

Verbrennungsschemie der Biokraftstoffe: von Ethanol bis Biodiesel

Katharina Kohse-Höinghaus,* Patrick Oßwald, Terrill A. Cool, Tina Kasper, Nils Hansen, Fei Qi, Charles K. Westbrook und Phillip R. Westmoreland

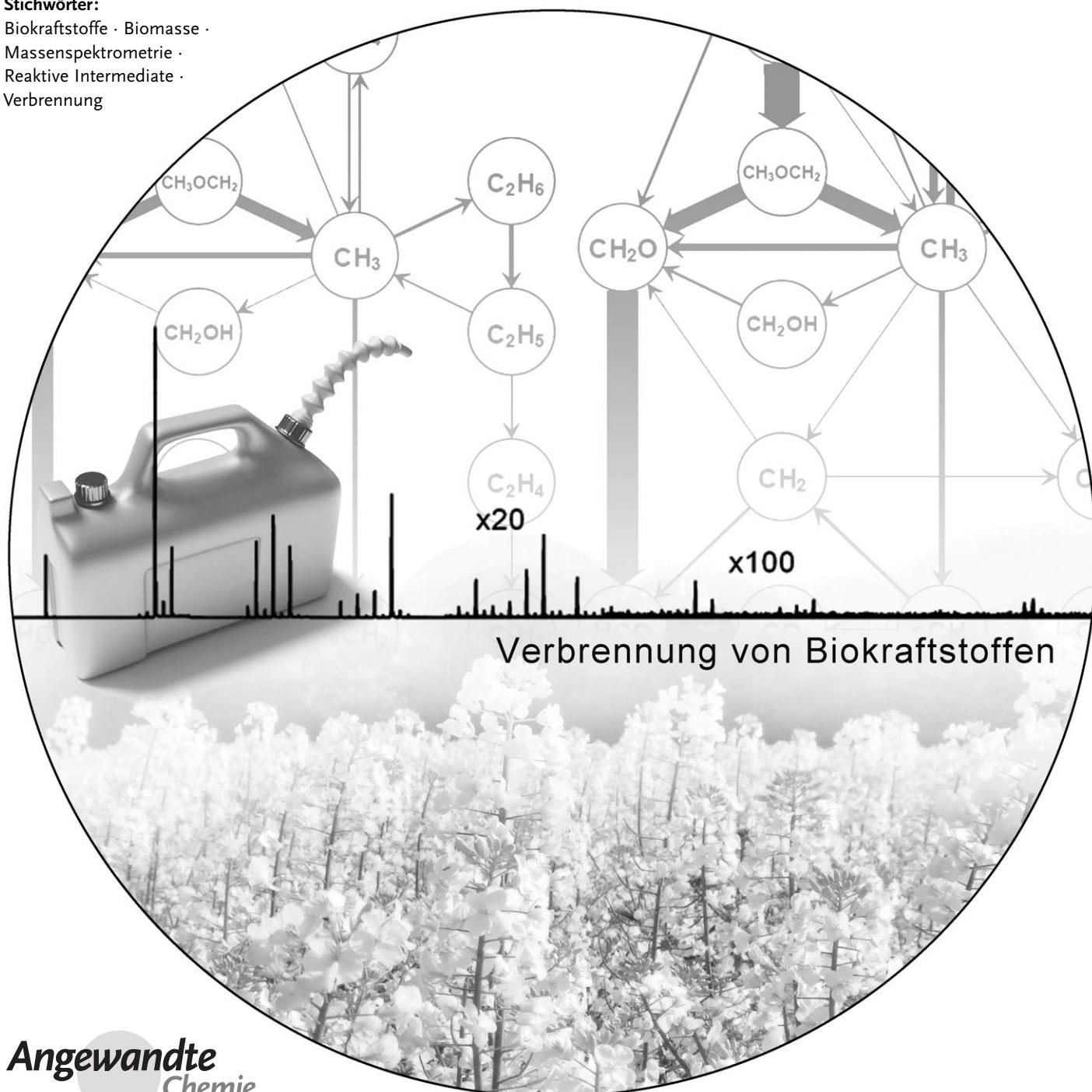
Stichwörter:

Biokraftstoffe · Biomasse ·

Massenspektrometrie ·

Reaktive Intermediate ·

Verbrennung



Biokraftstoffe wie Bioethanol, Biobutanol und Biodiesel erfahren zunehmendes Interesse als Alternativen zu Brennstoffen auf Erdölbasis, denn sie versprechen als regenerierbare Energieträger eine langfristige und nachhaltige Perspektive mit vorteilhafter Klimabilanz. Gegenwärtige Diskussionen befassen sich mit der Produktion dieser Brennstoffe, ihrer Kompatibilität mit vorhandenen Motoren und Versorgungsstrukturen sowie der Konkurrenz zwischen der Herstellung von Biokraftstoffen und Nahrungsmitteln. Die Verbrennungskinetik der Biokraftstoffe hat dagegen bisher nur wenig Aufmerksamkeit erfahren. In diesem Aufsatz beschreiben wir wesentliche Aspekte der chemischen Reaktionswege bei der Verbrennung prototypischer Vertreter potenzieller Biokraftstoffe wie Alkohole, Ether und Ester. Im Vordergrund stehen dabei die Zersetzung- und Oxidationsmechanismen sowie mögliche unerwünschte Emissionen. Neue experimentelle Methoden und Modellstudien erlauben detaillierte Einblicke in die hochkomplexen Netzwerke chemischer Reaktionen bei der Verbrennung von Biokraftstoffen. Die Chemie dieser Prozesse zu verstehen ist eine wichtige Voraussetzung für die verantwortungsbewusste Auswahl alternativer Kraftstoffe der nächsten Generation.

1. Einleitung

Dieser Aufsatz liefert eine Zusammenfassung neuerer Untersuchungen zur Verbrennungskinetik prototypischer Komponenten von Biokraftstoffen, die in unterschiedlichen Bereichen der Energieumwandlung eingesetzt werden können (wie im Straßen- und Flugverkehr oder bei der Stromerzeugung). In der öffentlichen Diskussion wird der Begriff Biokraftstoff nur mit einigen wenigen Verbindungen assoziiert, nämlich vor allem mit Ethanol und den langketten Methylestern in Biodiesel. Andere attraktive Biokraftstoffe wie *n*-Butanol finden dagegen bisher nur geringe Beachtung. Diese typischen Vertreter von Biobrennstoffen sind bereits partiell oxygeniert, enthalten also Sauerstoff als zusätzliches Element ihrer molekularen Konstitution. Dies führt zu wesentlichen Unterschieden gegenüber der schon breit untersuchten Verbrennungskinetik konventioneller Kohlenwasserstoffe auf Erdölbasis. Die Gegenwart von Sauerstoff im Brennstoff verändert dessen elektronische Struktur, so dass sich nahezu alle C-H-Bindungsstärken oxygenierter Moleküle von denen der strukturell verwandten, geäußigeren Kohlenwasserstoffe unterscheiden. Die Beobachtung des Verhaltens prototypischer Vertreter von Biokraftstoffen ist daher eine Grundvoraussetzung für das Verständnis ihrer Verbrennungskinetik und zur Erkennung genereller Reaktionsmuster. So stellt die Untersuchung der Zersetzung- und Oxidationsreaktionen kleinerer Ester einen wichtigen Schritt im Hinblick auf die Reaktionswege der größeren Ester in Biodiesel dar, und ebenso können die Mechanismen für Ethanol und Propanol die Grundlagen für die Verbrennungskinetik größerer Alkohole liefern. Biomasse kann zudem außer C, H und O noch weitere Elemente

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3653
2. Aspekte in der Diskussion von Biokraftstoffen	3654
3. Methoden zur Analyse der Verbrennungskinetik	3656
4. Verbrennungskinetik oxygenierter Biobrennstoffe	3658
5. Ausblick: Stickstoff-haltige Biobrennstoff-Prototypen	3673
6. Zusammenfassung	3676

enthalten, deren Einfluss auf die Verbrennungskinetik untersucht werden muss, um der chemischen Vielfalt von Biokraftstoffen gerecht zu werden.

Neue Erkenntnisse über die komplexen Reaktionsmuster bei der Verbrennung von Biobrennstoffen und

verwandten Verbindungen stützen sich auf verschiedene experimentelle und numerische Methoden, wobei die detaillierte Beschreibung dieser Verfahren den Rahmen dieses Aufsatzes sprengen würde. Der Großteil der hier beschriebenen Studien beruht auf der Analyse der Zusammensetzung laminarer vorgemischter Flammen mit Molekularstrahl-Massenspektrometrie, wobei die experimentellen Ergebnisse in einigen Fällen mit Computersimulationen auf der Basis geeigneter Verbrennungsmodelle verglichen werden. Einige wichtige Grundlagen dieser Verfahren werden in Abschnitt 3

- [*] Prof. K. Kohse-Höinghaus, Dr. P. Oßwald
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
Fax: (+49) 521-106-6027
E-Mail: kkh@pc1.uni-bielefeld.de
- Prof. T. A. Cool
School of Applied and Engineering Physics, Cornell University
Ithaca, NY 14853 (USA)
- Dr. T. Kasper, Dr. N. Hansen
Combustion Research Facility, Sandia National Laboratories
Livermore, CA 94551 (USA)
- Prof. F. Qi
National Synchrotron Radiation Laboratory
University of Science and Technology of China
Hefei, Anhui 230029 (China)
- Dr. C. K. Westbrook
Lawrence Livermore National Laboratory
P.O. Box 808, 7000 East Avenue, Livermore, CA 94550 (USA)
- Prof. P. R. Westmoreland
Department of Chemical and Biomolecular Engineering
North Carolina State University
Engineering Building I, Box 7905, Raleigh, NC 27695 (USA)

beschrieben. Aspekte der Verbrennungsschemie prototypischer oxygenierter Brennstoffe behandeln wir in Abschnitt 4, wobei wir nach ansteigender chemischer Komplexität vorgehen. Als ein Ausblick werden in Abschnitt 5 einige Beispiele für die Verbrennung Stickstoff-haltiger Kraftstoffe beschrieben. Da die Diskussion der Verbrennungsschemie von Biokraftstoffen jedoch ohne den allgemeineren Kontext nur unvollständig wäre, erläutern wir in Abschnitt 2 zunächst einige ausgewählte Aspekte der Klimawirkung von Biobrennstoffen sowie ihrer Herstellung.

2. Aspekte in der Diskussion von Biokraftstoffen

2.1. Kohlendioxidbilanz

Bei den aktuellen wissenschaftlichen und öffentlichen Diskussionen über den möglichen Ersatz konventioneller Brennstoffe auf Erdölbasis durch biogene Produkte stehen klimatische, geopolitische und sozio-ökonomische Gesichtspunkte im Vordergrund. Oft wird davon ausgegangen, dass Kohlendioxidemissionen, die durch Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen, durch die Verwendung von Biobrennstoffen vermieden werden können. Gegenargumente berücksichtigen die potenziell unbefriedigende Energiebilanz bei der Biokraftstoffproduktion sowie die Konkurrenz zwischen der Erzeugung energetisch nutzbarer Biomasse und dem Nahrungsmittelanbau. Weitere Bedenken betreffen die Störung vorhandener Ökosysteme durch die Biomasseproduktion sowie den Verlust von Biodiversität ebenso wie Begleiterscheinungen, zu denen unerwünschte Emissionen durch Düngereintrag und Brandrodung landwirtschaftlicher Flächen für den Anbau von Biomasse gehören. Die Kohlendioxidbilanz bestehender Umwandlungsverfahren von Biomasse in Biobrennstoffe wird gegenwärtig intensiv diskutiert.^[1] Das bei der Brandrodung anfallende CO₂ kann möglicherweise durch die Einsparung fossiler Brennstoffe kompensiert werden, wobei allerdings große Unterschiede für spezifische Strategien bestehen. So verbraucht nach Modellrechnungen die Produktion von Biodiesel aus Palmen im südostasiatischen Regenwald rund 400-mal soviel CO₂ wie tatsächlich eingespart würde. Dagegen wäre die Herstellung von Ethanol aus Biomasse, die auf aufgegebenen Ackerbauflächen in der amerikanischen Prärieländern erzeugt würde, annähernd „CO₂-frei“.^[1]



Katharina Kohse-Höinghaus ist Professorin für Physikalische Chemie an der Universität Bielefeld. Ihre Forschung gilt der Verbrennungsschemie und der Laser-Analyse reagierender Systeme. Sie war Präsidentin der Bunsen-Gesellschaft und ist designierte Präsidentin des International Combustion Institute. Im Jahr 2008 wurde sie in die Akademie der Wissenschaften Leopoldina gewählt, und 2007 erhielt sie das Bundesverdienstkreuz.

