

Katharina Kohse-Höinghaus

## VERBRENNUNG MIT ZUKUNFT

Dieser Artikel soll einige aktuelle Beispiele aus der Forschung auf dem Gebiet der physikalischen Chemie der Verbrennung vorstellen. Vielleicht klingt dies fast wie ein Widerspruch: ist Verbrennungsforschung denn noch aktuell? Über die Auswirkungen von Verbrennungsprozessen wird derzeit intensiv diskutiert. Weitgehende Einigkeit herrscht über die großen Ziele, nämlich die dringende Notwendigkeit, die Emission klimaschädlicher Treibhausgase aus fossiler Verbrennung zu reduzieren sowie Mensch und Umwelt vor bei Verbrennungsprozessen emittierten Schadstoffen zu schützen. Auseinander gehen die Bewertungen und Lösungsvorschläge allerdings dabei, wie man diese Ziele erreicht, mit welchen Mitteln, in welchen Zeiträumen und welche Rolle Verbrennungsprozesse in Zukunft spielen können.

### VERBRENNUNG IM KONTEXT

Bevor nun konkrete Beispiele aus unseren Arbeiten und denen unserer Partner zu den chemischen Reaktionen bei der Verbrennung vorgestellt werden, ist es hilfreich, Verbrennungsprozesse im Kontext zu betrachten. Allgemeine Diskussionen über die Verbrennung zielen vorwiegend auf den Transportsektor und dabei besonders auf die Verbrennungsmotoren im Individualverkehr, denen elektrische Antriebe gegenübergestellt werden. Ebenso steht der Einsatz fossiler Brennstoffe, insbesondere von Stein- und Braunkohle, aber auch von Erdgas, für die Stromerzeugung im Fokus. In der Öffentlichkeit weniger präsent sind viele bei hohen Temperaturen ablaufende Prozesse, wie zum Beispiel die Herstellung von Glas, Porzellan, Keramik, Stahl, Beton, Klinkern und anderen Produkten, für die heute (noch) in großem Maßstab Verbrennungswärme genutzt wird. Besonders CO<sub>2</sub>-intensive Prozesse sind dabei die Stahl- und Zementherstellung.

Die eingesetzten fossilen Primärenergieträger – Kohle, Erdöl, Erdgas – haben derzeit einen dominanten Anteil von mehr als 80% am globalen Primärenergieverbrauch von nahezu 600 EJ (Exajoule, 10<sup>18</sup> J) [1, 2]. Etwa 42% entfielen 2017 dabei auf die OECD-Staaten (etwa 17% USA, 13% EU); bei den Nicht-OECD Ländern mit insgesamt 58% führte China mit 23% [1]. Generell wird ein steigender Primärenergiebedarf bis 2040 erwartet, mit besonders starkem Zuwachs in den Schwellenländern im asiatischen Raum [1, 2]. Trotz eines rapiden Anstiegs der Verfügbarkeit erneuerbarer Energien – hauptsächlich Wind- und

Solarenergie – bleibt ihr Anteil am Primärenergiemix immer noch vergleichsweise gering; in Deutschland betrug er etwa 13,8% (2019) [3] gegenüber einem fossilen Anteil von knapp 80%. Energiesektor, Industrie und Verkehr verbrauchen etwa drei Viertel der Primärenergie, der Rest entfällt auf Gewerbe, Handel und Dienstleistungen, Haushalt und nichtenergetische Nutzung wie für petrochemische Produkte [3]. Signifikant höher ist der erneuerbare Anteil in Deutschland am Bruttostromverbrauch mit 42,1% (2019) [4], während sich die erneuerbaren Anteile im Wärmesektor und insbesondere beim Transport weniger stark auswirken.

Die Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energie sowie die Steigerung der Energieeffizienz sind erklärte Ziele im Rahmen der Nachhaltigkeitsstrategie der Bundesregierung [5, 6], der Nationalen Wasserstoffstrategie [7] sowie dem European Green Deal [8] und der EU Energy System Integration Strategy [9]. So gehört zu den in der Nachhaltigkeitsstrategie [6] dargestellten Zielen für die Bundesrepublik Deutschland die Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energien im Strommix bis 2030 auf 65%. Der Primärenergieverbrauch soll bis 2050 auf 50% gegenüber 2008 abgesenkt werden [6]; erreicht wurden 2019 gemäß der jährlichen Aktualisierung der durch das Statistische Bundesamt bereitgestellten Nachhaltigkeitsindikatoren 89% [10]. Bei den Maßnahmen für den Klimaschutz sieht die Nachhaltigkeitsstrategie [6] eine Absenkung der Treibhausgasemissionen gegenüber dem Basisjahr 1990 um 40% bis 2020, 55% bis 2030, 70% bis 2040 und 80-95% bis 2050 vor. Für das letzte Berichtsjahr 2018 zeigt das Umweltbundesamt einen entsprechenden Rückgang der Kohlendioxidemissionen, die größtenteils auf stationäre und mobile Verbrennung zurückgehen, um 28%, und der gesamten Treibhausgasemissionen um 31,4% [11]. Verfolgt man die bisherige Entwicklung seit 1990, so wird sehr deutlich, dass verschärfte Anstrengungen zur Erreichung dieser Ziele erforderlich sind.

Die EU Energy System Integration Strategy [9] beschreibt drei Vorteile eines integrierten, sektorenübergreifenden statt eines bisher vorwiegend säulenartig linear organisierten Energiesystems: höhere Effizienz durch Orientierung auf Kreisläufe, umweltfreundlichere Stromversorgung für die direkte Elektrifizierung in Industrie, Gebäudeheizung und Verkehr und saubere Brennstoffe für nicht leicht elektrifizierbare Prozesse. Von den in [9] aufgeführten Maßnahmen ist im Kontext der Verbrennung neben Effizienzsteigerungen besonders die Bereitstellung zukünftiger kohlenstoffhaltiger und kohlenstofffreier Brennstoffe interessant. Erstere können Biomasse und Biokraftstoffe sowie synthetische Brennstoffe umfassen, zu letzteren zählen neben Wasserstoff möglicherweise auch Ammoniak oder langfristig auch Metalle [12]. Um den Einsatz fossiler Energieträger zu verringern, ist die Umstellung großtech-

Prof. Dr. Katharina Kohse-Höinghaus  
Physikalische Chemie I, Universität Bielefeld  
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld  
E-Mail: kkh@uni-bielefeld.de  
DOI: 10.26125/Os8k-4595

nischer Prozesse wie Zementherstellung und Stahlerzeugung ebenfalls von großer Bedeutung, wobei die Abscheidung und Nutzung von CO<sub>2</sub> oder der Einsatz von Wasserstoff zu einer Absenkung der klimaschädlichen Emissionen beitragen können.

Die angestrebten Transformationen treffen auf etliche Herausforderungen, von denen nur einige technische hier genannt werden sollen. Hierzu zählen zum Beispiel die Größenordnung der benötigten erneuerbaren Energie sowie die zeitlich-räumlichen Fluktuationen, denen ihre Bereitstellung unterworfen ist, und die damit erforderlich werdende großskalige Speicherung. Ebenso müssen veränderte Anforderungen an (Strom- und stoffliche) Netze, die Dimension der diversen erforderlichen Infrastrukturen sowie deren internationale Kompatibilität berücksichtigt werden. Es wird zudem davon ausgegangen, dass die in Deutschland benötigte erneuerbare Energie nicht ausschließlich im Lande selbst gewonnen werden kann [7, 12], und somit langfristige internationale Kooperationen eingegangen werden müssen. Gegenüber den fossilen Brennstoffen eröffnet grüner, also erneuerbar erzeugter, Wasserstoff als Energieträger und chemisches Speichermedium vielfältige Optionen. Er kann sowohl direkt in Brennstoffzellen genutzt werden als auch für die stoffliche Speicherung bei verfügbarem erneuerbar erzeugtem Strom dienen sowie für anschließende chemische Umwandlungsprozesse herangezogen werden. Dazu zählen zum Beispiel die Synthese von Ammoniak oder – unter Einbeziehung von verfügbarem und gegebenenfalls aus industriellen Prozessen oder der Atmosphäre abgetrenntem CO<sub>2</sub> – von Kraftstoffen und weiteren Produkten [7, 12]. Eine Sektorenkopplung, wie in [9] angestrebt, ist somit erzielbar, mit der Perspektive von Effizienzsteigerungen und einer deutlichen Absenkung der Treibhausgasemissionen. Allerdings ist eine solche Strategie wegen der Mächtigkeit der erforderlichen Veränderungen und Investitionen [7] erst mittel- bis langfristig wirksam, und für den kurz- bis mittelfristigen Einsatz werden in einem kürzlich veröffentlichten Positionspapier zur Energiewende daher auch weitere chemische Energieträger und Speichermedien diskutiert, wie zum Beispiel Methan [12]. Dabei wäre ein kontinuierlicher Ersatz von fossilem Erdgas durch synthetisches Methan oder Wasserstoff-angereichertes Methan unter Nutzung bestehender Infrastrukturen möglich [12], zumal Deutschland über ein sehr gut etabliertes Erdgasnetz und entsprechende Gasspeicher verfügt [7]. Für den Transportsektor kommen hingegen kurzfristig praktisch nur sogenannte „drop-in“-Kraftstoffe in Betracht, also solche, die den geltenden Normen voll entsprechen und damit ohne weiteres in bestehender Infrastruktur verwendet werden können.

