

DISS. ETH NO. 30154

**SYNTHESIS AND DYNAMICS OF CARBONACEOUS
NANOPARTICLES DURING ENCLOSED SPRAY COMBUSTION**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

UNA TRIVANOVIC

MASc, Mechanical Engineering, University of British Columbia

born on *17.06.1993*

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Sotiris E. Pratsinis, examiner
Prof. Dr. Steven N. Rogak, co-examiner
Prof. Dr. Jing Wang, co-examiner

2024

Summary

Carbonaceous nanoparticles are both pollutants (soot) with negative effects on human health and the environment and valuable nanomaterials (carbon black). Understanding the processes which form such particles is therefore essential for designing combustion engines and reactors that minimize harmful emissions and enhance commercial profit. Aviation is a growing industry and an important source of soot. Soot from aviation tends to have a small size relative to other soot sources (e.g. diesel engines) which may result in greater health risks due to the higher toxicity of small particles. However, questions remain regarding the biological mechanisms tied to the negative health effects of soot. Similarly, aviation is unique in that it emits soot at high altitudes, where the particles may act as ice condensation nuclei forming contrails. These effects, however, are still poorly understood as experiments with real jet engines are costly and difficult to access. Low-cost and high-throughput methods for soot research are needed to better quantify the impact of soot on the climate, human health and to design improved engines. This way, trade-offs that minimize the impact of aviation on human health and the environment can be made. In this thesis, these challenges will be addressed through an overview of existing technologies, development of a laboratory soot generator and the application of this soot generator to better understand soot and NO emissions from jet fuel combustion.

Chapter 1 gives an overview of existing strategies to reduce soot emission while considering industry requirements to limit pollutants such as CO₂, carbon monoxide (CO), unburned hydrocarbons (UHC), oxides of nitrogen (NO_x), and meeting strict safety and performance standards. Computational models are used to aid in aircraft engine design. However, models struggle to accurately capture the soot mobility diameter, d_m , and volume fraction, f_v , observed experimentally. Part of this discrepancy could be due to models' oversimplification of the irregular morphology of soot and the current poor understanding of soot formation processes. Even so, aircraft combustors have been reducing soot emissions through extensive oxidation with the Rich-Quench-Lean (RQL) concept or by preventing soot formation with near-premixed, lean combustion such as in Lean Premixed Prevaporized (LPP) combustors. Near-premixed combustion prevents soot from forming in fuel-rich pockets while very lean combustion keeps temperatures low, thus preventing NO_x formation. The use of alternative fuels could also reduce soot emissions. Sustainable Aviation Fuels (SAF) tend to have lower aromatic content compared to conventional jet fuels, which reduces the formation of soot particularly at low engine thrusts. The use of SAF is attractive logistically, as it can be a drop-in fuel requiring no new infrastructure or engines; however, the short-term supply is

limited. In this regard, it is important that policies promote high blends of SAF which can reduce soot rather than adding a small amount of SAF to all flights, which has little to no impact on soot emissions.

Chapter 2 describes the development of a low-cost, laboratory burner to produce aircraft-like soot from real jet fuels with high throughput. Laboratory burners are essential for facilitating research on soot emissions in a lower-cost and more controlled environment compared to a real aircraft engine. However, existing commercial soot generators fail to produce soot similar to that produced by aircrafts at high thrust. High-thrust aircraft soot tends to have Organic Carbon to Total Carbon (OC/TC) ratios $< 25\%$ and small median mobility diameters, d_m , in the range of 11 – 61 nm. Here, enclosed spray combustion (ESC) of jet A1 fuel is used to produce soot with similar OC/TC, d_m and primary particle diameter, d_p , to that observed in soot from real aircraft. Specifically, OC/TC ratios were consistently $< 20\%$ while the median d_m ranged from 15 – 150 nm depending on the Effective eQuivalence Ratio (EQR) employed. Soot particles produced at the low end of this range ($d_m < 50$ nm) can be considered ‘aircraft-like’. The specific surface area (SSA) was quantified for the first time for aircraft-like particles (160 – 239 m²/g) with mainly small pores (< 2 nm). ESC therefore provides a new, lab-based method to replicate soot produced by aircrafts at high thrust.