2.2. Emissionen von Aerosolen und Stickoxiden

Die Brandrodung landwirtschaftlicher Flächen geht oft dem Anbau von Biomasse voraus und ist zugleich eine beträchtliche Quelle Kohlenstoff-haltiger Aerosole, die zusätzlich zur CO₂-Problematik einen signifikanten klimatischen Einfluss haben.^[2] Radionuklidmessungen an in Indien und den Malediven gesammelten Aerosolen zeigen Beiträge der Biomasseverbrennung (wenn auch nicht nur aus kontrolliertem Biokraftstoffanbau) zum Gesamtkohlenstoff in organischen Verbindungen, Ruß und elementarem Kohlenstoff von etwa 64–76 %, 63–78 % bzw. 41–60 %. Etwa zwei Drittel des Klimaantriebs im südasiatischen Winter, der das Aufkommen von Monsunregenfällen und die Größe der Himalayagletscher beeinflusst, werden demnach auf die durch Verbrennung von Biomasse erzeugten Kohlenstoffaerosole zurückgeführt.

Stickstoff ist ein chemischer Bestandteil biologischer Substanzen und wird von Pflanzen für die Biomasseproduktion vor allem durch Düngung aufgenommen. Der Verbleib des gebundenen Stickstoffs bei der Verbrennung von Biomasse ist Gegenstand intensiver Forschung. Aus Satelliten-Messungen im Jahr 2000 wurde abgeschätzt, dass die Verbrennung von Biomasse zu NO_x-Emissionen in einer Größenordnung von 5–5.9 Tg N/Jahr beiträgt.^[3] Dem stehen 2.5–4.5 Tg N/Jahr aus Stickstoff-gedüngten Böden und 24–26 Tg N/Jahr aus kontrollierter Verbrennung (fossil und biogen) gegenüber. Der Stickstoffgehalt in Biokraftstoffen ist variabel, und insbesondere der Beitrag von gebildetem N₂O kann drei- bis fünffach höher sein als bisher angenommen.^[4] Dies ist besonders alarmierend, da das Treibhauspotenzial von N₂O rund 300-mal höher ist als das von CO₂. Biokraftstoffe aus Raps, die etwa 80 % des weltweiten Biodiesels ausmachen, scheinen nach der Analyse in Lit. [4] aufgrund des hohen Bedarfs an Stickstoffdünger bei der Produktion eine schlechte Wahl zu sein. In der Tat ist der N-Anteil in Raps mit 39 g N kg⁻¹ in der Trockenmasse wesentlich größer als bei für die Herstellung von Bioethanol verwendetem Mais oder Zuckerrohr (15 bzw. 7.3 g N kg⁻¹). Der Stickstoffgehalt von Biomasse und die damit verbundenen N₂O-Emissionen sollten daher wichtige Kriterien bei der Auswahl geeigneter Quellen und Komponenten von Biokraftstoffen sein.

2.3. Anforderungen an sinnvolle Biokraftstoffe

Um durch den Ersatz fossiler Brennstoffe durch Biokraftstoffe eine nachhaltige Verringerung von Treibhausgasen zu erzielen, müssen die CO₂-Einsparungen bei der Verwendung die CO₂-Erzeugung bei Vertrieb und Produktion langfristig überwiegen. Abhängig von der Produktionsstrategie kann das Ergebnis positiv oder negativ sein. So berichteten Searchinger et al.^[5] für die Produktion von Ethanol aus Mais in den USA, dass sich die Emission von Treibhausgasen voraussichtlich für 30 Jahre verdoppelt, und sich eine positive CO₂-Gesamtbilanz erst nach mehr als 167 Jahren einstellt. Ähnliche Überlegungen führten eine Gruppe US-amerikanischer Wissenschaftler^[6] kürzlich zur Formulierung von Schlüsselkriterien für die Auswahl nachhaltiger Biokraft-

stoffe. Sie schlagen vor, dass Biobrennstoffe nur dann politische Unterstützung als Ersatz für fossile Energieträger bekommen sollten, wenn sie im Sinne der folgenden Punkte einen positiven Beitrag leisten: Energiesicherheit, Treibhausgasemissionen, Biodiversität und nachhaltige Lebensmittelversorgung.^[6] Möglichkeiten zur Erreichung dieser Kriterien werden vorgeschlagen; sie umfassen z. B. die Nutzung nativer mehrjähriger Pflanzen sowie angepasste Mischkulturen auf Stickstoff-armem Brachland oder aufgegebenen Ackerflächen, wie zuvor schon von Tilman et al. vorgeschlagen.^[7] Derartige Strategien haben das Potenzial für wesentlich größere Reduktionen der Treibhausgasemissionen als die Substitution fossiler Energieträger durch Ethanol aus Mais oder Biodiesel aus Sojabohnen. Abbildung 1 zeigt, dass dieser Ansatz auch Vorteile bezüglich des Stickstoff- und Phosphorgehalts der Ausgangsstoffe hat. So erzeugte Biokraftstoffe könnten daher auch weniger gebundenen Stickstoff enthalten – ein wichtiger Parameter im Hinblick auf ihre Verbrennungsemisionen.

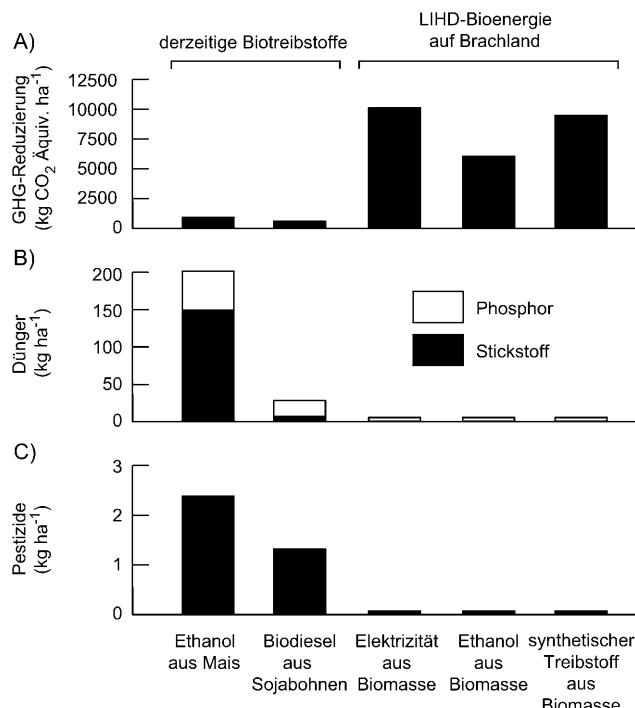


Abbildung 1. Umwelteinflüsse von Bioenergiequellen. A) Verringerung von Treibhausgasen (greenhouse gas, GHG) über den gesamten Zyklus von der Herstellung der Biokraftstoffe bis zur Verbrennung relativ zu den Emissionen der fossilen Brennstoffe, die durch den Biokraftstoff ersetzt werden. Durchschnittliche Ausbringung von B) Düngern und C) Pestiziden in den USA beim Anbau von Mais und Sojabohnen (aus Lit. [29] in Lit. [7]). LIHD = „low-intensity high-diversity“. Abdruck aus Lit. [7] mit Genehmigung der AAAS.

2.4. Kraftstoffproduktion aus Biomasse

Die Herstellung von Kraftstoffen aus Biomasse ist Gegenstand intensiver Forschung, auch in der Verfahrenstechnik und Biotechnologie. In der Diskussion befinden sich derzeit verschiedene Strategien,^[8] so zum Beispiel Hybridverfahren

aus thermochemischen und enzymatischen Prozessen^[8a] zur Herstellung kleiner, kohlenstoffreicher Moleküle aus den langketigten Kohlenhydraten des pflanzlichen Materials. Diese Prozesse profitieren von aktuellen Fortschritten in der chemischen Katalyse^[8b] und im Bioengineering von Proteinen, Zellen und Stoffwechselvorgängen. Die Identifizierung aktiverer Enzyme und geeigneter Mikroorganismen könnte schwierige und energieaufwändige Schritte im Produktionsprozess der Biotreibstoffe eliminieren.^[9] Kürzlich wurden neue, nicht-fermentative Wege zu Biokraftstoffen mit vorteilhaften Eigenschaften vorgestellt, die z. B. zu höheren Alkoholen wie Butanolen führen.^[10] Welche Biokraftstoffe sich in zehn Jahren durchgesetzt haben werden, ist eine spannende und noch offene Frage.

2.5. Vorhersage der Verbrennungskinetik von Biokraftstoffen

Aus der Sicht der Verbrennungsprozesse sind die Zersetzung- und Oxidationspfade gegenwärtiger und künftiger Biokraftstoffe eng mit ihrer molekularen Struktur verknüpft. Die Vorhersage des Verbrennungsverhaltens, insbesondere von Zünd- und Löschtvorgängen, der Wärmefreisetzung und der Bildung potenzieller Schadstoffe, erfordert die Entwicklung detaillierter Verbrennungsmechanismen. Diese müssen alle wesentlichen Spezies, Reaktionen, Geschwindigkeitskonstanten sowie die relevanten thermochemischen Parameter und Transporteigenschaften als Funktion von Temperatur und Druck umfassen. Durch zuverlässige Experimente abgesicherte Verbrennungsmodelle lassen sich dann für die Bewertung aller wichtigen Aspekte des Verbrennungsvorgangs einsetzen und ermöglichen die Übertragung der Laborergebnisse auf technische Prozesse.

Während die Forschung in den letzten Jahrzehnten für konventionelle Brennstoffe eine umfangreiche chemische Datenbasis erarbeitet hat, ist das Wissen über die komplexere Chemie oxygenierter und anderer biogener Brennstoffe noch recht eingeschränkt. Insbesondere kann die Kombination verschiedener funktioneller Gruppen in Biobrennstoffmolekülen zu Reaktionssequenzen führen, die in der Chemie fossiler Brennstoffe nicht auftreten. Wichtige Informationen über die erwarteten Verbrennungseigenschaften der Biokraftstoffe – einschließlich der Bildung von Schadstoffen – können daher noch unvollständig sein. Als ein Beispiel für die Komplexität dieser Chemie zeigt Abbildung 2 einige Reaktionssequenzen der Verbrennung von *n*-Butanol.^{[11][*]} Die angegebenen Prozentwerte belegen, dass bei vergleichbaren experimentellen Bedingungen (Reaktortyp, Druck, Temperatur etc.) der Beitrag unterschiedlicher Reaktionswege von der Stöchiometrie der Flamme (Äquivalenzverhältnis Φ)^[**] abhängt. Ähnlich detaillierte Reaktionsanalysen sind für alle

[*] Die Nomenklatur der Substanzen orientiert sich an der Originalliteratur.

[**] Die durch das Äquivalenzverhältnis Φ ausgedrückte Stöchiometrie beschreibt ein spezifisches Brennstoff/Sauerstoff-Gemisch relativ zu dem für die komplette Verbrennung zu CO_2 und H_2O erforderlichen Wert. Dabei ist in einer stöchiometrischen Flamme $\Phi=1$, in einem brennstoffreichen („fetten“) Gemisch gilt $\Phi>1$, und in „mageren“ Gemischen mit Sauerstoffüberschuss ist $\Phi<1$.

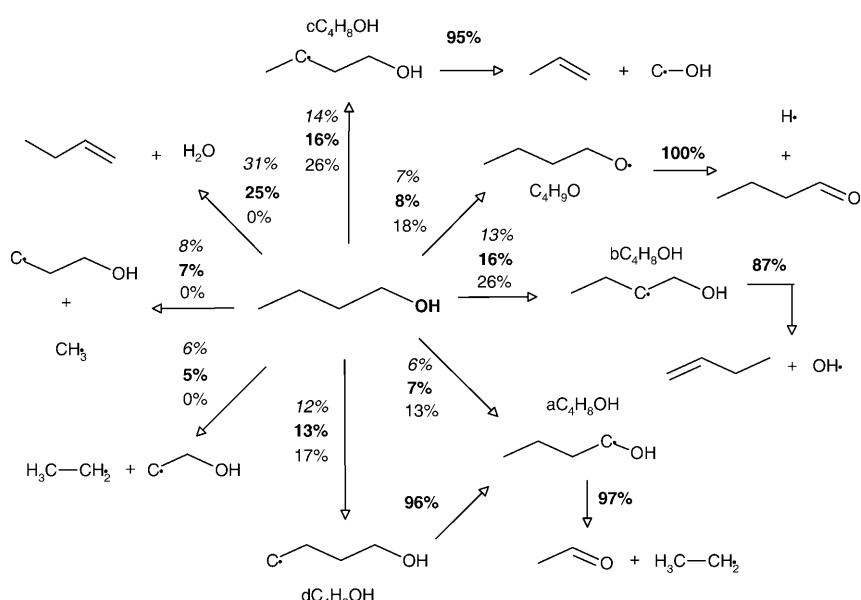


Abbildung 2. Reaktionspfade für die Oxidation von *n*-Butanol in einem Rührreaktor bei $\Phi = 0.5$ (normaler Text), $\Phi = 1$ (fett) und $\Phi = 2$ (kursiv). Druck $p = 1$ atm, Verweilzeit $\tau = 0.07$ s, Temperatur $T = 1160$ K. Wiedergabe nach Lit. [11] mit Genehmigung des Combustion Institute.