Abbildung 1 fasst diesen Kontext noch einmal grafisch zusammen. Um trotz prognostiziert steigendem Primärenergieverbrauch die Klimaziele zu erreichen sowie Umwelt und Ressourcen zu schonen, verlangt der Transformationsprozess nach Pfaden, die auf verringerte, möglichst sogar negative Emissionen zielen. Einige der globalen Nachhaltigkeitsziele (SDGs: Sustainable Development Goals), die im Kontext mit der Energiewende betrachtet werden können, sind hier als Piktogramme eingefügt, so nicht nur SDG13 (Handeln für den Klimaschutz) und SDG7 (Bezahlbare und saubere Energie), sondern auch SDG9 (Industrie, Innovation und Infrastruktur) sowie SDG11 (Nachhaltige Städte und Gemeinden) [5, 6]. Bei hohen Anteilen

fluktuierender, regenerativer Energie sind chemische Speichermedien unerlässlich, um große Energiemengen über lange Zeiträume zu speichern, wofür neben Wasserstoff und Methan zum Beispiel auch Ammoniak in Frage kommt [12, 13]. Solche chemischen Speicher sind auch als Brennstoffe geeignet, und thermochemische Umwandlungsprozesse für energetische und stoffliche Nutzung spielen daher eine große Rolle.

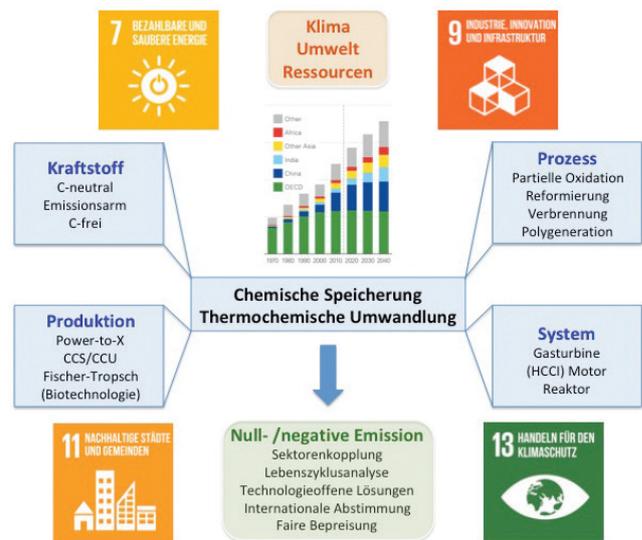


Abb. 1: Kontexte heutiger Verbrennungsforschung; Erläuterungen im Text (zum Primärenergieverbrauch s. [1], zu den Nachhaltigkeitszielen s. [5, 6]).

Das Zusammenspiel zwischen Kraftstoff und der entsprechenden Produktion sowie den Prozessen der Umwandlung und dafür einsetzbaren Systemen ist in Abb. 1 exemplarisch aufgezeigt. So sollten Kraftstoffe für die verschiedenen Anwendungen nicht nur eine kohlenstoffneutrale Bilanz aufweisen oder gegebenenfalls kohlenstofffrei sein, sondern sie sollten auch zu niedrigeren lokalen Schadstoffemissionen beitragen. Neben biotechnologischen Umwandlungsprozessen kommen zur Kraftstoffherstellung Verfahren wie Fischer-Tropsch Synthese oder allgemein Power-to-X Technologien [14] in Frage, bei denen gasförmige oder flüssige Kraftstoffe mit regenerativ erzeugtem Strom je nach Anwendungssektor bereitgestellt werden können. Wenn kohlenstoffhaltige Kraftstoffe erzeugt werden, ist es sinnvoll, ohnehin anfallendes CO<sub>2</sub> wie zum Beispiel aus industriellen Punktquellen dafür zu verwenden. Hierfür können Verfahren der CO<sub>2</sub>-Abtrennung und -Nutzung (CCS/CCU: carbon capture and storage/utilization) eingesetzt werden. Typische Systeme für die thermochemische Umwandlung sind Reaktoren, Motoren und Gasturbinen, wobei sich wegen ihrer kompetitiv niedrigen Schadstoffemissionen solche Motorkonzepte wie die homogene Kompressionszündung (HCCI: homogeneous charge compression ignition) [15, 16] als vorteilhaft erweisen können. In den genannten Systemen bieten Prozesse wie partielle Oxidation [17, 18], Reformierung [19], Verbrennung oder auch Polygeneration [20, 21] geeignete Umwandlungswege, die chemische Speicherung sowie energetische und stoffliche Produktion verknüpfen können.

Aktive Forschung auch in Deutschland legt die Grundlagen für solche technischen Anwendungen. Allein durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert finden sich im Kon-

text thermochemischer Umwandlungen bei der Stichwortsuche nach dem Begriff Verbrennung mehrere aktive Forschungsvorhaben [22]. Die Themen reichen von den Kraftstoffen der Zukunft (EXC 2186) über Wirkungssteigerungen in Gasturbinen (SFB 1029), turbulente chemisch reaktive Mehrphasenströmungen in Wandnähe (TRR 150), zyklische Schwankungen in hochoptimierten Ottomotoren (FOR 2687) und optimierungsbasierte Multiskalenregelung motorischer Niedertemperaturverbrennung (FOR 2401) bis hin zur Oxyfuel-Verbrennung fester Kraftstoffe (TRR 129). Grundlagenprojekte zu anderen Anwendungen der Verbrennung beschäftigen sich zudem mit der Nanopartikelsynthese in Flammen, mit der Materialien – auch für die energetische Nutzung – synthetisiert werden können (SPP 1980, FOR 2284). Selbstverständlich kann hier kein umfassender Überblick über die aktuelle internationale Förderlandschaft im Bereich Kraftstoffe und thermische Umwandlungsprozesse gegeben werden; als ein größerer Verbund zur Optimierung von Brennstoff und Motor sei beispielhaft die Co-Optima Initiative in den USA erwähnt [23], die zu dieser Thematik Forschungsgruppen in neun National Laboratories verknüpft. Verbrennungsforschung ist also ein aktuelles Thema im Kontext der Energiewende und des Übergangs zu nicht fossil basierten Prozessen und Brennstoffen.

### AUSGEWÄHLTE BEISPIELE AUS DER VERBRENNUNGS-CHEMISCHEN FORSCHUNG

Im Folgenden sollen nun kurz einige Aspekte aus der Verbrennungschemie anhand eigener Beispiele aufgezeigt werden. Dabei werden zunächst Grundlagenuntersuchungen zum Einsatz von Wasser bei der HCCI-Verbrennung vorgestellt, gefolgt von Analysen der Gasphase, die für die Abgasnachbehandlung von Gasmotoren relevant ist. Das dritte Beispiel erläutert am Beispiel von 2-Pentanon, einem möglichen Biobrennstoff, spezielle für die Aufklärung und Validierung von Reaktionsmechanismen eingesetzte experimentelle Methoden. Zum Abschluss werden Untersuchungen zur Interaktion von Ethern als möglicher synthetischer Brennstoffe mit Stickstoffoxiden präsentiert. Im vorliegenden Artikel können dabei jeweils nur einige wichtige Aspekte beleuchtet werden; für weitere Details wird auf die Originalliteratur verwiesen.

