öffnung an der Unterseite eines durch die Flamme hindurchführenden Stahlröhrchens werden mit hoher örtlicher Auflösung Gasproben entnommen. Im Röhrchen fließender Stickstoff kühlt und verdünnt die Proben schlagartig und führt sie der Analyse mittels Aerosolmethoden und Flugzeit-Massenspektrometrie zu.

Zunächst wird ein Verfahren entwickelt, mit dem die Zuverlässigkeit des Entnahmesystems bezüglich Partikelgrößenverteilungen in einem gegebenen Größen- und Konzentrationsbereich überprüft werden kann. Mit Argon als Trägergas werden der Methanflamme metallische Nanopartikel (Palladium, Platin) bekannter Größenverteilung beigemischt. Entlang der Flammenachse werden in verschiedenen Höhen Gasproben entnommen und ihre Grössenspektren vermessen. Weder Flamme noch Entnahmeprozedur scheinen die Verteilung der Metallpartikel stark zu beeinflussen. In Messhöhen, in denen Kohlenstoffteilchen in der Flamme vorhanden sind, wird eine bimodale Verteilung aus Russ- und Metallteilchen beobachtet. Der Vergleich mit Partikelverteilungen aus der unmarkierten Flamme zeigt, dass das Metallaerosol den mittleren Durchmesser und die Konzentration der Kohlenstoffpartikel nicht verändert. Offenbar tragen also durch homogene Nukleation im Entnahmesystem gebildete Tröpfchen nicht wesentlich zum Partikelsignal bei. Neben der Verwendung als Testverfahren für Entnahmesysteme eröffnet die Beimischung von Partikeln zur Flamme neue Möglichkeiten zur Untersuchung chemischer Abläufe in der Flamme sowie katalytischer Reaktionen von Flammgasen mit Partikeln.

Mittels des Entnahmesystems werden nun die Auswirkungen einer Ferrocenbeigabe auf die Russbildung im Verbrennungsprozess untersucht. In der additivierten Flamme bilden sich offensichtlich Nukleationskeime,

bevor die Entstehung von Russpartikeln einsetzt. Messungen mit grössenaufgelöster Aerosol-Photoemission deuten darauf hin, dass diese Keime aus Eisenoxid bestehen. In der Folge kondensiert der Kohlenstoff bevorzugt auf den Eisenoxidkernen, von wo er im letzten Stadium der Verbrennung oxidativ entfernt wird. Mischt man der Flamme Palladiumpartikel anstelle von Ferrocendampf bei, sind ähnliche Veränderungen der Oberflächeneigenschaften während des Verbrennungsprozesses zu beobachten. Ferrocenbeigabe zu einer normalerweise stark russenden Acetylenflamme bewirkt nahezu vollständigen Ausbrand des Kohlenstoffes. Bei Lastkraft-Dieselmotoren werden im wesentlichen die gleichen Phänomene beobachtet, der Ausbrand ist allerdings bei weitem nicht vollständig. Bei allen beschriebenen Prozessen werden am Ende der Verbrennung beträchtliche Mengen von Eisenoxidpartikeln freigesetzt.

Im letzten Teil wird die Studie auf Ferrocen-bedingte Veränderungen gasförmiger Verbrennungsprodukte ausgedehnt. Zunächst wird eine Mikrosonde aus Quarzglas mit an der Spitze einzementierter Keramikcapillare mit dem bisherigen Entnahmesystem verglichen; obwohl die Mikrosonde die Flamme erheblich weniger stört, liefern beide Systeme fast identische Messergebnisse. Sodann werden mit dem Flugzeit-Massenspektrometer Konzentrationen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) als Funktion der Höhe über dem Brenner gemessen. In der Acetylenflamme erweisen sich diese Konzentrationen als nahezu unabhängig von der Ferrocenbeigabe, während die PAK in der Methanflamme mit Ferrocen früher, aber in geringeren Mengen auftreten. Daraus wird geschlossen, dass das Additiv in der Methanflamme in erster Linie die Acetylsynthese behindert, woraus vermindertes PAK-Wachstum durch schrittweise Acetylenanlagerung resultiert. Andere Wachstumsmechanismen, wie die reaktive Dimerisierung von PAK, werden durch das Additiv nicht beeinträchtigt oder sogar gefördert.

Von allen bei der Additivierung mit Ferrocen beobachteten Effekten sind die frühe Nukleation von Partikeln und das beschleunigte PAK-Wachstum die einzigen, bei denen übereinstimmendes Verhalten von Partikel- und molekularem Regime festzustellen ist. Wir vermuten daher, dass heterogene Katalyse auf der Oberfläche von Kohlenstoffpartikeln einen der wichtigsten Synthesekanäle für PAK darstellt.