Substanzklassen typischer Biobrennstoffe, wie vor allem Alkohole, Ether und Ester, wünschenswert. Dieser Aufsatz beschreibt die Reaktionssequenzen bei der Verbrennung ausgewählter Komponenten typischer Biokraftstoffe. Im Vordergrund steht dabei der Einfluss struktureller Merkmale der Brennstoffmoleküle auf Intermediate und Produkte, einschließlich potenzieller Schadstoffe. Für die Bewertung der Eignung von Biobrennstoffen als alternative Kraftstoffe werden diese Informationen dringend benötigt.

3. Methoden zur Analyse der Verbrennungschemie

Verbrennung ist ein komplexer Prozess, der Wärme erzeugt und über viele radikalische und reaktive Intermediate verläuft, die an Kettenverzweigungs-, Kettenfortpflanzungs- und Kettenabbruchreaktionen beteiligt sind. Für eine zuverlässige Vorhersage der Verbrennungs- und Emissionscharakteristika eines bestimmten Brennstoffs sind globale Parameter wie die Oktanzahl oder die Zündverzugszeit unzureichend. Zur Abschätzung des Schadstoffbildungspotentials werden quantitative chemische Informationen benötigt, insbesondere über Art und Menge der unerwünschten, potenziell schädlichen Verbindungen. Diese Schadstoffe werden keineswegs immer entlang der Hauptreaktionswege gebildet, daher müssen geeignete reduzierte kinetische Parameter für den jeweiligen Verbrennungsprozess aus der Analyse detaillierter Verbrennungsmodelle abgeleitet werden. Numerische Modelle, die alle relevanten Reaktionssequenzen eines Verbrennungsprozesses beschreiben, können Hunderte einzelner Reaktionen und Intermediate umfassen. Die Aspekte der Verbrennungschemie können in verschiedenen Umgebungen untersucht werden. Dabei ist es für die Aufklärung chemischer Details vorteilhaft, die komplexen Strömungs-

felder turbulenter Verbrennung zu vermeiden. Die notwendigen Geschwindigkeitskonstanten bei hohen Temperaturen werden meist in Stoßrohr-Experimenten bestimmt. Diese Methode erlaubt es, einzelne Elementarreaktionen – oder auch Ensembles von Reaktionsschritten – zu untersuchen und den Beitrag verschiedener Reaktionskanäle zu ermitteln. Geschwindigkeitskoeffizienten aus solchen Experimenten werden ergänzt durch Energiebarrieren und Übergangszustände aus theoretischen Berechnungen. Als Ergebnis werden Reaktionsmechanismen aufgestellt, die alle für einen bestimmten Brennstoff – oder eine Reihe verwandter Brennstoffe – relevanten Verbrennungsreaktionen beinhalten. Simulationen auf Basis solcher Mechanismen können anschließend mit experimentellen Daten verglichen werden, die unter Verwendung eines großen Arsenals analytischer Methoden aus Strömungsreaktoren, Rührreaktoren (jet-stirred reactor, JSR), Schnellen Kompressionsmaschinen (rapid compression machine, RCM), Laborflammen unterschiedlicher Konfigurationen und realen Verbrennungssystemen gewonnen werden.

Aktuelle Fortschritte in der Verbrennungskinetik (in Theorie und Experiment), der Verbrennungsdagnostik und der Modellierung von Verbrennungsprozessen sind kürzlich in einer Reihe von Artikeln zusammengefasst worden^[12–15] und bieten eine hilfreiche Einführung in diese Aspekte.

Zur Untersuchung der Flammenstruktur prototypischer Verbindungen in Biobrennstoffen werden meist laminar vorgemischte Flammen betrachtet. Solche Flammen werden auf Brennern mit Sintermatrix stabilisiert und oft bei Niederdruck (typischerweise 50 mbar) untersucht, um die Reaktionszone zu verbreitern, in der viele Intermediate auf- und abgebaut werden. Bei geeigneten Betriebsbedingungen ist in dieser Konfiguration die Flamme über den gesamten Brennerdurchmesser räumlich homogen, sodass der Verbrennungsprozess vom unverbrannten Gasgemisch über die Reaktionszone bis hin zum Abgas mit einer Variablen – dem Abstand vom Brenner – beschrieben werden kann. Bei einer stöchiometrischen Kohlenwasserstoff-Luft-Flamme sind die Hauptbestandteile des Abgases entsprechende Äquivalente an CO₂ und H₂O, verdünnt durch N₂ aus der Luft. Weitere wichtige Bestandteile sind oxygenierte Verbindungen sowie unverbrauchtes O₂, besonders bei mageren Gemischen ($\Phi < 1$), bzw. CO, H₂ und einige Kohlenwasserstoffe bei fetten Gemischen ($\Phi > 1$). In Bezug auf die Chemie, aber auch im Hinblick auf Umwelt- und Gesundheitsaspekte, sind Spurenprodukte wie NO_x, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) und Rußpartikel von großer Bedeutung. Der Großteil der heutigen Kenntnisse über die chemischen Abläufe bei der Verbrennung beruht auf Flammen aliphatischer Kohlenwasserstoffe wie Alkane, Alkene und ihrer cyclischen Pendants.^[12, 16]

Durch die Kombination mehrerer Untersuchungsmethoden erhält man sehr detaillierte Informationen über die Flamme, über das Temperaturprofil und die qualitative Zu-

sammensetzung; ebenso ist eine quantitative Analyse der Edukte, Produkte, stabiler und reaktiver Intermediate möglich. Typische Experimente nutzen Laser-basierte Methoden zur Messung der FlammenTemperatur und zum Nachweis kleiner stabiler Verbindungen und Radikale (meist mit zwei bis vier Atomen)^[15] sowie verschiedene Varianten der Molekularstrahl-Massenspektrometrie (molecular-beam mass spectrometry, MBMS).^[17] Die massenspektrometrische Analyse, oft unter Verwendung der Elektronenionisation (EI), ist den Laser-basierten Verfahren in manchen Aspekten überlegen; insbesondere ist keine Vorkenntnis über die chemische Zusammensetzung notwendig. Hochinteressante Perspektiven für Flammenuntersuchungen werden durch neuartige Experimente mit MBMS-Instrumenten eröffnet, die durchstimmbare Vakuum-Ultraviolett(VUV)-Strahlung aus Synchrotron-Quellen zur Photoionisation (PI) einsetzen. An Pionierexperimenten mit dieser Technik in den USA^[17a] und China^[17c] waren einige der Autoren maßgeblich beteiligt. Insbesondere die hierbei mögliche eindeutige Unterscheidung verschiedener Isomere^[17–19] ist von großer Bedeutung für die Untersuchung komplexer Reaktionsvorgänge. Abbildung 3 stellt die Analyse einer Dimethylether(DME)-Flamme mit dem PI-MBMS-Instrument der Advanced Light Source in Berkeley dar. Aus der Flamme wird hier mit einem Quarzkonus eine Probe entnommen, in das Vakuum expandiert und durch VUV-Photonen ionisiert. Die Photokationen werden dann durch Flugzeitmassenspektrometrie nachgewiesen. Für den Nachweis der verschiedenen chemischen Verbindungen in der Gasprobe wird die Photonenergie über den Bereich typischer Ionisierungsenergien (8–17 eV)

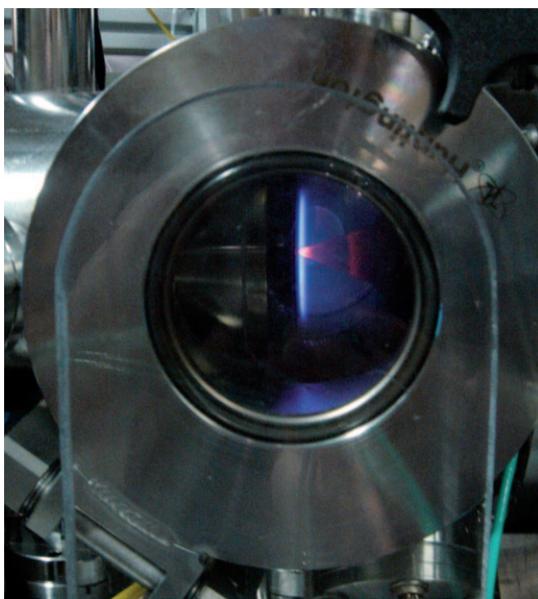


Abbildung 3. Flammenanalyse mit einem Photoionisations-Molekularstrahl-Massenspektrometer. Die Geometrie ist auf die Untersuchung eindimensionaler Flammen abgestimmt, in denen der Verbrennungsprozess von den unverbrannten Gasen nahe der Brenneroberfläche (links) bis zu den Abgasen (rechts) verfolgt werden kann. Die Flammenbestandteile werden als Funktion der Position (hier aus der leuchtenden Zone) mithilfe einer Quarzdüse entnommen (rechts), in das Vakuum expandiert und in das Ionisationsvolumen eines Flugzeitmassenspektrometers geleitet.

durchgestimmt. Ein 3-m-Monochromator liefert dabei eine Energieauflösung von < 50 meV, was die Unterscheidung der meisten Isomere ermöglicht. Eine gewisse Störung der Flamme durch die Probennahmesonde ist allerdings unvermeidlich; solche Einflüsse sollten quantifiziert und minimiert werden.^[20]

Während die PI-MBMS-Technik bereits für die Analyse der Flammen fossiler Brennstoffe sehr hilfreich ist, so ist sie von überragender Bedeutung für das Verständnis der Verbrennungskinetik von Biobrennstoffen, da isomere Spezies aufgrund der funktionellen Gruppen hier besonders wichtig sind. So führt die Abstraktion eines jeden der Wasserstoffatome des Ethans durch in der Flamme gebildete Radikale stets zum C₂H₅-Radikal, während die sechs Wasserstoffatome im analogen Biobrennstoff Ethanol nicht mehr äquivalent sind. Der erste Abstraktionsschritt bei der Brennstoffzerersetzung kann hier zu drei isomeren Radikalen führen, CH₂CH₂OH, CH₃CHOH und CH₃CH₂O,^[*] die anschließend unterschiedliche Reaktionssequenzen einleiten können. In komplexeren Situationen als in diesem einfachen Beispiel ist die Kombination von Laserdiagnostik mit MBMS-Experimenten unter Einsatz verschiedener Ionsierungsmethoden Voraussetzung für die Ermittlung wichtiger Reaktionswege.

Isomere spielen nicht nur als Intermediate der Verbrennungskinetik eine wichtige Rolle, sondern können auch in den Brennstoffen selbst vorliegen. Beispiele sind 1- und 2-Propanol oder die vier Isomere des Butanols. Durch vergleichende Experimente an Flammen dieser isomeren Brennstoffe erhält man Aufschlüsse über deren spezifische Verbrennungskinetik und somit über den Einfluss der molekularen Struktur auf die Flammenzusammensetzung.

Solche und weitere experimentelle Methoden liefern Ergebnisse, die das Netzwerk chemischer Reaktionen innerhalb einer Flamme widerspiegeln, und zwar anhand von Informationen über die Art der Intermediate und Produkte, ihre absoluten Konzentrationen sowie ihre Quellen und Senken entlang der Reaktionskaskaden. Zum besseren Verständnis der Reaktionswege werden die experimentellen Daten mit numerischen Simulationen auf Grundlage plausibler Reaktionsmechanismen verglichen. Dieses Vorgehen liefert wertvolle Hinweise auf fehlende Teilschritte, erlaubt die Validierung von Konzepten und führt letztendlich zu einem schrittweisen Verständnis des Verbrennungsprozesses in seiner gesamten Komplexität.

Konzeptionell ist es sinnvoll, zwischen Biobrennstoffen für den Transport und solchen für die stationäre Energieerzeugung zu unterscheiden. Für erstere werden vor allem einige flüssige Oxygenate als Zusatzstoffe oder vollständiger Ersatz von Benzin oder Diesel diskutiert. Für letztere kommen neben diesen Stoffen (beispielsweise Biodiesel in stationären Gasturbinen) auch feste Brennstoffe in Betracht; so auch die Beifeuerung von Biomasse zu Kohle.^[21–23] Neben C, H und O enthalten Biobrennstoffe aus Abfällen oder Pflanzenmasse noch weitere Elemente wie N, S, P, Cl, K, Na, Ca, Mg, Fe und Si.^[24] Wir konzentrieren uns zunächst auf

[*] Die Notation der Radikalstrukturen folgt der in der Verbrennungskinetik gebräuchlichen Form ohne explizite Anführung des ungepaarten Elektrons.

oxygenierte Brennstoffe moderater Komplexität und gehen dann auf einige Perspektiven bezüglich der Verbrennungschemie von H,C,O,N-haltigen Biokraftstoffen ein.