#### Beispiel 1: Wassereinspritzung zur Regelung bei Niedertemperatur-Brennverfahren

Die bereits erwähnten, mit homogener Kompressionszündung (HCCI) arbeitenden motorischen Niedertemperatur-Brennverfahren bieten gegenüber konventionellen Antriebskonzepten den Vorteil hoher Effizienz, also eines geringeren  $\text{CO}_2$ -Ausstoßes, bei gleichzeitiger Reduktion von Schadstoffemissionen wie von Ruß und Stickstoffoxiden ( $\text{NO}_x$ ). Im Prinzip werden durch ein homogenisiertes Kraftstoff-Luft-Gemisch sehr brennstoffreiche Zonen im Motor vermieden, in denen Wachstumsreaktionen zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) und zu Rußpartikeln stattfinden können. Zudem können hohe Abgasrückführungsraten die Verbrennungstemperatur absenken und so die sehr stark temperaturabhängige Bildung von  $\text{NO}$  verringern. Allerdings beeinflussen chemische

Faktoren wie die Zündwilligkeit des Kraftstoffes und die Verweilzeiten im Motor den Verbrennungsablauf. Um unerwünschte Ereignisse wie Klopfen und Zündaussetzer zu vermeiden, ist eine Regelung des Verbrennungsprozesses erforderlich, die einen reibungslosen Betrieb über einen weiten Lastbereich gewährleisten kann. Hierfür bietet sich die Einspritzung von Wasser an, die einen direkten Eingriff in das Verbrennungsgeschehen als Basis für einen Regelungsprozess gestattet [24].

In einer gemeinsamen Untersuchung mit Partnern an der RWTH Aachen haben wir die Grundlagen des Prozesses mit und ohne Wassereinjection untersucht [25]. Abbildung 2 zeigt die wesentlichen Emissionen eines Einzylinder-Forschungsmotors in Aachen als Funktion des indizierten Mitteldrucks (IMEP: indicated mean effective pressure), es erfolgte hierbei keine Abgasnachbehandlung. Aufgetragen sind die Anteile von  $\text{CO}_2$  sowie von  $\text{CO}$ , Restkohlenwasserstoffen (HC) und  $\text{NO}_x$  für den konventionellen Betrieb (SI: spark ignition) und im HCCI-Modus mit und ohne Wassereinjection. Es wurde ein regulärer Ottokraftstoff mit einer Oktanzahl (ROZ: Research Oktanzahl) von 98 verwendet. Deutlich ist gegenüber der Referenz des konventionellen Betriebs (Kreise) die starke Abnahme der Emissionen im HCCI-Betrieb zu erkennen, wobei insbesondere die logarithmische Skala für die  $\text{NO}_x$ -Emissionen zu beachten ist. Der  $\text{CO}_2$ -Anteil im Abgas sinkt um bis zu 40%, die  $\text{NO}_x$ -Emission sogar um mehrere Größenordnungen, was die Attraktivität des Niedertemperatur-Brennverfahrens unterstreicht. Allerdings zeigen die Messungen ohne Wassereinjection (offene Quadrate), dass diese Vorteile nur in einem geringen Lastbereich (IMEP ca. 6-8 bar) zu erzielen

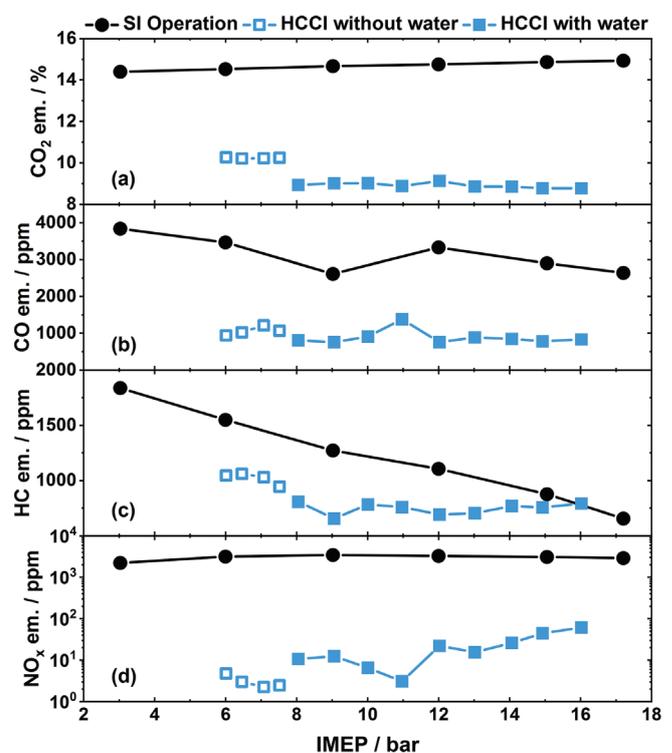


Abb. 2: Emissionen als Funktion des indizierten Mitteldrucks (IMEP) im konventionellen SI-Betrieb (Kreise) und im HCCI-Modus eines Einzylinder-Forschungsmotors mit (ausgefüllte Quadrate) und ohne (offene Quadrate) Wassereinjection. Es wurde ROZ98-Kraftstoff bei einer Motordrehzahl von  $1500 \text{ min}^{-1}$  und einem Kompressionsverhältnis von 13.5 verwendet. Der Einspritzdruck für den Kraftstoff betrug 200 bar, für Wasser 50 bis 200 bar. Aus [25] mit Genehmigung von Elsevier/The Combustion Institute.

sind. Die Einspritzung von Wasser kann den Lastbereich für den stabilen HCCI-Betrieb deutlich erweitern (IMEP bis ca. 18 bar), wobei immer noch deutliche Emissionsminderungen gegenüber dem konventionellen SI-Betrieb erreicht werden. Lediglich für die Restkohlenwasserstoffe nähern sich die Werte für den HCCI- und den SI-Betrieb bei 18 bar aneinander an.

Um die Wirkung der Wasserinjektion besser zu verstehen, wurden außer dem Versuchsmotor mehrere Reaktoren (in Bielefeld und Berkeley) und ein Flammenexperiment (in Bielefeld) mit Isooktan als Brennstoff herangezogen und mit variiertem Wasserzusatz die Bildung von Reaktionsprodukten und Intermediaten untersucht [25]. In den Reaktor- und Flammenexperimenten wurden für die Analyse verschiedene Varianten der *in-situ* Massenspektrometrie eingesetzt, am Motorprüfstand wurde die Abgaszusammensetzung mittels FTIR und einem auf C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe kalibrierten FID-Sensor ermittelt. Einige Ergebnisse aus den Flammenexperimenten zeigt Abb. 3.

Die Temperaturprofile (Abb. 3a) lassen bei Zugabe von Wasser eine Erniedrigung um bis zu 110 K erkennen. Auf die maximalen Molenbrüche ausgewählter, bei der Verbrennung gebildeter Intermediate (Abb. 3b) hat die Wasserzugabe allerdings praktisch keinen Einfluss. Dies zeigen auch Simulationen mit zwei aktuellen chemisch-kinetischen Modellen [26, 27]. Auch wenn deren quantitative Ergebnisse sich bei den größeren Spezies (auch wegen deren geringerer Molenbrüche) unterscheiden, werden die Trends durch die Modelle korrekt wiedergegeben. Dies trifft auch auf die beiden Reaktorexperimente zu, bei denen durch eine vorgewählte Temperatur nur kinetische Einflüsse zum Tragen kommen können [25]. Interessant ist zudem die chemische Zusammensetzung der aus Abb. 2 ersichtlichen, zunehmenden HC-Anteile im HCCI-Betrieb mit Wassereinspritzung. Trotz unterschiedlicher Reaktionsbedingungen wurde in allen Versuchsträgern ein qualitativ sehr ähnlicher Speziespool nachgewiesen [25]; die mögliche Übertragbarkeit der im Labor beobachteten Trends auf die höheren Drücke im Motor wurde zudem mit beiden Modellen [26, 27] überprüft. Die

vornehmlich thermische Wirkung der Wassereinspritzung, die durch die Kombination der Laborexperimente mit chemisch-kinetischen Simulationen demonstriert wurde, befindet sich in Übereinstimmung mit der am Motorprüfstand beobachteten Verschiebung des Verbrennungsschwerpunkts und Verzögerung der Brenndauer. Mittels erfolgreicher zyklusspezifischer geregelter Wassereinspritzung können somit bei steigender Last unkontrolliert starke Zündereignisse verhindert werden [25].