Chapter 3 explores the formation and growth dynamics of soot produced by the ESC burner developed in Chapter 2 at various EQR. This characterization and modeling of the formation and growth of soot during spray combustion of jet fuel can be used to improve the understanding and modeling of soot from aircraft engines. The centerline flame temperature peaked at Heights Above the Burner (HAB) = 5 – 10 cm then dropped continuously through to the end of the enclosure at HAB = 63 cm. The maximum temperature depended on the EQR with lower EQR (closer to stoichiometric) resulting in higher temperatures than the richer flames. Within a flame, the d_m of soot grew continuously from HAB = 5 to 63 cm while the d_p was approximately constant at all points along the enclosure. Discrete Element Modeling (DEM) revealed that this behavior is attributable to the leveling off of soot surface growth after short residence times, before HAB = 5 cm and agglomeration then took over as the primary mechanism for particle growth. At low EQR = 1.46, the d_p leveled off at approximately 14 nm. At higher EQR (e.g. 1.88) soot surface growth was enhanced leading to larger d_p , up to 23 nm. Across the same range, the Raman D/G ratio dropped from 0.9 to 0.8 at EQR = 1.46 and 1.88, respectively, while the crystallite length increased from 1.24 to 1.47 nm. These correlations suggests that high EQR produced larger d_p with more graphitic, crystalline particles compared to the smaller more disordered primary particles produced at low EQR.

Chapter 4 investigates the trade-off between soot and nitric oxide (NO) during ESC of jet fuel as combustion conditions that reduce soot emissions tend to increase NO_x , making it difficult to reduce both pollutants at the same time. Judicious swirl-injection of air downstream of ESC can drastically reduce soot emissions through oxidation. However, this swirl-injection strategy leads to higher temperatures that promote NO. Early injection of air results in the lowest soot emissions, but the highest NO, nearly triple that produced when air is injected far downstream of the burner. Conversely, late injection of air does not reduce soot emissions although NO remained low. Here, a quantitative correlation is found between injection location, temperature, soot and NO. Therefore, the combustion conditions which allowed for a balanced trade-off between NO and soot emissions was found and on par with or lower than the lowest NO_x emissions per unit mass of fuel from in-service aircraft engines.

Enclosed spray combustion of jet fuel provides a high-throughput method for producing soot with comparable morphology and composition to that from aircraft at high thrust for the first time. The understanding of soot formation and growth during ESC of jet fuel can help to improve modeling and design of aircraft engines through an improved fundamental understanding of the processes involved. Furthermore, quantifying the trade-off between soot and NO emissions is essential for developing engines which minimize both pollutants. In the future, ESC could be used for calibrating regulatory instrumentation, testing novel jet fuels or production of sufficiently large quantities for further research on the biological effects of soot.

Zusammenfassung

Kohlenstoffhaltige Nanopartikel sind sowohl Schadstoffe (Russ) mit negativen Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt als auch wertvolle Nanomaterialien (Carbon Black). Das Verständnis der Prozesse, die zur Bildung solcher Partikel führen, ist daher für die Entwicklung von Verbrennungsmotoren und Reaktoren, die schädliche Emissionen minimieren und den wirtschaftlichen Gewinn steigern, von entscheidender Bedeutung. Die Luftfahrt ist ein wachsender Wirtschaftszweig und eine wichtige Russquelle. Russ aus der Luftfahrt hat im Vergleich zu anderen Russquellen (z. B. Dieselmotoren) in der Regel eine geringe Grösse, was aufgrund der höheren Toxizität kleiner Partikel zu grösseren Gesundheitsrisiken führen kann. Es gibt jedoch noch Fragen zu den biologischen Mechanismen, die mit den negativen gesundheitlichen Auswirkungen von Russ verbunden sind. Auch die Luftfahrt ist insofern einzigartig, als sie Russ in grossen Höhen ausstösst, wo die Partikel als Eiskondensationskerne wirken und Kondensstreifen bilden können. Diese Auswirkungen sind jedoch noch wenig bekannt, da Experimente mit echten Düsentriebwerken kostspielig und schwer zugänglich sind. Kostengünstige und durchsatzstarke Methoden für die Russforschung werden benötigt, um die Auswirkungen von Russ auf das Klima und die menschliche Gesundheit besser quantifizieren und verbesserte Triebwerke entwickeln zu können. Auf diese Weise können Kompromisse gefunden werden, die die Auswirkungen des Luftverkehrs auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt minimieren. In dieser Arbeit werden diese Herausforderungen durch einen Überblick über bestehende Technologien, die Entwicklung eines Labor-Russgenerators und die Anwendung dieses Russgenerators zum besseren Verständnis der Russ- und NO-Emissionen bei der Verbrennung von Flugzeugtreibstoff angegangen.