4. Verbrennungsschemie oxygenierter Biobrennstoffe

Die Verwendung oxygenierter Verbindungen als Ersatz konventioneller Kraftstoffe muss anhand verschiedener praktischer Aspekte kritisch betrachtet werden. Dazu gehören neben Verfügbarkeit und Produktionskosten der Energieinhalt und die Kompatibilität mit der bestehenden Verteilungsstruktur (Tankstellennetz und Lagerhaltung) sowie den existierenden Verbrennungsmotoren oder Gasturbinen. Gegenwärtige Diskussionen hierzu beschäftigen sich mit Brennstoffeigenschaften und modernen Verbrennungskonzepten.^[25–33] Die Verbrennungsschemie ist insbesondere in Hinblick auf den Zündvorgang, die Wärmefreisetzung und Löschungsprozesse relevant. Sie ist zudem von entscheidender Bedeutung für die charakteristische Schadstoffbilanz. So lässt sich durch Ethanolzusatz die Partikelfreisetzung reduzieren,^[27] jedoch steigt zugleich die unerwünschte Emission von Aldehyden signifikant an.^[25] Bei der Verbrennung von Biodiesel wurden zudem erhöhte NO_x-Emissionen beobachtet.^[31] Derzeit sind unterschiedliche Formen oxygenierter Brennstoffe (vor allem Bioalkohole und Biodiesel) aus Stärke, Zucker oder Ölpflanzen verfügbar. Biodiesel ist chemisch besonders divers. Um die Konsequenzen daraus für Verbrennungsprozesse zu verstehen, ist die Betrachtung ausgewählter prototypischer Vertreter dieser Verbindungsklassen in Laborexperimenten hilfreich.

4.1. Ethanol

Ethanol wurde bereits im frühen 20. Jahrhundert als Treibstoff eingesetzt, später jedoch von Benzin verdrängt;^[25] heute ist Ethanol wieder einer der geläufigsten und meistverbreiteten Biokraftstoffe.^[34–36] Abbildung 4 zeigt die weltweite Produktion von Ethanol als Brennstoff in den Jahren 2007 und 2008.^[34] Mit 9 bzw. 6.5 Milliarden Gallonen im Jahr sind die USA und Brasilien die mit Abstand größten Produzenten von Bioethanol. Der Großteil der steigenden Bio-

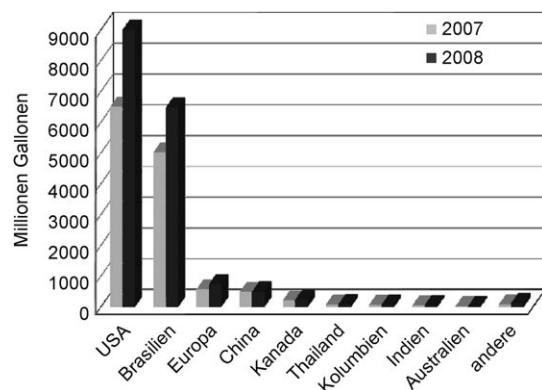


Abbildung 4. Weltweite Produktion von Ethanol als Kraftstoff.^[34]

ethanolproduktion der USA beruht auf Mais,^[36] während in Brasilien die Ethanolerzeugung aus Zuckerrohr eine lange Tradition hat.^[34,35] Die Mehrzahl der dort verkauften Neufahrzeuge haben flexible Motoren, die Benzin-Ethanol-Gemische (mit typischerweise 20–25 Vol.-% Ethanol) und auch reines Ethanol vertragen.^[35] Die Hauptrohstoffe für Bioethanol in Europa sind Weizen, Zuckerrüben und Winzerafstände, mit insgesamt steigender Nachfrage; diese wurde für 2010 auf 12.7 Milliarden Liter veranschlagt.^[35] Kürzlich errichtete Pilotanlagen zielen auf die baldige kommerzielle Verwendung von Zellulose als Rohstoff für die Ethanolproduktion ab.^[36]

Die Verbrennung von Ethanol wurde in Stoßrohren, Flammen und Reaktoren über weite Druck- und Temperaturbereiche experimentell untersucht und modelliert.^[37–41] Durch Integration der Reaktionsgeschwindigkeiten aller Abbaureaktionen für jede der beteiligten Spezies über den gesamten Bereich einer Flamme lassen sich die Hauptreaktionspfade ermitteln, diese sind in Abbildung 5 für eine partiell vorgemischte Ethanol-Flamme gezeigt.^[39] Es ist zweckdienlich, dabei auch die Bildung potenzieller Schadstoffe zu betrachten. Ein primäres Zersetzungspunkt ist Ethen, das über das Hydroxyethylradikal CH₂CH₂OH gebildet wird; die Folgereaktionen des Ethens sind identisch mit denen bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Die letzten Schritte der Oxidation zu CO und CO₂ (beispielsweise aus HCCO) sind der Übersicht halber weggelassen.^[39] Die beiden anderen durch initiale H-Abstraktion gebildeten Radikale führen zu Acetaldehyd (Ethanal, CH₃CHO) als einem problematischen Luftschatstoff. Auch die Entstehung von Formaldehyd

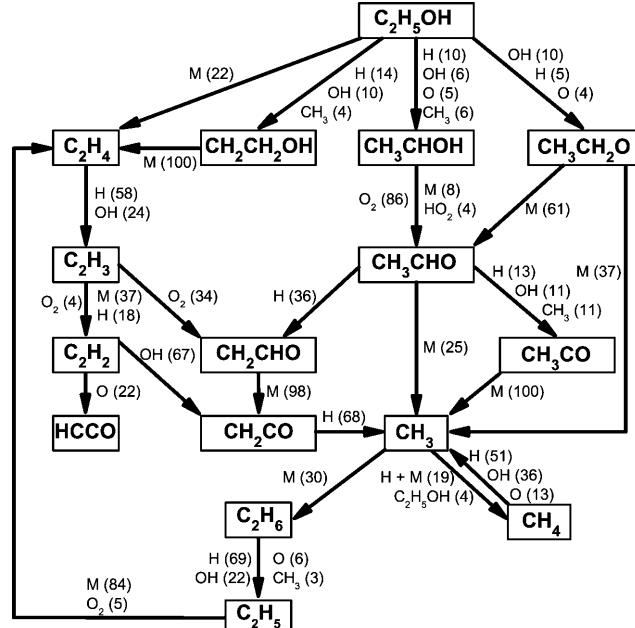


Abbildung 5. Reaktionswege bei der Verbrennung einer partiell vorgemischten Gegenstrom-Diffusionsflamme von Ethanol. Die Pfeile zeigen die Hauptreaktionswege, neben den Pfeilen sind einige wichtige Reaktionspartner mit ihren prozentualen Beiträgen angeführt; beispielsweise trägt die Reaktion von Ethanol mit OH zu 10% zur Bildung von CH₂CH₂OH bei. Wiedergabe nach Lit. [39] mit Genehmigung des Combustion Institute.

(Methanal, CH_2O) – ein weiterer Luftschaudstoff – kann nach diesem Schema durch eine C-C- β -Spaltung des Ethoxyradikals erklärt werden. Derartige Aldehydemissionen sind bei der Verbrennung von Ethanol zu erwarten.

Durch detaillierte EI- und PI-MBMS-Untersuchungen vorgemischter Ethanol-Flammen unterschiedlicher Stöchiometrie konnten Kasper et al. die Anteile der meisten stabilen wie auch der radikalischen Intermediate quantifizieren.^[42] Zum Verständnis der Unterschiede zur Verbrennung reiner Kohlenwasserstoffe wurde im direkten Vergleich eine Propen-Flamme herangezogen.^[42] Dieser Brennstoff kann als typischer Vertreter von Kohlenwasserstoffen gelten, da Alkene wichtige Bestandteile fossiler Brennstoffe sind. Die Verbrennung von Propen führt rasch zu C_3H_5 -Radikalen, die ihrerseits als Vorläufer für die Bildung aromatischer Verbindungen oder auch von Ruß gelten. Typische Konzentrationen der intermediären Spezies in einer Ethanol-Flamme sind in Abbildung 6 dargestellt. In fetten Flammen sind die Koh-

spielsweise betragen die maximalen Stoffmengenanteile von C_2H_2 in der stöchiometrischen Ethanol-Flamme 4.8×10^{-4} und bei einem fetten Gemisch 8.3×10^{-3} , im Vergleich zu 3.3×10^{-2} für eine brennstoffreiche Propen-Flamme.^[42] Ähnlich verhält es sich mit C_3H_5 -Radikalen und Benzol, deren Konzentrationen in einer fetten Ethanol-Flamme 3- bis 20-mal geringer sind als in einer Propen-Flamme vergleichbarer Zusammensetzung. Im Gegensatz dazu sind die Konzentrationen oxygenierter Zwischenprodukte in der Ethanol-Flamme größer als in der von Propen.^[42] So erreicht Formaldehyd in fetten Ethanol-Flammen mit bis zu 9.4×10^{-3} deutlich höhere Anteile als in der entsprechenden Propen-Flamme, auch Acetaldehyd erreicht Konzentrationen um 10^{-3} , während es bei der Verbrennung von Propen unterhalb der Nachweisgrenze von wenigen ppm liegt.^[42] Aus diesen Beispielen könnte man allgemein schließen, dass bei der Verbrennung von Oxygenaten immer weniger PAK und Rußvorläufer entstehen, aber erhöhte Aldehydkonzentrationen anfallen. Um die Einflüsse der chemischen Struktur des Brennstoffs hierauf besser zu verstehen, ist es sinnvoll, den zum Ethanol isomeren Dimethylether zu betrachten – ein ebenso einfacher oxygenierter Brennstoff mit C-O-, aber ohne C-C-Bindungen.

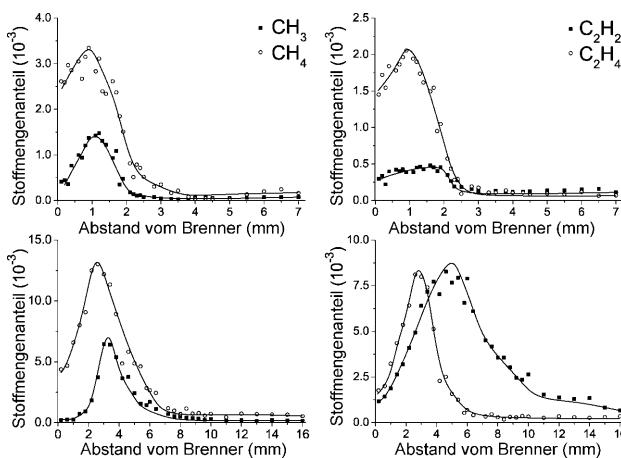


Abbildung 6. Stoffmengenanteile ausgewählter Intermediate in vorgemischten Ethanol-Sauerstoff-Argon-Niederdruckflammen (50 mbar) unterschiedlicher Stöchiometrien. Links: CH_4 (○) und CH_3 (■) rechts: C_2H_2 (■) und C_2H_4 (○); oben: stöchiometrische Flamme mit $\Phi = 1$ ($\text{C}/\text{O} = 0.286$); unten: brennstoffreiche Flamme mit $\Phi = 2.57$ ($\text{C}/\text{O} = 0.600$). Wiedergabe nach Lit. [42] mit Genehmigung des Combustion Institute.

lenwasserstoffintermediate erhöht, doch sind ihre maximalen Stoffmengenanteile geringer als in einer Propen-Flamme, wie es für einen oxygenierten Brennstoff zu erwarten ist. Bei-

4.2. Dimethylether

Ether wie Methyl-*tert*-butylether (MTBE), Ethyl-*tert*-butylether (ETBE) und *tert*-Amylmethylether (TAME) sind bewährte Benzinzusätze zur Erhöhung der Oktanzahl. In den USA haben Kontaminationen des Grundwassers durch MTBE zu einem schrittweisen Austausch dieses Zusatzstoffs durch Ethanol geführt. Ether (z.B. ETBE) sowie Alkohole (vor allem Methanol und Ethanol) werden auch für die Optimierung der Dieselverbrennung vorgeschlagen.^[43–45] Dimethylether (CH_3OCH_3 , DME) als der einfachste Ether wäre eine potenzielle Alternative zu Diesel und Biodiesel: DME hat keine C-C-Bindungen, einen hohen Sauerstoffgehalt, eine hohe Cetanzahl und einen niedrigen Siedepunkt. Tabelle 1 zeigt einen Vergleich einiger charakteristischer Eigenschaften von DME, Ethanol und typischer Brennstoffe auf Erdölbasis. DME lässt sich aus Erdgas, Biomasse oder über Synthesegas und Methanol aus Kohle herstellen und wird gerade in China als möglicher alternativer Kraftstoff betrachtet.^[46,47] DME lässt sich in Gasturbinen für die Stromerzeugung ebenso wie im Haushalt einsetzen und ist auch für den Betrieb von

Tabelle 1: Stoffkonstanten einiger konventioneller und oxygenierter Brennstoffe; aus Lit. [25].