**Beispiel 2: Gasphasenreaktionen im Abgas von Gasmotoren**

Während die Elektrifizierung des Verkehrs vornehmlich für den Pkw-Bereich diskutiert wird, sind beim Transport von Gütern über weite Strecken, wie beim Schwerlastverkehr oder im maritimen Bereich, andere Randbedingungen zu berücksichtigen. Gasmotoren, die bisher vorwiegend stationär eingesetzt werden, können hier gerade im mageren Bereich dank ihrer geringeren CO<sub>2</sub>- und Rußemissionen eine Alternative zu bisherigen Antrieben bieten. Hierfür werden Erdgas, regenerativ erzeugtes Methan inklusive Biomethan sowie Gemische mit Wasserstoff als Brennstoffe diskutiert. Das Abgas solcher Gasmotoren enthält allerdings NO<sub>x</sub> und gegebenenfalls Anteile nicht umgesetzten Methans, das selbst ein potentes Treibhausgas ist. Der Abgasnachbehandlung kommt damit eine hohe Bedeutung zu. Hierfür ist die selektive katalytische Reduktion (SCR: selective catalytic reduction) mit Ammoniak (aus wässriger Harnstofflösung) etabliert. Jedoch werden gerade für die Umsetzung von Methan hohe Temperaturen benötigt, und es kann so im Abgas noch zu Gasphasenreaktionen zwischen einzelnen Komponenten kommen [28, 29]. In Kooperation mit der Gruppe von Olaf Deutschmann am KIT haben wir daher die Reaktivität solcher für die Abgasnachbehandlung relevanten Mehrkomponentengemische des Systems aus NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> im interessierenden Temperatur- und Konzentrationsbereich untersucht; hierzu wurde ein Strömungsreaktor eingesetzt [30]. Einige Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt. Für zwei Gasgemischungen, GM2 und GM3, sind die massenspektrometrisch

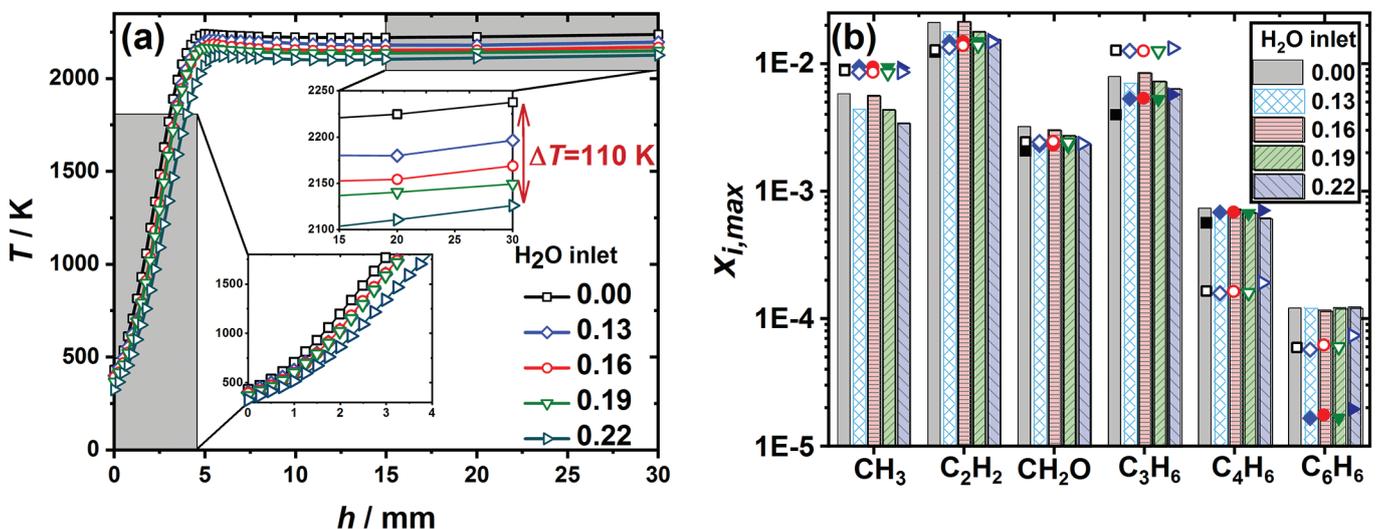


Abb. 3: (a) Temperaturverläufe und (b) maximale Molenbrüche ausgewählter Intermediate als Funktion der Höhe *h* über dem Brenner in laminaren vorge-mischten Isooktanflammen bei variiertem Wasserzugabe (angegeben als Molenbruch am Einlass). Balken: Experimente, Symbole: Simulationen mit chemisch-kinetischen Modellen (offene Symbole: Modell von Cai et al. [26], geschlossene Symbole: Modell von Atef et al. [27].) Adaptiert aus [25] mit Genehmigung von Elsevier/The Combustion Institute.

detektierten Molenbrüche von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  als Funktion der Temperatur aufgetragen. GM2 besteht aus 93,9% Ar, 6%  $\text{O}_2$  sowie 1000 ppm  $\text{NH}_3$  und 1000 ppm  $\text{NO}_x$  im Verhältnis  $\text{NO}:\text{NO}_2$  von 4:1; bei GM3 wurde ein kleiner Teil des Argons durch 3000 ppm  $\text{CH}_4$  ersetzt. Beide stark verdünnte Mischungen enthalten somit für die Abgaszusammensetzung repräsentative Anteile von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{O}_2$  und unterscheiden sich nur durch die Präsenz von Methan. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit chemisch-kinetischen Reaktionsmodellen von Konnov [31], Glarborg [32] und dem sogenannten CRECK-Mechanismus der Gruppe um Ranzi und Faravelli [33–35] verglichen.

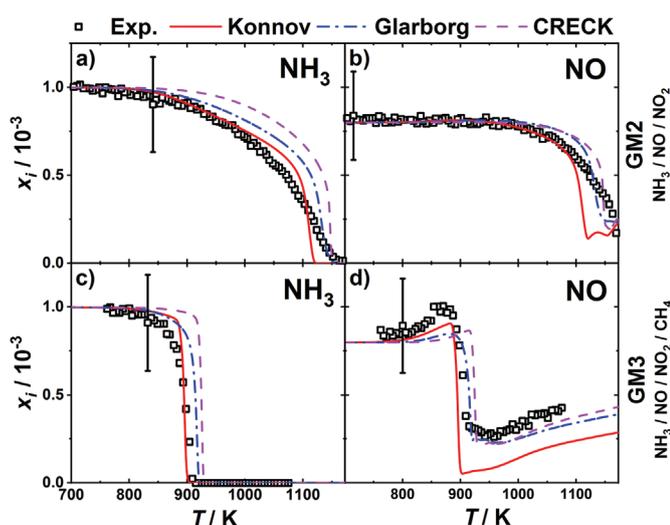


Abb. 4: Molenbrüche von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$  für einige der in [30] spezifizierten Gemischungen (GM) als Funktion der Temperatur. Symbole: experimentelle Ergebnisse, Linien: Simulationen mit den Modellen von Konnov [31], Glarborg [32], und dem CRECK-Modell [33–35]. Zur besseren Übersicht ist der experimentelle Fehler von 30% nur bei einer Temperatur eingezeichnet. Adaptiert aus [30], publiziert unter Creative Commons Attribution Non-Commercial License CC BY-NC 4.0.

Der Vergleich zwischen den beiden Mischungen ohne und mit Methan ergibt drastische Unterschiede im Temperaturverlauf [30]. Die Konversion von  $\text{NO}_x$  zu  $\text{N}_2$  als Hauptprodukt erfolgt oberhalb etwa 1000 K;  $\text{NH}_3$  reagiert bereits bei etwas niedrigeren Temperaturen zu Zwischenprodukten wie dem für die  $\text{NO}$ -Umsetzung entscheidenden  $\text{NH}_2$ -Radikal. Bei Anwesenheit von  $\text{CH}_4$  im Abgas verschiebt sich die  $\text{NO}$ -Konversion um ca. 300 K deutlich zu niedrigeren Temperaturen; ähnliche Effekte wurden auch bei Zusatz von Ethen beobachtet [30]. Geringe Anteile von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen können somit einen positiven Effekt auf die Entfernung von  $\text{NO}_x$  aus dem Abgas von Gasmotoren haben.