Kapitel 1 gibt einen Überblick über bestehende Strategien zur Verringerung der Russemissionen unter Berücksichtigung der Anforderungen der Industrie zur Begrenzung von Schadstoffen wie CO₂, Kohlenmonoxid (CO), unverbrannten Kohlenwasserstoffen (UHC) und Stickstoffoxiden (NO_x) sowie zur Einhaltung strenger Sicherheits- und Leistungsstandards. Computermodelle werden als Hilfsmittel bei der Konstruktion von Flugzeugtriebwerken eingesetzt. Die Modelle haben jedoch Schwierigkeiten, den experimentell beobachteten Durchmesser der Russmobilität d_m und den Volumenanteil f_v genau zu erfassen. Diese Diskrepanz könnte zum Teil darauf zurückzuführen sein, dass die Modelle die unregelmässige Morphologie des Russes zu stark vereinfachen und die Russbildungsprozesse derzeit nur unzureichend verstanden werden. Dennoch haben Flugzeuggrennkammern die Russemissionen

durch eine umfassende Oxidation mit dem Rich-Quench-Lean-Konzept (RQL) oder durch die Verhinderung der Russbildung mit einer fast vorgemischten, mageren Verbrennung wie in LPP-Brennkammern (Lean Premixed Prevaporized) reduziert. Die Verbrennung mit annähernder Vormischung verhindert die Bildung von Russ in brennstoffreichen Taschen, während die sehr magere Verbrennung die Temperaturen niedrig hält und so die Bildung von NO_x verhindert. Auch der Einsatz alternativer Kraftstoffe könnte die Russemissionen verringern. Nachhaltige Flugkraftstoffe (Sustainable Aviation Fuels, SAF) haben im Vergleich zu herkömmlichen Düsenkraftstoffen einen geringeren Gehalt an Aromaten, was die Russbildung insbesondere bei niedrigem Triebwerksschub verringert. Die Verwendung von SAF ist logistisch attraktiv, da es sich um einen Drop-in-Kraftstoff handelt, der keine neue Infrastruktur oder Triebwerke erfordert; allerdings ist das kurzfristige Angebot begrenzt. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, dass die Politik hohe SAF-Beimischungen fördert, die den Russausstoß verringern können, anstatt allen Flügen eine geringe Menge SAF beizumischen, die nur geringe oder gar keine Auswirkungen auf den Russausstoß hat.

Kapitel 2 beschreibt die Entwicklung eines kostengünstigen Laborbrenners zur Erzeugung von flugzeugähnlichem Russ aus echten Düsentreibstoffen mit hohem Durchsatz. Laborbrenner sind für die Erforschung von Russemissionen in einer im Vergleich zu einem echten Flugzeugtriebwerk kostengünstigeren und kontrollierteren Umgebung unerlässlich. Mit den vorhandenen kommerziellen Russgeneratoren kann jedoch kein Russ erzeugt werden, der dem von Flugzeugen bei hohem Schub erzeugt wird. Flugzeugruss mit hoher Schubkraft hat in der Regel ein Verhältnis von organischem Kohlenstoff zu Gesamtkohlenstoff (OC/TC) von $< 25\%$ und einen kleinen mittleren Mobilitätsdurchmesser (d_m) im Bereich von 11 bis 61 nm. Hier wird die geschlossene Sprühverbrennung (ESC) von Jet-A1-Kraftstoff verwendet, um Russ mit ähnlichen OC/TC-, d_m - und Primärpartikeldurchmessern (d_p) zu erzeugen, wie sie in Russ aus echten Flugzeugen beobachtet werden. Insbesondere waren die OC/TC-Verhältnisse durchweg $< 20\%$, während der mittlere d_m -Wert zwischen 15 und 150 nm lag, je nach dem verwendeten effektiven Äquivalenzverhältnis (EQR). Russpartikel am unteren Ende dieses Bereichs ($d_m < 50$ nm) können als "flugzeugähnlich" angesehen werden. Die spezifische Oberfläche (SSA) wurde zum ersten Mal für flugzeugähnliche Partikel ($160 - 239 \text{ m}^2/\text{g}$) mit überwiegend kleinen Poren (< 2 nm) quantifiziert. Die ESC bietet somit eine neue, laborgestützte Methode zur Nachbildung von Russ, der von Flugzeugen bei hohem Schub erzeugt wird.

In Kapitel 3 wird die Dynamik der Bildung und des Wachstums von Russ untersucht, der von dem in Kapitel 2 entwickelten ESC-Brenner bei verschiedenen EQR erzeugt wird.