Brennstoff	Methan	Methanol	Dimethylether	Ethanol	Benzin	Diesel
Formel	CH_4	CH_3OH	CH_3OCH_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	C_7H_{16}	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$
Molekulargewicht [g mol^{-1}]	16.04	32.04	46.07	46.07	100.2	198.4
Dichte [g cm^{-3}]	0.00072 ^[a]	0.792	0.661 ^[b]	0.785	0.737	0.856
Siedepunkt [$^\circ\text{C}$]	−162	64	−24.9	78	38–204	125–400
unterer Heizwert [kJ cm^{-3}]	0.0346 ^[a]	15.82	18.92	21.09	32.05	35.66
oberer Heizwert [kJ g^{-1}]	47.79	19.99	28.62	26.87	43.47	41.66
C-Gehalt [Gew.-%]	74	37.5	52.2	52.2	85.5	87
S-Gehalt [ppm]	ca. 7–25	0	0	0	ca. 200	ca. 250

[a] Werte pro cm^3 Dampf bei Normaldruck und -temperatur. [b] Dichte bei 1 atm und $−25^\circ\text{C}$; für Quellenangaben der Daten siehe Lit. [25].

Diesel- und HCCI-Motoren (HCCI = homogene Kompressionszündung) geeignet.^[47,48] Das Verständnis der Verbrennungsschemie spielt eine entscheidende Rolle bei der HCCI-Verbrennung, einer innovativen Technologie, die sich durch niedrige Temperaturen und geringe Schadstoffemissionen auszeichnet. Neue Ergebnisse zeigen, dass Emissionen unverbrannter Kohlenwasserstoffe und von CO ein Problem bei der Verbrennung von DME in HCCI-Motoren darstellen können.^[47] Für das Beispiel in Abbildung 7 werden 96.85 % des DME-Kohlenstoffs in CO_2 überführt, 0.71 % verbleiben als CO, und die restlichen 2.44 % sind unverbrannte Kohlenwasserstoffe. Dabei sind unverbranntes DME (> 70 % C) und Formaldehyd (> 20 % C) die Hauptkomponenten neben diversen Kohlenwasserstoffen.^[47]

Aspekte der Verbrennungsschemie von DME wurden bei normalem und erhöhtem Druck detailliert untersucht^[48–53] und entsprechende kinetische Modelle wurden entwickelt.^[54–56] Kürzlich haben Cool et al.^[57] sowie Wang et al.^[58] die Verbrennung von DME in vorgemischten Niederdruckflam-

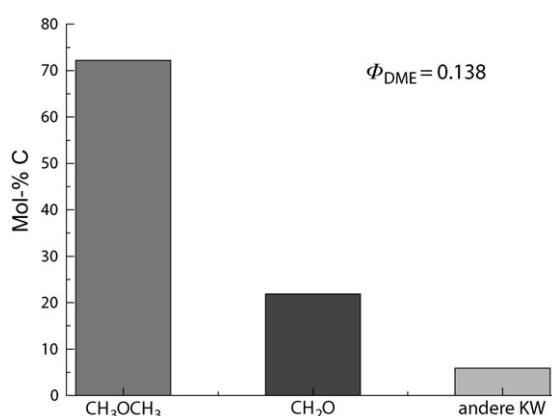


Abbildung 7. Zusammensetzung der Fraktion der unverbrannten Kohlenwasserstoffe aus einer HCCI-Verbrennung von Dimethylether ($\Phi = 0.138$). Wiedergabe nach Lit. [47], Copyright Elsevier (2009).

men mithilfe von PI- und EI-MBMS studiert. Stoffmengenanteile verschiedener Intermediate, insbesondere von C_1 - und C_2 -Verbindungen,^[*] sind in Abbildung 8 gezeigt,^[57] in der die experimentellen Daten auch mit Simulationen verglichen werden. Der generelle Verlauf der simulierten Profile stimmt mit dem Experiment gut überein. Die größten Abweichungen liegen im Bereich eines Faktors 2–3, was für eine genaue Abschätzung der Relevanz der verschiedenen Verbrennungsreaktionen ausreicht. Zu den in nennenswerten

[*] C_1 -, C_2 -, ... C_n -Spezies: Verbindungen mit einem, zwei, ... n Kohlenstoffatomen.

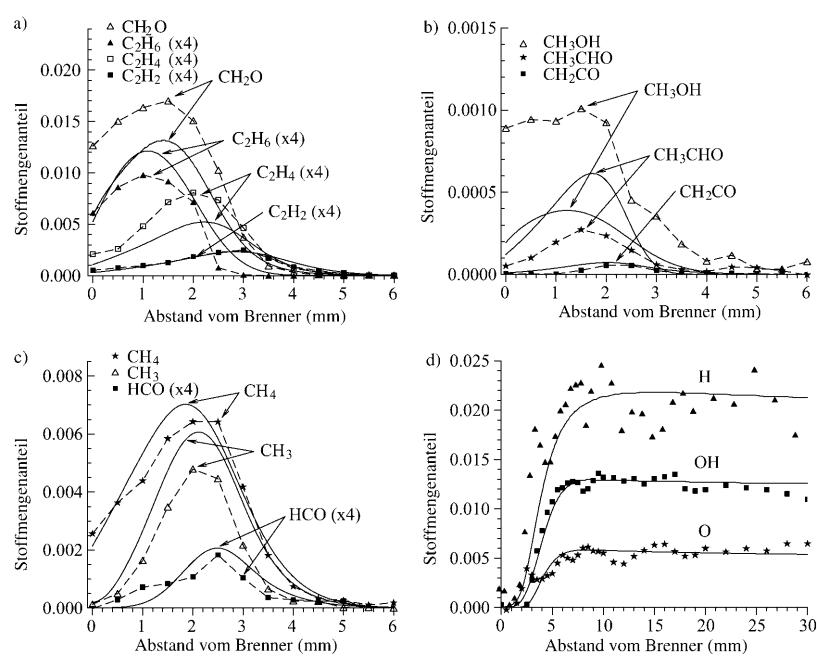


Abbildung 8. Stoffmengenanteile von Intermediate und Spurenstoffen in einer vorgemischten Dimethylether-Flamme mit $\Phi = 1.2$ bei Niederdruck (40 mbar). Die Symbole zeigen die experimentellen Daten, die durchgezogenen Linien stammen aus Modellrechnungen. Wiedergabe nach Lit. [57] mit Genehmigung des Combustion Institute.

Mengen nachweisbaren Intermediate gehören CH_4 , CH_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , CH_3OH und CH_3CHO . Unter den nachgewiesenen Radikalen befinden sich die Ketenträger H, O und OH (sie nehmen maßgeblich an H-Abstraktionsreaktionen teil und kommen in der gesamten Flamme vor) sowie CH_3 und HCO. Eine Reaktionsflussanalyse^[57] zeigt, dass die wichtigsten Reaktionssequenzen denen bei der Propanverbrennung ähneln. Dieser Befund ist nicht überraschend, da DME und Propan isoelektronisch sind. Als gesättigtes Molekül wird DME zunächst durch H-Abstraktion unter Bildung von CH_3OCH_2 zersetzt, das anschließend durch β -Spaltung in CH_3 und CH_2O zerfällt und so die Hauptquelle für Formaldehyd darstellt; analog dazu liefert *n*-Propyl bei weiterem Zerfall CH_3 und C_2H_4 . Methylradikale spielen durch ihre Rekombination eine wichtige Rolle bei der Bildung von C_2 -Spezies. Die abschließenden Oxidationsreaktionen laufen über das Formylradikal und CO.

Die Hauptreaktionspfade und die Konzentrationen der Intermediate hängen auch von der Stöchiometrie ab. Die Änderungen der Profile des Formylradikals und von Formaldehyd in DME-Flammen bei fast stöchiometrischen ($\Phi = 0.93$) bis hin zu fetten ($\Phi = 1.86$) Bedingungen sind in Abbildung 9 dargestellt.^[58] Das Flammenmodell^[56] gibt den experimentell beobachteten Anstieg des Stoffmengenanteils für Formaldehyd bei brennstoffreichen Bedingungen sehr gut wieder. Der Stoffmengenanteil von CH_2O erreicht mit 1–3 % einen für reaktive Intermediate in typischen laminaren Flammen sehr hohen Wert. Die Übereinstimmung der experimentellen und modellierten Anteile von HCO (mit zehnmal geringerem Stoffmengenanteil) bewegt sich im für reaktive Zwischenprodukte erwarteten Bereich. Eine ähnliche Analyse wurde für die wichtigsten C_1 - und C_2 -Spezies durchge-

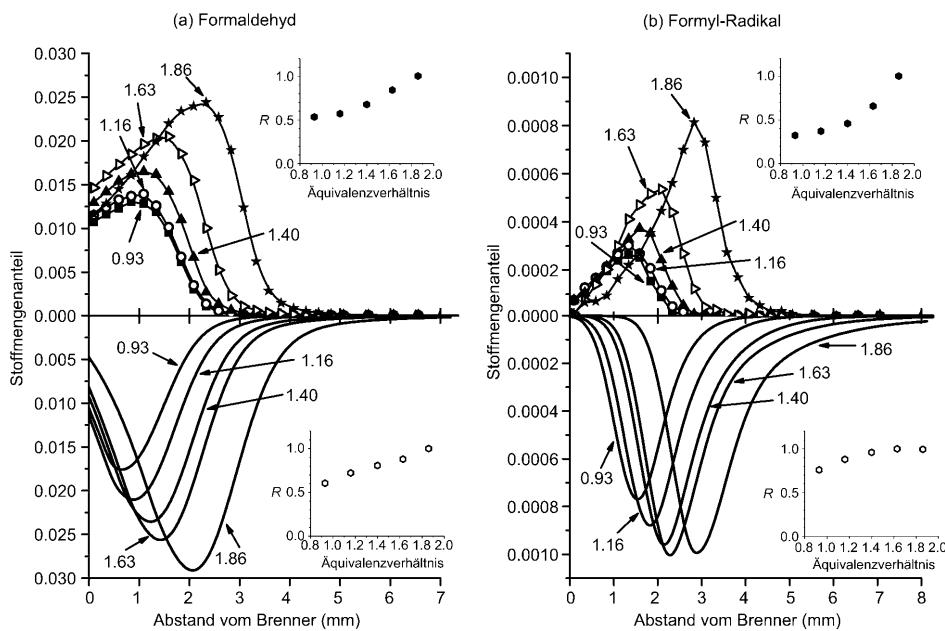


Abbildung 9. Vergleich der gemessenen (obere Diagramme) und simulierten Profile (untere Diagramme) der Stoffmengenanteile von a) Formaldehyd und des b) Formyl-Radikals in vorgemischten Dimethylether-Flammen (33 mbar) unterschiedlicher Stöchiometrie ($\Phi = 0.93, 1.16, 1.40, 1.63$ und 1.86). Die Einschübe zeigen den Vergleich der gemessenen und vorhergesagten Spitzenwerte der Stoffmengenanteile als Funktion des Äquivalenzverhältnisses; R : Verhältnis der maximalen Stoffmengenanteile.^[58] Wiedergabe mit Genehmigung von PCCP.

führt, wobei die meisten dieser Intermediate ihr Konzentrationsmaximum in der brennstoffreichsten Flamme erreichen. Experimentelle Ergebnisse zeigen abnehmende Stoffmengenanteile von Acetaldehyd und Methanol mit steigendem Äquivalenzverhältnis. Dies wird in den Modellierungen für Acetaldehyd korrekt vorhergesagt, nicht jedoch für Methanol. Acetaldehyd wird in DME-Flammen in deutlichem Gegensatz zu den entsprechenden Ethanol-Flammen^[42] nur in geringen Mengen gebildet (fast 100-fach geringerer Stoffmengenanteil als für CH_2O).^[58]

Eine Reaktionsflussanalyse in Bezug auf den Kohlenstoff ist in Abbildung 10 für die beiden Grenzstöchiometrien dargestellt und fasst die wesentlichen Aspekte der obigen Diskussion zusammen.^[58] Der wichtigste Oxidationspfad (durch dicke Pfeile angedeutet) führt über Formaldehyd, während die durch die Rekombination von Methylradikalen eingeleitete C_2 -Route nahezu entkoppelt vom Hauptreaktionsweg erscheint. Die unterschiedlichen Verläufe der Konzentrationsprofile für Formaldehyd und Acetaldehyd in DME- und Ethanol-Flammen sind eine direkte Konsequenz der im Ether fehlenden C-C-Bindung. Sie sind auch darin begründet, dass eine der C-O-Bindungen des Brennstoffs über etliche Reaktionsschritte hinweg intakt bleibt. Da beide Brennstoffe als Isomere einen identischen Sauerstoffgehalt aufweisen, belegen diese Ergebnisse den entscheidenden Einfluss der chemischen

Struktur des Brennstoffs auf die Konzentrationsverläufe der Intermediate im Verbrennungsprozess.

4.3. Kohlenwasserstoff-Oxygenat-Brennstoffgemische

In verschiedenen Regionen der Welt wird gegenwärtig die Strategie verfolgt, zur Minde rung der CO_2 -Emissionen Mischungen fossiler und biogener Brennstoffe einzusetzen, die reine Kohlenwasserstoffe ohne Modifikationen der vorhandenen Verbrennungsmaschinen ersetzen können. Als Additive oder Beimischungen verbessern Ethanol oder Ether die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.^[47,59-61] Das Wechselspiel zwischen den reaktiven Intermediates aus allen Komponenten solcher Kraftstoffgemische kann sich auf die Emissionen bei der Verbrennung auswirken.