Die Simulationen mit den drei etablierten und unter etlichen Bedingungen zuvor validierten Reaktionsmodellen geben die experimentellen Trends relativ gut wieder; allerdings fallen in Abb. 4 Unterschiede nicht nur zum Experiment, sondern auch zwischen den Modellen auf. Der Mechanismus von Konnov [31] wurde für die Bildung von  $\text{NO}_x$  in Flammen von  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  und kleineren Kohlenwasserstoffen erstellt, während der von Glarborg [32] den Fokus auf Interaktionen von  $\text{C}_1$ - $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffen mit einer Reihe von Stickstoffverbindungen legt. Der umfangreichere CRECK-Mechanismus [33–35] beschreibt die Pyrolyse, Oxidation und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen

und oxygenierten Brennstoffen im Bereich  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{16}$  in Anwesenheit von  $\text{NO}_x$ . Anhand einer einzelnen Serie von Experimenten wie in [30] kann nicht über die bessere Passung eines der drei systematisch abgeleiteten Mechanismen entschieden werden. Dennoch kann mittels Reaktionsfluss- und Sensitivitätsanalysen geprüft werden, warum die Vorhersagen der Modelle unterschiedlich ausfallen. Wesentliche Ergebnisse aus [30] zeigen die Bedeutung der Kettenverzweigung über die Reaktion von  $\text{NO}$  mit  $\text{NH}_2$ , den Einfluss von  $\text{NO}_2$  mit Reaktionen zu  $\text{H}_2\text{NO}$ ,  $\text{HNO}$  sowie zu  $\text{N}_2\text{O}$ , und in Gegenwart von Methan die Bedeutung des  $\text{CH}_3$ -Radikals, über dessen Reaktion mit  $\text{NO}_2$  weitere Reaktionswege über  $\text{CH}_3\text{O}_2$  und  $\text{CH}_3\text{O}$  erschlossen werden. Unterschiedliche Annahmen über Temperaturabhängigkeiten der Schlüsselreaktionen in diesen in Konkurrenz ablaufenden Reaktionssequenzen können zu den beobachteten Unterschieden in den Simulationen beitragen [30]. Die präzise Vorhersage des Verhältnisses von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NO}$  für den gesamten Temperatur- und Konzentrationsbereich ist jedoch von herausragender Bedeutung, damit es weder zu Methanschluß noch zu erhöhten  $\text{NO}_x$ -Emissionen kommt.

### Beispiel 3: Isomerelektive Analyse von Intermediaten in Flammen von Biobrennstoffen

Die bisherigen Beispiele haben die Bedeutung der quantitativen Konzentrationsbestimmung von Reaktionsprodukten und Intermediaten in den beschriebenen reagierenden Gemischen betont, jedoch sind Nachweistechiken bisher nur kurz erwähnt worden. Wegen ihrer Universalität stützen sich unsere Analysen neben speziellen (laser-)optischen Techniken auf die Molekularstrahl-Massenspektrometrie (MBMS: molecular beam mass spectrometry). Dem reagierenden Gemisch wird dabei durch eine Quarzdüse kontinuierlich eine Probe entnommen, die über mehrere Pumpstufen in ein Time-of-flight Massenspektrometer mit Reflektron überführt wird. Dabei werden durch die Expansion weitere Reaktionen weitestgehend unterbunden. Da prinzipiell alle vorhandenen Spezies nachgewiesen werden können, muss auch für zuvor nicht untersuchte alternative Brennstoffe vor dem Experiment keine Detailkenntnis über zu erwartende Intermediate vorliegen. In Flammen und Reaktoren werden typisch mehrere Dutzend Spezies nachgewiesen, deren quantitative Konzentrations-Zeit- oder Konzentrations-Temperatur-Verläufe dann unter den zu untersuchenden Randbedingungen bestimmt werden können, sofern eine direkte Kalibrierung möglich ist oder Querschnitte für die Ionisation bekannt sind [36–38]. Im Labor verwenden wir dazu Elektronenstoßionisation (EI), können dabei jedoch keine Isomere unterscheiden. Durchbrüche in der strukturselektiven *in-situ* Analyse sehr komplexer Reaktionssysteme in Reaktoren und Flammen gelangen durch Photoionisation (PI) an Synchrotrons durch den Einsatz durchstimmbarer Vakuum-UV-Strahlung [39] sowie durch PEPICO-Spektroskopie (PEPICO: photoelectron photoion coincidence) [40, 41]. Die isomerelektive Detektion ist gerade für die Untersuchung der Verbrennungsschemie von Biobrennstoffen wichtig, da zumeist durch die Anwesenheit zusätzlicher Elemente wie Sauerstoff im Brennstoffmolekül eine höhere Strukturvielfalt auch bei den Intermediaten zu erwarten ist. Verschiedene Substanzklassen wie Alkohole, Ester, Ether oder auch Furanderivate, die sich aus zellulosischer Biomasse ge-

winnen lassen, kommen als Brennstoffe oder Kraftstoffzusätze mit unterschiedlichen Eigenschaften in Frage, wobei durch die geeignete Kombination mit dem jeweiligen Verbrennungsprozess eine Optimierung bezüglich Leistung, Effizienz und Schadstoffemission erfolgen kann [42, 43].

Im Kontext der im Aachener Exzellenzcluster „The Fuel Science Center“ diskutierten Brennstoffe haben wir mit der Gruppe von Karl-Alexander Heufer Flammen von 2-Pentanon als einem möglichen Biobrennstoff untersucht [44], da kleine Ketone wie Aceton und 2-Butanon günstige Eigenschaften bezüglich der Emissionen von Ruß,  $\text{NO}_x$  und HC aufgezeigt hatten [45]. Eine größere Kettenlänge ist wegen des Energiegehalts von Vorteil, wobei das symmetrische 3-Pentanon mit zwei Ethyl-Seitenketten und 2-Pentanon mit einer Methyl- und einer Propylfunktion unterschiedliche Zündeigenschaften zeigten [46]. Um die Re-

aktionskinetik des 2-Pentanon, dessen  $\text{C}_3$ -Seitenkette die Bildung von Benzol und PAKs beeinflussen könnte, detailliert zu beschreiben und Reaktionsmechanismen zur Vorhersage des Verbrennungsverhaltens zu entwickeln, wurde die chemische Zusammensetzung in der Flamme als Funktion des Reaktionsfortschritts analysiert. Dabei standen insbesondere reaktive Intermediate im Fokus. Zusammen mit Nils Hansen, Sandia National Laboratories, USA, wurde die PI-MBMS-Technik an der Advanced Light Source in Berkeley hierfür eingesetzt. Einige Ergebnisse sind beispielhaft in Abb. 5 gezeigt, die eine isomerelektive Analyse der detektierten Intermediate mit der Summenformel  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$  verdeutlicht [44].

Die Analyse zeigt zwei verschiedene Intermediate der Formel  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ , nämlich das toxische Methylvinylketon (MVK) sowie Ethylketen (EK), das in etwa zwei Größenordnungen geringerer Konzentration vorliegt (Abb. 5a). Die Separation der beiden Isomere erfolgt anhand ihrer unterschiedlichen Ionisationsenergien durch die Aufnahme von Spektren der Photoionisationseffizienz (PIE), da beim Durchstimmen der VUV-Strahlung durch eine Änderung der Steigung zunächst nur das Isomer mit der niedrigeren Ionisationsenergie, hier also EK bei 8.8 eV, nachgewiesen wird. Die zweite Änderung der Steigung erfolgt dann bei Auftreten von MVK nahe 9.6 eV. Eine quantitative Auswertung ist mittels der Photoionisationsquerschnitte möglich. Der Wert für MVK ist bekannt [48], während der für EK aus Photoelektronenspektren [47] auf Keten [48] normiert wurde und so zwar mit einer höheren Unsicherheit behaftet ist; wegen der deutlich geringeren EK-Konzentration fällt dies jedoch nicht ins Gewicht. Solche detaillierten Analysen sind nicht nur für die Weiterentwicklung von Reaktionsmodellen interessant [49], sondern sie liefern auch Anhaltspunkte für eventuell zu erwartende schädliche Emissionen bei der Verbrennung neu diskutierter (Bio-)Brennstoffe.