Diese Charakterisierung und Modellierung der Russbildung und des Russwachstums bei der Sprühverbrennung von Düsentreibstoff kann dazu dienen, das Verständnis und die Modellierung von Russ aus Flugzeugtriebwerken zu verbessern. Die Flammentemperatur in der Mittellinie erreichte ihren Höhepunkt bei einer Höhe über dem Brenner (HAB) von 5 bis 10 cm und fiel dann kontinuierlich bis zum Ende des Gehäuses bei HAB = 63 cm. Die maximale Temperatur hing vom EQR ab, wobei ein niedriger EQR (näher an der Stöchiometrie) zu höheren Temperaturen führte als die reicheren Flammen. Innerhalb einer Flamme nahm der dm-Wert des Russes von HAB = 5 bis 63 cm kontinuierlich zu, während der d_p -Wert an allen Punkten entlang der Umhüllung annähernd konstant war. Die Modellierung mit diskreten Elementen (DEM) ergab, dass dieses Verhalten auf das Abflachen des Russoberflächenwachstums nach kurzen Verweilzeiten vor HAB = 5 cm zurückzuführen ist und dass dann die Agglomeration als primärer Mechanismus für das Partikelwachstum übernommen wurde. Bei einer niedrigen EQR = 1.46 pendelte sich der d_p bei etwa 14 nm ein. Bei höheren EQR (z. B. 1.88) wurde das Russoberflächenwachstum verstärkt, was zu grösseren d_p von bis zu 23 nm führte. Im gleichen Bereich sank das Raman-D/G-Verhältnis bei EQR = 1.46 bzw. 1.88 von 0.9 auf 0.8, während die Kristallitlänge von 1.24 auf 1.47 nm anstieg. Diese Korrelationen deuten darauf hin, dass ein hoher EQR grössere d_p mit mehr graphitischen, kristallinen Partikeln im Vergleich zu den kleineren, ungeordneteren Primärpartikeln bei niedrigem EQR erzeugt.

In Kapitel 4 wird der Zielkonflikt zwischen Russ und Stickoxid (NO) beim ESC von Düsenkraftstoff untersucht, da Verbrennungsbedingungen, die die Russemissionen verringern, die NO_x -Emissionen tendenziell erhöhen, so dass es schwierig ist, beide Schadstoffe gleichzeitig zu verringern. Eine gezielte Dralleinspritzung von Luft nach dem ESC kann die Russemissionen durch Oxidation drastisch reduzieren. Allerdings führt diese Dralleinblasstrategie zu höheren Temperaturen, die die NO-Emissionen fördern. Eine frühe Lufteinspritzung führt zu den geringsten Russemissionen, aber zu den höchsten NO-Werten, die fast dreimal so hoch sind wie bei einer Lufteinspritzung weit hinter dem Brenner. Umgekehrt führt eine späte Lufteinspritzung nicht zu einer Verringerung der Russemissionen, während die NO-Emissionen niedrig bleiben. Hier wird ein quantitativer Zusammenhang zwischen Einblasort, Temperatur, Russ und NO festgestellt. Es wurden also Verbrennungsbedingungen gefunden, die einen optimalen Kompromiss zwischen NO- und Russemissionen ermöglichen und den niedrigsten NO_x -Emissionen pro Masseneinheit Kraftstoff von in Betrieb befindlichen Flugzeugtriebwerken entsprechen oder darunter liegen.

Die Verbrennung von Düsentreibstoff in einem geschlossenen Sprühsystem bietet erstmals eine Methode zur Erzeugung von Russ mit vergleichbarer Morphologie und Zusammensetzung wie bei Flugzeugen mit hohem Schub. Das Verständnis der Russbildung und des Russwachstums bei der ESC-Verbrennung von Düsenkraftstoff kann dazu beitragen, die Modellierung und Auslegung von Flugzeugtriebwerken durch ein besseres Verständnis der beteiligten Prozesse zu verbessern. Darüber hinaus ist die Quantifizierung des Zielkonflikts zwischen Russ- und NO-Emissionen für die Entwicklung von Triebwerken, die beide Schadstoffe minimieren, von entscheidender Bedeutung. In Zukunft könnte die ESC zur Kalibrierung von Regulierungsinstrumenten, zur Prüfung neuartiger Düsenkraftstoffe oder zur Herstellung ausreichend grosser Mengen für die weitere Erforschung der biologischen Auswirkungen von Russ verwendet werden.