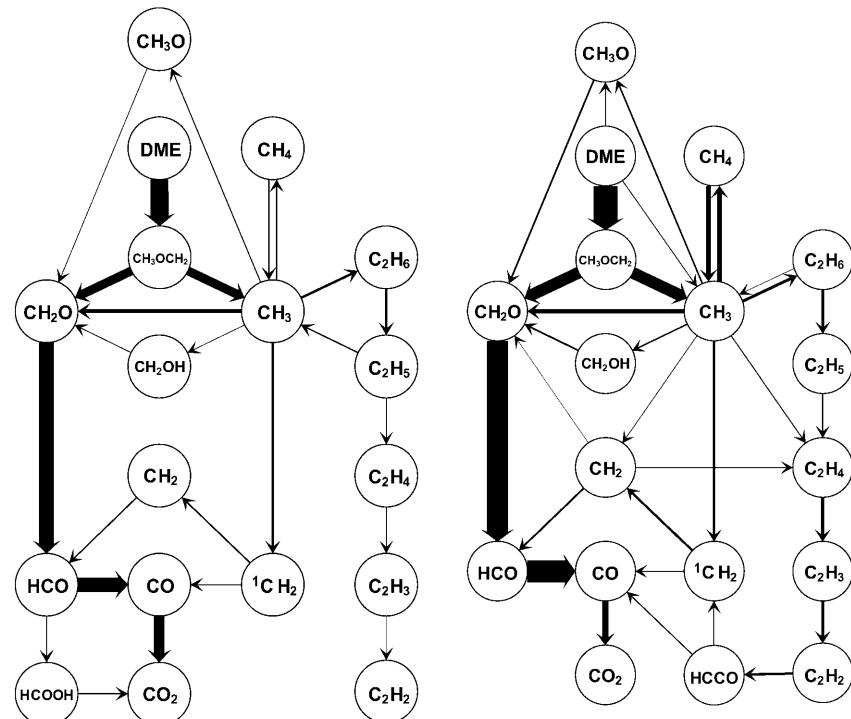


Abbildung 10. Reaktionswege in vorgemischten Dimethylether-Sauerstoff-Flammen (33 mbar) mit $\Phi = 0.93$ (links) und $\Phi = 1.63$ (rechts). Die Dicke der Pfeile deutet die Reaktionsflüsse an: Die Werte sind über einen Bereich von 0–10 mm oberhalb des Brenners integriert und auf den größten Fluss von $5.05 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ für $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2$ in der Flamme mit $\Phi = 1.63$ normiert. Pfade mit Anteilen von weniger als 2% am Gesamtfluss sind nicht gezeigt.^[58] Wiedergabe mit Genehmigung von PCCP.

ken.^[62,63] Chemische Effekte von Oxygenat-Zusätzen auf die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen wurden in Flammen und Reaktoren detailliert untersucht.^[64–72] So verbessert der Zusatz von DME zu Methan die Zündung durch die beschleunigte Bildung von CH₃- und HO₂-Radikalen, die für die Kettenfortpflanzung wesentlich sind.^[69] Das Verbrennungsverhalten von E10- und E85-Gemischen^[*] für Brennstoffflexible Fahrzeuge wurde in einem Rührreaktor an Mischungen von Ethanol und *n*-Heptan untersucht.^[70] Die in Abbildung 11 gezeigten experimentellen Konzentrationsprofile für eine äquimolare Mischung bei 10 atm wurden durch ein Modell simuliert, das die Verbrennungsschemie von Alkanen und Ethanol vereinigt. Der verwendete Mechanismus umfasst 564 Spezies und 2589 Reaktionen und beschreibt das Experiment mit beachtlicher Qualität. Der Brennstoffabbau setzt oberhalb von 800 K ein, unter den Intermediaten finden sich H₂, Kohlenwasserstoffe und Aldehyde; die vollständige Umwandlung in CO₂ und H₂O erfolgt bei etwa 1100 K. Wohldefinierte Bereiche der Flamme zeigen die typischen Merkmale: die Region der kalten Flamme, eine Zone mit negativem Temperaturkoeffizienten und den Hochtemperaturbereich.^[**] Die Modellierung beschreibt die Zersetzung- und Oxidationsreaktionen beider einzelner Brennstoffe sowie auch die resultierenden Wechselwirkungen. So wird Ethanol selbst nicht über eine Niedertemperaturkinetik oxidiert, jedoch liefert die Zersetzung des *n*-Heptans in diesem Niedertemperaturbereich der Flamme hierfür die notwendigen Radikale.^[70] In Bezug auf mögliche Schadstoffemissionen wird mit ansteigendem Ethanolanteil des Brennstoffgemisches immer mehr Acetaldehyd durch Oxidation von CH₃CHOH erzeugt.^[70]

Die wesentliche Rolle der chemischen Wechselwirkungen in Brennstoffgemischen wird besonders deutlich beim Vergleich der Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs mit den isomeren Additiven DME bzw. Ethanol unter vergleichbaren Bedingungen. Eine Modellierung unter Verwendung dieser Strategie^[65] befasst sich vor allem mit der Bildung von Rußvorläufern in fetten Alkanflammen, in denen ein Zusatz von Oxygenaten die Rußbildung vermindern könnte. Die Ergebnisse der Modellrechnungen (Abbildung 12) deuten darauf hin, dass die beobachtete sauberere Verbrennung nicht nur eine Konsequenz aus dem bloßen Sauerstoffgehalt des Additivs ist, sondern dass der Zusatz von DME bzw. Ethanol zu brennstofffreien Flammen einen spezifischen chemischen Einfluss auf die Bildung aromatischer Verbindungen mit ein bis vier Ringen hat. Als kritisch wird in diesem Zusammenhang die Bildung von C₂-Spezies angesehen, die als Vorläufer für Benzol und PAKs dienen.^[65] Im Vergleich zu DME be-

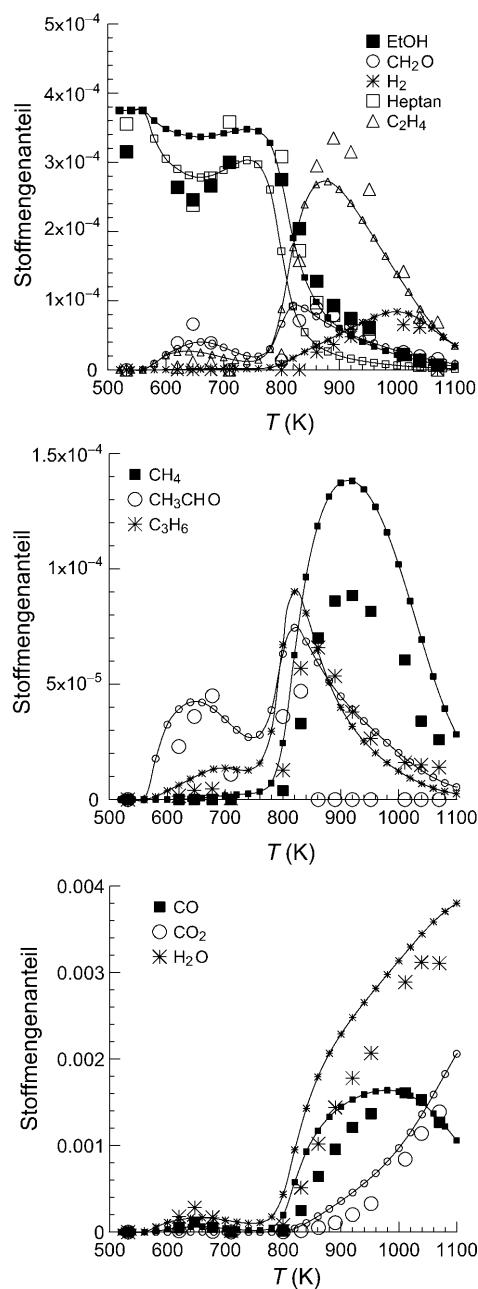


Abbildung 11. Oxidation eines mit Stickstoff verdünnten Ethanol-Heptan-Gemischs (50:50 Mol-%) in einem Rührreaktor bei 10 atm, 700 ms Verweilzeit und $\phi=0.5$. Experimentelle Daten (große Symbole) und detaillierte Modellierung (Linien und kleine Symbole). Wiedergabe nach Lit. [70], Copyright Elsevier (2010).

[*] E10: 10 Vol.-% Ethanol, E85: 85 Vol.-% Ethanol im Gemisch mit Benzin.

[**] Bei der Verbrennung von Alkanen können unterhalb der Zündtemperatur „kalte“ Flammen auftreten, in denen eine unvollständige Verbrennung erfolgt. Dieser Zone folgt ein Bereich mit negativen Temperaturkoeffizienten, in dem die globale Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt und Alkylperoxy-Radikale gebildet werden. Dagegen vervielfachen bei höheren Temperaturen Kettenverzweigungsreaktionen die Zahl der reaktiven Spezies und sichern dadurch die vollständige Verbrennung.

fördert die in Ethanol vorhandene C-C-Bindung Reaktionswege zur Bildung von C₂-Bausteinen.

Veränderte Konzentrationen von C₁- bis C₁₂-Kohlenwasserstoffen und Ruß bei Zudosierung von DME oder Ethanol wurden in nicht vorgemischten Ethen-Flammen gefunden.^[66] In Abbildung 13 sind beispielhaft die Konzentrationsverläufe von CH₄, C₂H₂ und C₂H₄O dargestellt und mit den wichtigsten Abbaureaktionen des Brennstoffs korreliert. Die Verbrennung von reinem Ethen ($\beta=0$) liefert viel C₂H₂, aber nur wenig CH₄ und C₂H₄O. Ein Zusatz von DME erhöht den

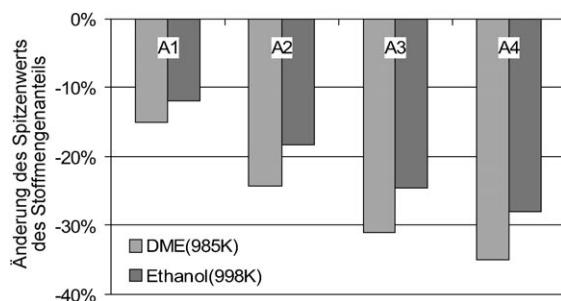


Abbildung 12. Auswirkung von DME- und Ethanolzusätzen (9.9 Mol-%) auf die Spitzenwerte der Stoffmengenanteile aromatischer Verbindungen. Die Ausgangstemperatur ist dabei so eingestellt, dass die gleiche Endtemperatur erreicht wird wie für das Referenzgemisch (fettes Ethangemisch in einem isobaren Reaktor). A1: Benzol, A2: Naphthalin, A3: Phenanthren, A4: Pyren. Wiedergabe nach Lit. [65] mit Genehmigung des Combustion Institute.

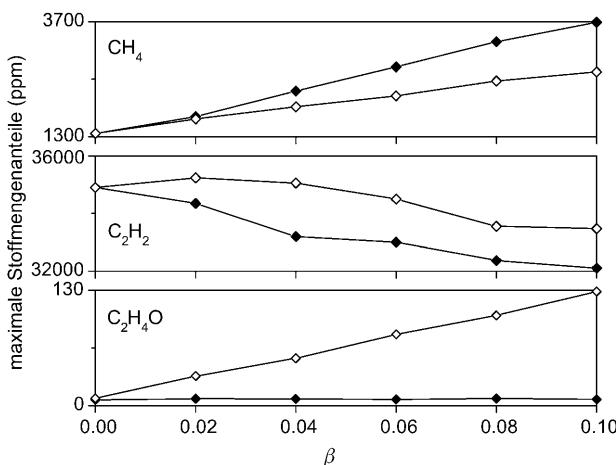


Abbildung 13. Spitzenwerte der Stoffmengenanteile von CH_4 (Methan), C_2H_2 (Acetylen) und $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (Acetaldehyd) entlang der Mittelachse der Flamme. Volle Symbole: DME- C_2H_4 -Flammen, offene Symbole: Ethanol- C_2H_4 -Flammen. Der Parameter β gibt das Volumenverhältnis der Brennstoff-Flüsse von Oxygenat und Ethen an. Wiedergabe nach Lit. [66] mit Genehmigung des Combustion Institute.

molaren Anteil von CH_4 über Reaktionen von CH_3 -Radikalen, erniedrigt aber den C_2H_2 -Anteil, da bei der Zersetzung von DME kein Acetylen gebildet wird. Der Anstieg von CH_4 und die Verringerung des C_2H_2 -Anteils sind bei Ethanolzusatz geringer, da nicht alle Abbaupfade dieses Brennstoffs CH_3 oder Ethen einbeziehen (siehe auch Abbildung 5). Anders als bei DME-Zugabe steigt der Anteil von Acetaldehyd bei Zugabe von Ethanol rasch an, da CH_3CHO aus diesem Brennstoff direkt gebildet werden kann, was für DME nicht der Fall ist^[66] (siehe Abbildung 10). Zugabe beider Oxygenate erhöht den molaren Anteil von Benzol, seinen Vorläufern und Ruß, wobei der Effekt für DME etwas größer ist. Diese Ergebnisse, die im Widerspruch zu Lit. [65] scheinen, wurden kürzlich durch experimentelle Daten und Modellierungen bestätigt,^[71] die vertiefte Einblicke in die Verbrennungsschemie gestatten. So fördert der Oxygenatzusatz die Bildung von C_3H_3 , einem der wichtigsten Benzolvorläufer, durch Kombination von CH_3 -Radikalen mit

C_2H_x -Spezies; erstere entstehen einfacher bei DME-, letztere bei Ethanol-Zusatz. Der scheinbare Konflikt bezüglich der Auswirkung des Oxygenat-Zusatzes auf die Bildung von Ruß und Rußvorläufern^[65, 66, 71] kann den unterschiedlichen Flammenkonfigurationen (vorgemischte/nicht vorgemischte Flamme) zugeschrieben werden. Ein solcher Effekt wurde demonstriert, indem in nicht vorgemischten Flammen Ethanol dem Oxidatorstrom und nicht dem Brennstoffstrom zugegeben wurde.^[72] Die Rußbildung sank im ersten Fall und stieg im letzten.