#### Beispiel 4: Wechselwirkung aussichtsreicher synthetischer Brennstoffe mit $\text{NO}$

Die Vorteile der Niedertemperaturverbrennung und des effizienten und schadstoffarmen HCCI-Verfahrens wurden bereits erwähnt. Durch die zur Erniedrigung der Temperatur verwendete Abgasrezirkulation werden dabei thermisch und chemisch aktive Spezies eingebracht, die das Reaktionsverhalten beeinflussen können [50]. Wechselwirkungen mit dem chemisch aktiven  $\text{NO}_x$ , wie sie oben für Kohlenwasserstoffe wie Methan im Zusammenhang mit Gasmotoren beschrieben wurden, sind auch für Biokraftstoffe und für zukünftige synthetische Kraftstoffe von Bedeutung. Als aussichtsreiche Kandidaten für synthetische Kraftstoffe und Additive werden Oxymethylenether ( $\text{OME}_n$ ) mit der Struktur  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  diskutiert [51, 52], da sie nachhaltig produziert werden können und wegen der Abwesenheit von C-C-Bindungen praktisch rußfrei verbrennen. Allerdings sind Informationen über die detaillierten Verbrennungsreaktionen dieser Substanzklasse noch nicht ausreichend verfügbar. Erst kürzlich wurde ein erstes Reaktionsmodell publiziert [53], das die Oxidation der beiden kleinsten Vertreter der OME-Familie, Dimethylether (DME,  $\text{OME}_0$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) und Dimethoxymethan (DMM,  $\text{OME}_1$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ) mit und ohne Zugabe von  $\text{NO}$  beschreibt. Mangels experimenteller

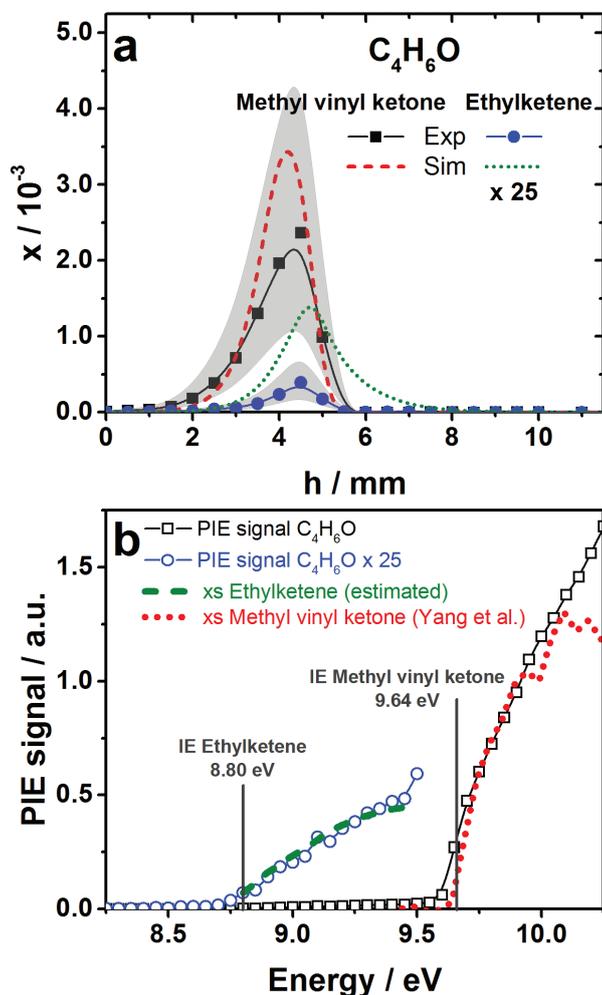
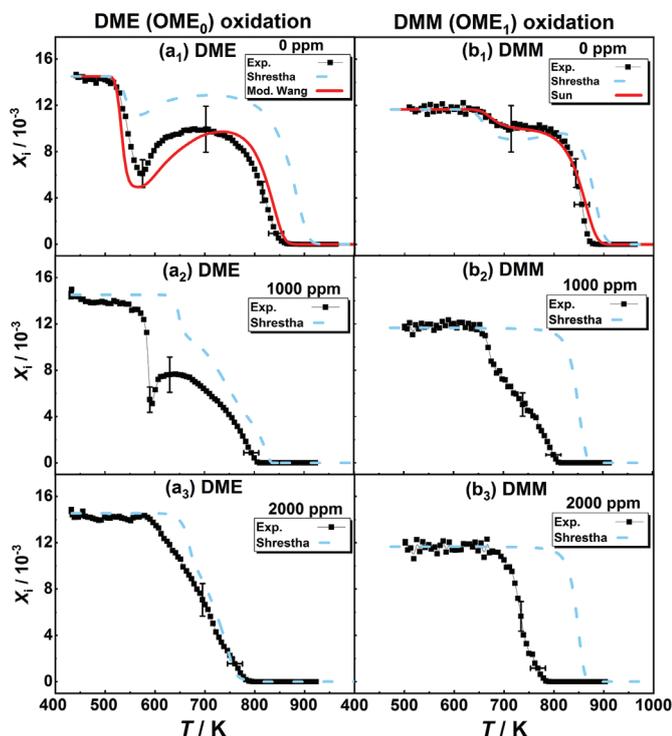


Abb. 5: a) Molenbrüche der nachgewiesenen  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$  Isomere als Funktion der Höhe über dem Brenner. Symbole (mittels Spline-Funktionen durch Linien verbunden) repräsentieren experimentelle Ergebnisse; Unsicherheiten von einem Faktor 2 sind grau schattiert. Simulationen sind mit gestrichelten und punktierten Linien gekennzeichnet; dabei wurden sowohl die experimentellen Werte als auch die Simulationsergebnisse für Ethylketen mit einem Faktor 25 multipliziert. b) PIE-Signal von  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$  (Quadrate); um die Steigung bei niedrigen Energien besser zu verdeutlichen, ist zusätzlich das mit einem Faktor 25 multiplizierte Signal (Kreise) eingezeichnet. Ionisationsenergien (IE) für beide Verbindungen [47, 48] sind als vertikale Linien angegeben; ebenso sind die entsprechend der experimentellen Ergebnisse skalierten Photoionisationsquerschnitte (xs) für Ethylketen (geschätzt analog zu Keten [48]) und Methylvinylketon [48] eingezeichnet. Aus [44] mit Genehmigung von Elsevier/The Combustion Institute.

Daten konnte allerdings keine Überprüfung des DMM/NO-Mechanismus erfolgen [53]. Wir haben diese Reaktionssysteme gerade in einem Strömungsreaktor bei 970 mbar im Bereich 400-1000 K experimentell analysiert [54].

Einige Ergebnisse aus dieser Untersuchung der Oxidation von DME (links,  $a_1$ - $a_3$ ) und DMM (rechts,  $b_1$ - $b_3$ ) mit und ohne zugesetztes NO zeigt Abb. 6. Ausgehend von verdünnten, mageren Gemischen (Äquivalenzverhältnis 0,80; 93% Argon) wurde die chemische Zusammensetzung während der Oxidationsreaktionen massenspektrometrisch bestimmt [54]; die Abbildung zeigt den Molenbruch des dabei umgesetzten Brennstoffs.



**Abb. 6:** Molenbruchprofile für die Brennstoffe DME und DMM ohne und mit zugesetztem NO; oben: 0 ppm, Mitte: 1000 ppm, unten: 2000 ppm. Symbole: Experiment; gestrichelte Linien: Modell von Shrestha *et al.* [53], durchgezogene Linien: Modell nach Wang *et al.* [55] für DME und von Sun *et al.* [56] für DMM. Adaptiert aus [54] mit Genehmigung von Elsevier/The Combustion Institute.

Der Vergleich beider Brennstoffe ohne NO-Zusatz (Abb. 6 $a_1$ ,  $b_1$ ) lässt deutliche Unterschiede im Oxidationsverhalten erkennen. DME (Abb. 6 $a_1$ ) zeigt nach Beginn der Reaktion bei etwa 530 K eine ausgeprägte Niedertemperaturkinetik mit einem ersten Minimum um etwa 570 K, gefolgt von einer Zone mit negativem Temperaturkoeffizienten (NTC: negative temperature coefficient), bis dann oberhalb von 700 K der vollständige Umsatz beginnt, der bei ca. 800 K abgeschlossen ist. Der Verlauf spiegelt die temperaturabhängige Balance zwischen der Bildung sauerstoffreicher Intermediate im Niedertemperaturbereich und den für höhere Temperaturen charakteristischen Radikalkettenreaktionen wider. Mit dem chemisch-kinetischen Modell von Wang *et al.* [55], das mit einigen wenigen neueren Reaktionskoeffizienten aktualisiert wurde [54], wird der Brennstoffumsatz innerhalb des experimentellen Fehlers gut wiedergegeben. Das neue Reaktionsmodell von Shrestha *et al.* [53] weist allerdings gegenüber dem Experiment große Diskrepanzen auf.

Für das weniger reaktive DMM (Abb. 6 $b_1$ ) setzt die Reaktion erst oberhalb von 600 K ein; ein sehr flaches erstes Minimum ist nahe 700 K zu erkennen, und der Brennstoff ist bei ca. 900 K vollständig umgesetzt. Die Brennstoffstruktur hat also einen sehr großen Einfluss auf das Reaktionsverhalten gerade im Zündbereich der Kraftstoffe. Dies erschwert die chemisch-kinetische Modellbildung, da präzise Reaktionskoeffizienten für die Abstraktionsreaktionen am Brennstoffmolekül, die Reaktionen der gebildeten Radikale mit Sauerstoff sowie für Folgereaktionen wie Zerfalls- und Isomerisierungsprozesse als Funktion von Temperatur und Druck bekannt sein müssen. Der Brennstoffverbrauch wird für DMM ohne NO-Zusatz sowohl durch das Reaktionsmodell von Sun *et al.* [56] als auch durch das neue Modell [53] adäquat beschrieben.

Wie Abb. 6 weiter zeigt, hat NO hat auf das Oxidationsverhalten sowohl von DME als auch von DMM einen konzentrationsabhängigen Einfluss. Für DME verschiebt sich das Einsetzen der Reaktion um 30 K (1000 ppm NO) bzw. 60 K (2000 ppm NO) zu höheren Temperaturen; die Region um das Minimum wird deutlich schmaler (Abb. 6 $a_2$ ) und bei höherem NO-Anteil ist keine NTC-Zone mehr zu erkennen (Abb. 6 $a_3$ ). Die Reaktionen sind jedoch mit steigendem NO-Zusatz bereits bei 50 K (1000 ppm) bzw. 75 K (2000 ppm) niedrigeren Temperaturen abgeschlossen. Diese gegenläufigen Tendenzen zeigen sowohl einen inhibierenden Effekt von NO bei niedrigen, als auch einen beschleunigenden Effekt bei höheren Temperaturen. Die dafür verantwortlichen Reaktionen erschließen sich zum Teil aus einer detaillierteren Analyse der auftretenden Intermediate, wobei reaktive Kohlenwasserstoffspezies, oxygenierte Spezies und stickstoffhaltige Verbindungen experimentell beobachtet wurden, die in jeweils unterschiedlichen Temperaturbereichen auftreten [54]. Die Wechselwirkungen zwischen diesen Intermediaten werden allerdings durch das Reaktionsmodell von Shrestha *et al.* [53] nur zu einem Teil überhaupt berücksichtigt, und selbst für die Vorhersage der Effekte von NO auf den DME-Verbrauch ist das Modell offenbar nur wenig geeignet (Abb. 6 $a_2$ ,  $a_3$ ).

Auch für DMM sind deutliche Einflüsse von NO auf das Reaktionsverhalten zu erkennen (Abb. 6 $b_2$ ,  $b_3$ ), die jedoch denjenigen für DME nur zum Teil entsprechen. Wiederum wurden sowohl inhibierende als auch beschleunigende Effekte beobachtet: der Umsatz beschleunigt sich (1000 ppm, Abb. 6 $a_2$ ) und erfolgt mit steigendem NO-Zusatz (2000 ppm, Abb. 6 $b_3$ ) erst bei höheren Temperaturen, der Brennstoffverbrauch ist jedoch schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen abgeschlossen. Auch in diesem Fall zeigen genauere experimentelle Analysen eine Vielzahl von Intermediaten, die auf kompetitive temperaturabhängige Reaktionskanäle hindeuten [54]. Allerdings sind solche Wechselwirkungen im Reaktionsmodell [53] bisher noch nicht realitätsnah darstellbar (Abb. 6 $b_2$ ,  $b_3$ ), denn erst jetzt liegen für die Weiterentwicklung des Reaktionsmechanismus erstmals experimentelle Ergebnisse vor [54]. Ohne physikalisch-chemisch fundierte Modelle ist die Übertragung experimenteller Ergebnisse auf andere Reaktionsbedingungen nicht gesichert möglich, und der gemeinsamen Entwicklung und Erhärtung solcher Modelle durch Theorie und Experiment kommt somit eine große Bedeutung zu [57]. Hier gibt es gerade für neuartige schadstoffarme und effiziente Brennvorgänge und zukünftige kohlenstoffneutrale Kraftstoffe sowie deren Kopplung noch viel zu tun!

## SCHLUSSBEMERKUNG

Wenn auch in diesem Artikel nur einige wenige Aspekte aus der Forschung angesprochen werden konnten, so lässt sich doch auch daran beispielhaft die Vielfalt chemischer und technischer Fragestellungen aufzeigen, die auch auf Seiten der Verbrennung mit den zu erwartenden Veränderungen des Energiebedarfs, bei der Bereitstellung und Nutzung von Energie in unterschiedlichen Kontexten und bei der thermochemischen Energiespeicherung und -wandlung einhergehen. Physikalisch-chemisch fundierte Reaktionsmodelle und ihre experimentelle Validierung stellen wichtige Bausteine für das Verständnis, die Optimierung und die Skalierung technischer Reaktionsprozesse dar [58]. Dabei kommt es darauf an, Kenntnisse und Methoden aus jahrzehntelanger systematischer Grundlagenforschung in neuen Verbänden, gerade auch mit Gebieten jenseits der Verbrennung, für dringend notwendige technische Lösungen einzubringen und den Prozess der Energiewende weiter zu ertüchtigen. Um die Klimaziele zu erreichen, die Luftqualität zu verbessern und die Energiewende zu stemmen, kommt es allerdings nicht nur auf technische Prozesse und Infrastrukturen an, sondern auch auf uns alle und unser alltägliches Verhalten. Dazu sollte man die Komplexität der Sachlage nicht verkennen und sich nicht nur auf Pauschalurteile, wie zum Beispiel solche zur Verbrennung, verlassen.