In einer detaillierten Studie reaktiver Intermediate haben Wang et al.^[68] kürzlich fünf Paare von Propen-Ethanol- und Propen-DME-Flammen untersucht, bei denen der Oxygenatanteil zwischen 0 und 100% variiert wurde. Ähnliche Experimente wurden für Flammenserien weiterer Stöchiometrien durchgeführt.^[67] Die Verlässlichkeit dieser Ergebnisse wird durch die kombinierte Anwendung zweier unabhängiger EI- und PI-MBMS-Instrumente auf identische Flammenbedingungen und Mischungsverhältnisse belegt, wobei zahlreiche Spezies quantitativ erfasst wurden. Abbildung 14 stellt die Profile der C_2 Verbindungen dar, und Abbildung 15 zeigt die Stoffmengenanteile von Aldehyden. Die Substitution von Propen durch diese Oxygenate senkt die Stoffmengenanteile der C_2 -Spezies nahezu proportional, wobei der Effekt von DME etwas größer ist. Viele Kohlenwasserstoffintermediate folgen ähnliche Trends, ebenso wie die typischen Vorläufer von Benzol und Benzol selbst, während nur einige wenige Spezies bei Oxygenatzusatz in ihrer Konzentration ansteigen. Dabei handelt es sich bei beiden Brennstoffen um Methanol und HCO, zudem Formaldehyd, CH_3 und CH_4 in den DME-haltigen Flammen und Acetaldehyd bei Ethanolzusatz. Abbildung 14 zeigt, dass in der reinen Propen-Flamme ungesättigte C_2 -Spezies sehr leicht gebildet werden und dass DME-Zusatz einen deutlichen Effekt hat, da die Bildung von C_2 -Verbindungen aus DME nur über die Rekombination von CH_3 erfolgen kann. Verbindungen mit drei bis sechs C-Atomen sind für brennstoffreiche Propen-Flammen charakteristisch; ihre Art und Häufigkeit ist für beide Additive ähnlich. Die Daten für CH_2O und CH_3CHO in Abbildung 15 zeigen dagegen eine starke Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung. Beide Additive erhöhen den Stoffmengenanteil von Formaldehyd, wobei der Effekt für DME-Propen-Mischungen ausgeprägter ist. Der Acetaldehydgehalt nimmt bei Substitution des Propens durch DME ab, steigt jedoch bei Zugabe von Ethanol. Die molaren Anteile von CH_2O sind höher für DME-haltige Gemische und die von CH_3CHO sind höher für die jeweiligen Ethanol-Propen-Mischungen. Diese Befunde werden bei Betrachtung der detaillierten Reaktionspfade (Abbildungen 5 und 10) verständlich, die charakteristische Intermediate und Zersetzungswege aufzuzeigen; z.B. bildet CH_3OCH_2 bei DME-Zusatz $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$ und CH_3CHOH reagiert in den Ethanolgemischen zu $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$.^[68]

Diese vergleichsweise einfachen Beispiele belegen die Komplexität der Verbrennung von Oxygenat-Kohlenwasserstoff-Mischungen, wobei die beobachteten Trends einerseits eng mit spezifischen Eigenschaften der Brennstoffmoleküle zusammenhängen und andererseits von den Verbrennungsbedingungen bestimmt werden. Weitere Experimente und

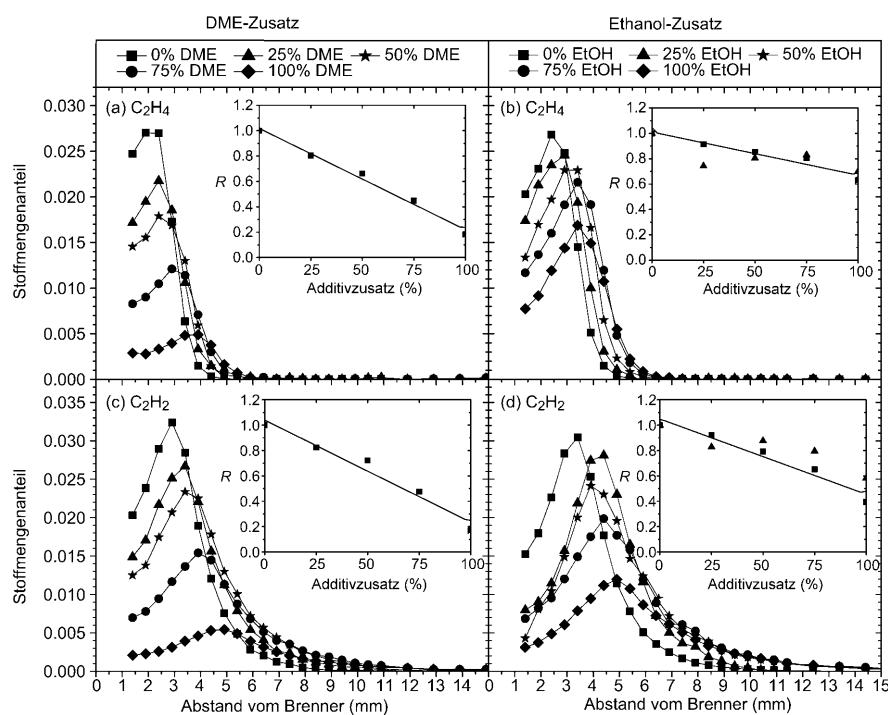


Abbildung 14. Verlauf der Stoffmengenanteile von Ethen und Acetylen bei der Verwendung von Dimethylether-Propen- und Ethanol-Propen-Mischungen als Brennstoff (vorgemischte Flammen mit einem C/O-Verhältnis von 0.5 bei 40 mbar). Die Einschübe zeigen die entsprechenden Spitzenwerte der Stoffmengenanteile im Vergleich zu einer reinen Propen-Flamme (0% Additiv); R: Verhältnis der maximalen Stoffmengenanteile. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [68]; Copyright (2008) American Chemical Society.

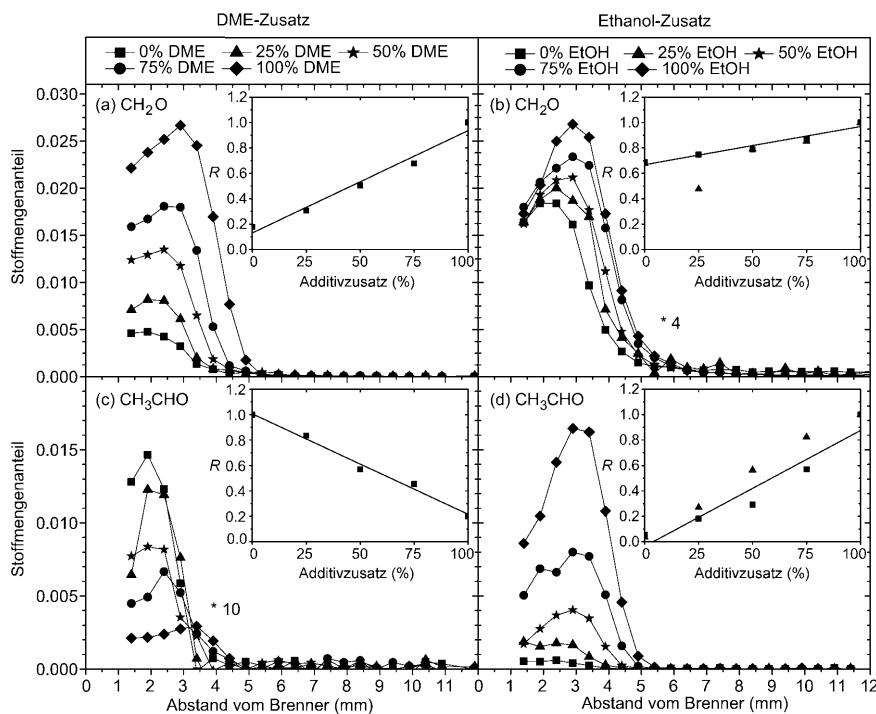


Abbildung 15. Stoffmengenanteile von Formaldehyd und Acetaldehyd in Dimethylether-Propen-Flammen und in Ethanol-Propen-Flammen (vorgemischte Flammen mit einem C/O-Verhältnis von ca. 0.5 bei 40 mbar). Zum einfacheren Vergleich sind in (b) die Stoffmengenanteile mit dem Faktor 4 und in (c) mit 10 multipliziert; R: Verhältnis der maximalen Stoffmengenanteile. Wiedergabe nach Lit. [68]; Copyright (2008) American Chemical Society.

Modellierungen sind notwendig, um effiziente Strategien zur Verminderung des Schadstoffaustausches zu entwickeln, da Rußpartikel und PAKs auf der einen und problematische Oxygeneate auf der anderen Seite in gegensätzlicher Weise vom Brennstoffgemisch und den Verbrennungsverhältnissen beeinflusst werden. Gegenwärtige Modelle beschreiben das Zersetzung- und Oxidationsverhalten für einige Oxygenat-Brennstoffe sowie deren Mischungen recht gut, jedoch haben die Hauptreaktionen, die zur Bildung von Ketenträgern der radikalischen Reaktionssequenz führen, einen großen Einfluss auf den Gesamtlauf der Verbrennung. Zuverlässige Vorhersagen von Schadstoffemissionen erfordern jedoch die weitere Verbesserung der chemischen und kinetischen Kenntnisse der beteiligten Spezies durch experimentelle und theoretische Verfahren.^[73,74]

4.4. Propanol

Für Propanol existieren die Isomeren 1-Propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$) und 2-Propanol (CH_3COHCH_3), beide gelten als Kandidaten für alternative Brennstoffe aus Biomasse.^[75] Ferner spielen die Verbrennungsreaktionen von Propanol auch bei der Verbrennung von Butanol eine Rolle. Einige detaillierte Untersuchungen der Verbrennungsschemie von Propanol und anderer oxygениerter C_3 -Verbindungen (z. B. Aceton und Propanal) sind inzwischen verfügbar.^[76-80] Bei der Verbrennung eines Oxygenat-Kohlenwasserstoff-Gemisches mit 2-Propanol-Zusätzen wurden im Motorenabgas hohe Konzentrationen von Aceton nachgewiesen. Dies belegt, dass Carbonylverbindungen generell – und nicht etwa nur im Falle von Ethanol – als potenziell problematische Emissionen bei der Verbrennung von Alkanolen betrachtet werden müssen.^[81] Durch Vergleich der Flammen des 1- und 2-Propanol kann der Einfluss der Molekülstruktur des Brennstoffs auf die Reaktionswege und Konzentrationsprofile ermittelt werden.