## LITERATUR

- [1] BP Energy Outlook 2019 Edition, unter: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2019.pdf>, heruntergeladen 18.08.2020
- [2] International Energy Agency 2020, unter: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-primary-energy-electricity-generation-final-consumption-and-co2-emissions-by-fuel-2018>, angesehen 24.08.2020.
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Energiedaten: Gesamtausgabe, Stand Oktober 2019, unter: [https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Downloads/Energiedaten/energiedaten-gesamt-pdf-grafiken.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=40](https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Downloads/Energiedaten/energiedaten-gesamt-pdf-grafiken.pdf?__blob=publicationFile&v=40), heruntergeladen 24.08.2020.
- [4] Umweltbundesamt, Erneuerbare Energie in Zahlen, unter: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-in-zahlen#uberblick>, angesehen 24.08.2020
- [5] Bundesregierung, Globale Nachhaltigkeitsstrategie, unter: <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/nachhaltigkeitspolitik/nachhaltigkeitsziele-verstaendlich-erklart-232174>, und <https://17ziele.de>, angesehen 25.08.2020.
- [6] Die Deutsche Nachhaltigkeitsstrategie, Aktualisierung 2018, unter: <https://www.bundesregierung.de/resource/blob/975274/1546450/65089964ed4a2ab07ca8a4919e09e0af/2018-11-07-aktualisierung-dns-2018-data.pdf?download=1>, heruntergeladen 29.08.2020; weitere Aktualisierung erwartet.
- [7] Nationale Wasserstoffstrategie, unter: <https://www.bmbf.de/files/die-nationale-wasserstoffstrategie.pdf>, heruntergeladen 26.08.2020.
- [8] A European Green Deal, unter: [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_en](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en), angesehen 26.08.2020.
- [9] EU Energy System Integration Strategy, 08 July 2020, unter: [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/fs\\_20\\_1295](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/fs_20_1295), angesehen 26.08.2020
- [10] Nachhaltigkeitsindikatoren Statistisches Bundesamt unter <https://sustainabledevelopment-deutschland.github.io>, angesehen 26.08.2020.
- [11] Umweltbundesamt, Trends der Treibhausgasemissionen, unter: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/klimaschutz-energiepolitik-in-deutschland/treibhausgas-emissionen/trends-der-treibhausgas-emissionen-in-deutschland>, angesehen 26.08.2020.
- [12] A. Dreizler, H. Pitsch, C. Schulz, J. Janicka, Energiewende: Verlässlich, machbar, technologieoffen, Juli 2020, unter: [https://www.rsm.tu-darmstadt.de/media/rsm/news\\_rsm/Positionspapier\\_Energiewende\\_Dreizler\\_et\\_al.pdf](https://www.rsm.tu-darmstadt.de/media/rsm/news_rsm/Positionspapier_Energiewende_Dreizler_et_al.pdf), angesehen 25.08.2020.
- [13] A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W.I.F. David, P. J. Bowen, *Prog. Energy Combust. Sci.* **69** (2018) 63–102.
- [14] Power-to-X Kopernikus Projekt, unter: <https://www.kopernikusprojekte.de/projekte/p2x>, angesehen 04.09.2020.
- [15] M. Yao, Z. Zheng, H. Liu, *Prog. Energy Combust. Sci.* **35** (2009) 398–437.
- [16] R.D. Reitz, G. Duraisamy, *Prog. Energy Combust. Sci.* **46** (2015) 12–71.
- [17] B.O. Arani, J. Mantzaras, C.E. Frouzakis, K. Boulouchos, *Combust. Flame* **198** (2018) 320–333.
- [18] Y. Wang, H. Zeng, A. Banerjee, Y. Shi, O. Deutschmann, N. Cai, *Energy Fuels* **30** (2016) 7778–7785.
- [19] L. Tartakovsky, M. Sheintuch, *Prog. Energy Combust. Sci.* **67** (2018) 88–114.
- [20] R. Hegner, B. Atakan, *Int. J. Hydrogen Energy* **42** (2017) 1287–1297.
- [21] B. Atakan, S.A. Kaiser, J. Herzler, S. Porras, K. Banke, O. Deutschmann, T. Kasper, M. Fikri, R. Schießl, D. Schröder, C. Rudolph, D. Kaczmarek, H. Gossler, S. Drost, V. Bykov, U. Maas, C. Schulz, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **133** (2020) 110264.
- [22] GEPRIS - Geförderte Projekte der Deutschen Forschungsgemeinschaft, unter: <https://gepris.dfg.de/gepris/OCTOPUS>, angesehen 31.08.2020.
- [23] Co-Optima, Co-optimization of Fuel and Engine, unter: <https://www.energy.gov/eere/bioenergy/co-optima-research>, angesehen 04.09.2020.
- [24] M. Wick, J. Bedei, D. Gordon, C. Wouters, B. Lehrheuer, E. Nuss, J. Andert, C.R. Koch, *Appl. Energy* **240** (2019) 1061–1074.
- [25] S. Schmitt, M. Wick, C. Wouters, L. Ruwe, I. Graf, J. Andert, N. Hansen, S. Pischinger, K. Kohse-Höinghaus, *Combust. Flame* **212** (2020) 433–447.
- [26] L. Cai, A. Ramalingam, H. Minwegen, K.A. Heufer, H. Pitsch, *Proc. Combust. Inst.* **37** (2019) 639–647.
- [27] N. Atef, G. Kukkadapu, S.Y. Mohamed, M. Al Rashidi, C. Banyon, M. Mehl, K.A. Heufer, E.F. Nasir, A. Alfazazi, A.K. Das, C.K. Westbrook, W.J. Pitz, T. Lu, A. Farooq, C.-J. Sung, H.J. Curran, S.M. Sarathy, *Combust. Flame* **178** (2017) 111–134.
- [28] T. Günter, J. Pesek, K. Schäfer, A. Bertótiné Abai, M. Casapu, O. Deutschmann, J.-D. Grunwaldt, *Appl. Catal. B: Env.* **198** (2016) 548–557.
- [29] B. Torkashvand, P. Lott, D. Zengel, L. Maier, M. Hettel, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann, *Chem. Eng. J.* **377** (2019) 119800.

- [30] S. Schmitt, S. Schwarz, L. Ruwe, J. Horstmann, F. Sabath, L. Maier, O. Deutschmann, K. Kohse-Höinghaus, *Int. J. Chem. Kinet.* (2020), im Druck, <http://doi.org/10.1002/kin.21435>.
- [31] A.A. Konnov, *Combust. Flame* **156** (2009) 2093–2105.
- [32] P. Glarborg, J.A. Miller, B. Ruscic, S.J. Klippenstein, *Prog. Energy Combust. Sci.* **67** (2018) 31–68.
- [33] G. Bagheri, E. Ranzi, M. Pelucchi, A. Parente, A. Frassoldati, T. Faravelli, *Combust. Flame* **212** (2020) 142–155.
- [34] E. Ranzi, C. Cavallotti, A. Cuoci, A. Frassoldati, M. Pelucchi, T. Faravelli, *Combust. Flame* **162** (2015) 1679–1691.
- [35] E. Ranzi, A. Frassoldati, A. Stagni, M. Pelucchi, A. Cuoci, T. Faravelli, *Int. J. Chem. Kinet.* **46** (2014) 512–542.
- [36] N. Hansen, T.A. Cool, P.R. Westmoreland, K. Kohse-Höinghaus, *Prog. Energy Combust. Sci.* **35** (2009) 168–191.
- [37] Y. Li, F. Qi, *Acc. Chem. Res.* **43** (2010) 68–78.
- [38] F.N. Eglafopoulos, N. Hansen, Y. Ju, K. Kohse-Höinghaus, C.K. Law, F. Qi, *Prog. Energy Combust. Sci.* **43** (2014) 36–67.
- [39] K. Moshhammer, A.W. Jasper, D.M. Popolan-Vaida, A. Lucassen, P. Diévert, H. Selim, A.J. Eskola, C.A. Taatjes, S.R. Leone, S.M. Sarathy, Y. Ju, P. Dagaut, K. Kohse-Höinghaus, N. Hansen, *J. Phys. Chem. A* **119** (2015) 7361–7374.
- [40] P. Oßwald, P. Hemberger, T. Bierkandt, E. Akyildiz, M. Köhler, A. Bodi, T. Gerber, T. Kasper, *Rev. Sci. Instrum.* **85** (2014) 025101.
- [41] J. Krüger, G.A. Garcia, D. Felsmann, K. Moshhammer, A. Lackner, A. Brockhinke, L. Nahon, K. Kohse-Höinghaus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 22791–22804.
- [42] K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, T.A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C.K. Westbrook, P.R. Westmoreland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 3572–3597.
- [43] W. Leitner, J. Klankermayer, S. Pischinger, H. Pitsch, K. Kohse-Höinghaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** (2017) 5412–5452.
- [44] J. Pieper, C. Hemken, R. Büttgen, I. Graf, N. Hansen, K.A. Heufer, K. Kohse-Höinghaus, *Proc. Combust. Inst.* **37** (2019) 1683–1690.
- [45] F. Hoppe, U. Burke, M. Thewes, A. Heufer, F. Kremer, S. Pischinger, *Fuel* **167** (2016) 106–117.
- [46] H. Minwegen, U. Burke, K.A. Heufer, *Proc. Combust. Inst.* **36** (2017) 561–568.
- [47] H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2595–2608.
- [48] B. Yang, J. Wang, T.A. Cool, N. Hansen, S. Skeen, D.L. Osborn, *Int. J. Mass Spectrom.* **309** (2012) 118–128.
- [49] Y. Fenard, J. Pieper, C. Hemken, H. Minwegen, R.D. Büttgen, K. Kohse-Höinghaus, K.A. Heufer, *Combust. Flame* **216** (2020) 29–44.
- [50] A. Dubreuil, F. Foucher, C. Mounaïm-Rousselle, G. Dayma, P. Dagaut, *Proc. Combust. Inst.* **31** (2007) 2879–2886.
- [51] A. Omari, B. Heuser, S. Pischinger, C. Rüdinger, *Appl. Energy* **239** (2019) 1242–1249.
- [52] S. Deutz, D. Bongartz, B. Heuser, A. Kätelhön, L. Schulze Langenhorst, A. Omari, M. Walters, J. Klankermayer, W. Leitner, A. Mitsos, S. Pischinger, A. Bardow, *Energy Environ. Sci.* **11** (2018) 331–343.
- [53] K.P. Shrestha, S. Eckart, A.M. Elbaz, B.R. Giri, C. Fritsche, L. Seidel, W.L. Roberts, H. Krause, F. Mauss, *Combust. Flame* **218** (2020) 57–74.
- [54] H. Zhang, S. Schmitt, L. Ruwe, K. Kohse-Höinghaus, *Combust. Flame*, im Druck (2020), <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.08.027>.
- [55] Z. Wang, X. Zhang, L. Xing, L. Zhang, F. Herrmann, K. Moshhammer, F. Qi, K. Kohse-Höinghaus, *Combust. Flame* **162** (2015) 1113–1125.
- [56] W. Sun, T. Tao, M. Lailliau, N. Hansen, B. Yang, P. Dagaut, *Combust. Flame* **193** (2018) 491–501.
- [57] H. Curran, *Proc. Combust. Inst.* **37** (2019) 57–81.
- [58] K. Kohse-Höinghaus, *Proc. Energy Combust. Sci.* **65** (2018) 1–5.