Abbildung 16 stellt die Zersetzungspfade beider Brennstoffe dar. Hierbei wurden H-Abstraktion und die folgende β -Spaltung – typische Reaktionen bei der Hochtemperaturverbrennung – als erste Schritte des Brennstoffabbaus angenommen.^[76] Beträchtliche Unterschiede sind offenkundig und wurden durch EI- und PI-MBMS-Experimente belegt.^[76] Die

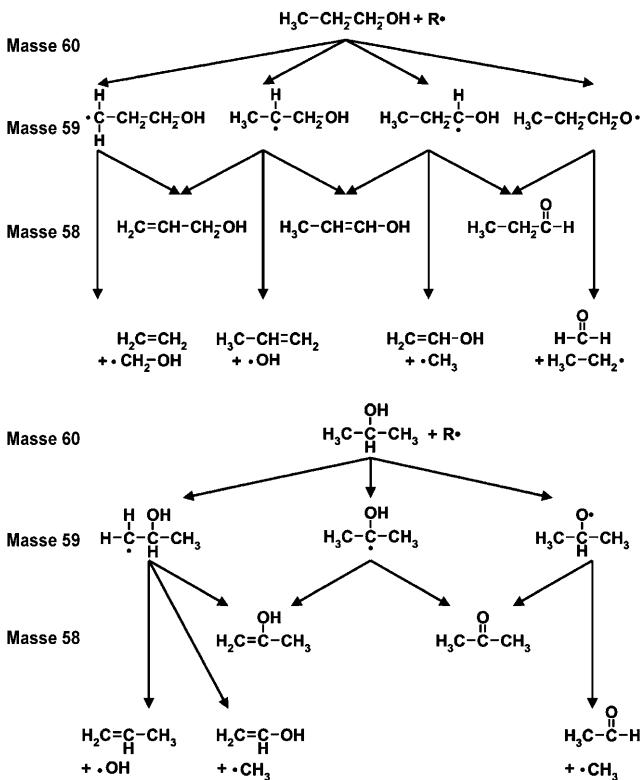


Abbildung 16. Wahrscheinliche Intermediate des Brennstoffabbau in Flammen des 1-Propanol (oben) und 2-Propanol (unten). Wiedergabe nach Lit. [76] mit Genehmigung des Combustion Institute.

anfängliche H-Abstraktion führt im Falle des 1-Propanols zu vier unterschiedlichen Radikalen der Masse 59^[*] und im Fall von 2-Propanol zu drei unterschiedlichen Spezies. Aus den vier ersteren Radikalen können 1-Propenol, 2-Propen-1-ol und Propanal (m/z 58) als Hauptprodukte gebildet werden, während die drei letzteren zu Aceton und Propen-2-ol führen können. Die Identifizierung von Isomeren und Spezies gleicher Nominalmasse ist in Abbildung 17 für das Signal bei m/z 56 gezeigt. Für diese Massenzahl kommen eine Reihe von C₄H₈- und C₃H₄O-Verbindungen in Betracht, die durch PI-MBMS unterschieden werden können. Die Ionisierungssenergien für Methylketen, 2-Buten, 1-Buten, Propenal und Propinol sind aufgeführt. Die Anwesenheit von 2-Buten und Propenol kann für beide Brennstoffe bestätigt werden. 1-Buten wurde lediglich in der 2-Propanol-Flamme anhand der Ionisierungsschwelle bei 9.55 eV nachgewiesen.^[76] Methyl-

[*] In den MBMS-Experimenten werden die Spezies als positive Ionen nachgewiesen und über ihr Masse/Ladungs-Verhältnis (m/z) identifiziert. Im Einklang mit der in der Literatur gängigen Praxis werden die entsprechenden ungeladenen Spezies in der Flamme angegeben.

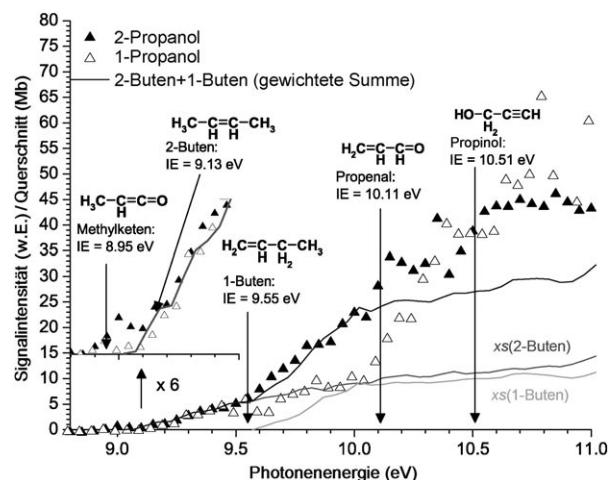


Abbildung 17. Verlauf der Photoionisationseffizienz (PIE) für m/z 56 bei Untersuchung vorgemischter, fetter ($\Phi = 1.9$) Flammen des 1- (Δ) und 2-Propanol (▲) (47 mbar) im Vergleich zu den PIE-Verläufen für 1- und 2-Buten. Bis zu einer Photonenenergie von 10.10 eV können die Ergebnisse der Flammenmessung gut wiedergegeben werden, wenn in der 1-Propanol-Flamme der Ionisationsquerschnitt für 2-Buten und in der 2-Propanol-Flamme eine gewichtete Summe (60:40) der Querschnitte von 1- und 2-Buten angenommen wird. Wiedergabe nach Lit. [76] mit Genehmigung des Combustion Institute.

keten wurde in mageren 1-Propanol-Flammen gefunden.^[78] Die höhere Massenauflösung des EI-MBMS-Instruments ermöglicht hingegen Unterscheidung von C₄H₈ (56.062 g mol⁻¹) und C₃H₄O (56.026 g mol⁻¹). Für eine große Zahl von Zwischenprodukten konnten die Stoffmengenanteile in der Flamme als Funktion der Stöchiometrie bestimmt werden. Deutliche Unterschiede ergeben sich dabei für die Oxygenate, von denen bei der Verbrennung von 1-Propanol überwiegend CH₂O, CH₂OH, CH₃O, CH₃CHO und C₂H₅OH gebildet werden, während im Falle von 2-Propanol das Aceton dominiert. Propan findet sich jedoch nur in der 1-Propanol-Flamme.

Die Verbrennung von Aceton als einer Komponente aus dem Aceton-Butanol-Ethanol(ABE)-Fermentationsprozess^[82] wurde mit der Verbrennung der isomeren Propanole verglichen.^[78] Exemplarisch zeigen die Photoionisations-Effizienz(PIE)-Spektren in Abbildung 18 Beiträge von Ethenol und Acetaldehyd zum m/z 44-Signal und von Keten und Propen zu m/z 42. Die relativen Anteile sind brennstoffabhängig, wobei die Ethenolbeiträge in der 1-Propanol-Flamme größer sind als in den 2-Propanol- und Aceton-Flammen. Viele Aspekte der Verbrennung von Aceton ähneln der von 2-Propanol, dessen direktes Dehydrierungsprodukt Aceton ist. Zudem befindet sich die funktionelle Gruppe in beiden Verbindungen am gleichen Kohlenstoffatom, die Molekülstrukturen sind symmetrisch in Bezug auf die beiden Methylgruppen. Propen kann als direktes Zerfallsprodukt aus 2-Propanol entstehen, jedoch nicht aus Aceton. Keten ist dagegen aus Aceton nach H-Abstraktion leicht zugänglich ($\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3$).

Neben den in Ethanol- und DME-Flammen dominierenden C₁- und C₂-Intermediaten treten in den Flammen der C₃-Oxygenate auch höhere C_nH_yO-Spezies auf (Abbildung 19),

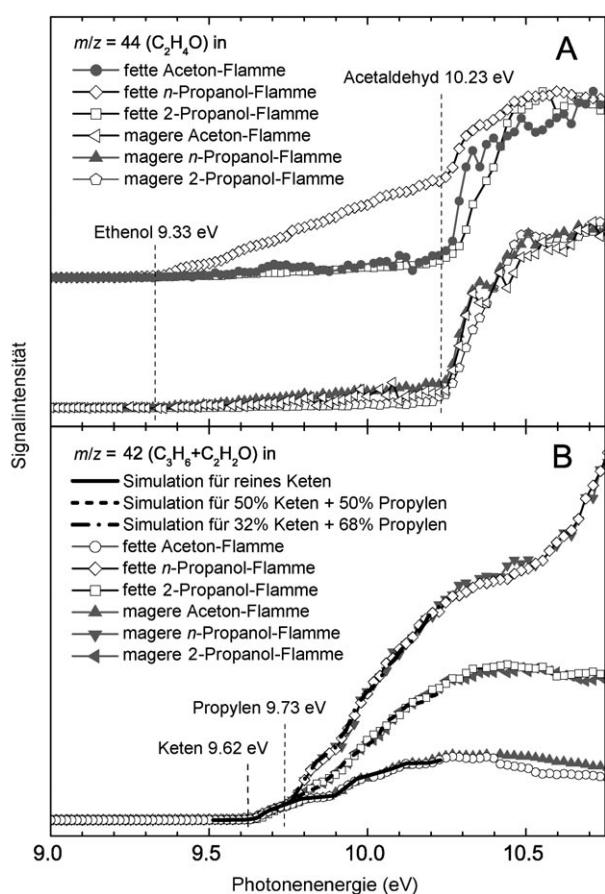


Abbildung 18. A) PIE-Spektren der Masse 44 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) in vorgemischten, fetten ($\Phi = 1.8$) und mageren ($\Phi = 0.75$) Niederdruckflammen des n -Propanol und 2-Propanol. B) PIE-Spektren der Masse 42 ($\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}$) in den gleichen Flammen. Die Literaturwerte der Ionisierungsenergien der anhand beobachteter Ionisierungsschwellen identifizierten Spezies sind angegeben. Wiedergabe nach Lit. [78] mit Genehmigung des Combustion Institute.

wie z. B. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ und $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ in Propanal-Flammen.^[79] Bei $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ könnte es sich um Butanon, Butenole oder ungesättigte bzw. cyclische Ether handeln; ein Beispiel für letztere ist das Tetrahydrofuran (THF), dessen Verbrennungsschemie als Modellsystem dieser Ether dient.^[83] Im Gegensatz zu den C-C-Verknüpfungsreaktionen, die zur Entstehung von Ruß führen, sind die chemischen Prozesse bei der Bildung höherer Oxygenate in der Flammenchemie weitgehend unbekannt. Vor kurzem publizierte Modellrechnungen stellen einen Mechanismus zur Verfügung, der we-

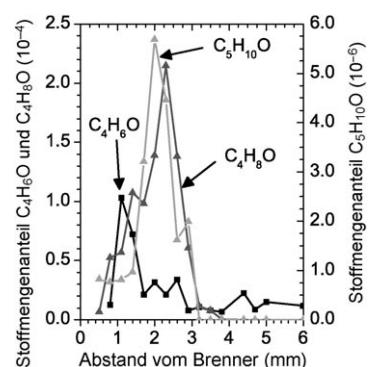


Abbildung 19. Verlauf der Stoffmengenanteile von $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ und $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ in einer vorgemischten Propanal-Flamme ($\Phi = 1.0$; 50 mbar). Wiedergabe nach Lit. [79] mit Genehmigung des Combustion Institute.

sentliche Charakteristika bei der Verbrennung von Propanol reproduzieren kann.^[77]

Um generelle Trends im Hinblick auf mögliche Emissionen zu verdeutlichen, stellt Tabelle 2 die maximalen Stoffmengenanteile potenzieller Schadstoffe für eine Reihe von Flammen unterschiedlicher Brennstoffe zusammen.^[78] Trotz unterschiedlicher Stöchiometrien der Flammen und beträchtlicher Unsicherheiten in den absoluten Schadstoffanteilen deuten diese Befunde darauf hin, dass Brennstoffe auf Erdölbasis mehr toxische Kohlenwasserstoffe (wie 1,3-Butadien) erzeugen, während Oxygenat-Brennstoffe zu Emissionen einer Reihe toxischer Sauerstoffverbindungen (wie Aldehyde, Ketone und Methanol) führen können.^[78] Bei vergleichbaren Verbrennungsbedingungen hängen die Konzentrationen dieser unerwünschten Stoffe entscheidend von der chemischen Zusammensetzung des Brennstoffs ab. Mit zunehmender Größe der Brennstoffmoleküle steigt für Kohlenwasserstoffe und ebenso für Oxygenate die Zahl der möglichen Reaktionswege stark an, sodass bezüglich mechanistischer Verallgemeinerungen Vorsicht geboten ist.

4.5. Butanol

Biobutanol ist als Biokraftstoff ein viel versprechender Kandidat, der gegenüber anderen Energieträgern verschiedene Vorteile bietet: höherer Energiegehalt, niedrigere Wasseraufnahme, bessere Mischbarkeit mit gegenwärtigen Kraftstoffen und unproblematische Verwendung in konventionellen Motoren.^[84] Die Erzeugung von Biobutanol ist Gegenstand intensiver Forschung,^[10, 75, 82, 85–87] die bis in das 19.

Tabelle 2: Vergleich der maximalen Stoffmengenanteile der hauptsächlichen Kohlenwasserstoff- und Oxygenat-Schadstoffe (Zeilen) in fetten Kohlenwasserstoff- und fetten Oxygenat-Flammen (Spalten). Die Literaturstellen der Messwerte finden sich in der Originalarbeit.^[78]

Brennstoff→ Spezies↓	Propen	Propan	Benzol	Aceton	1-Propanol	2-Propanol	Methylacetat	Ethylformiat
1,3-Butadien	2.4×10^{-3}	4.0×10^{-4}	1.5×10^{-3}	1.3×10^{-4}	9.1×10^{-5}	1.4×10^{-4}	2.8×10^{-5}	1.1×10^{-4}
Formaldehyd	3.7×10^{-3}	3.0×10^{-3}	2.3×10^{-3}	3.0×10^{-4}	6.9×10^{-3}	2.8×10^{-3}	1.6×10^{-2}	4.4×10^{-3}
Methanol	–	3.4×10^{-4}	–	2.8×10^{-3}	8.1×10^{-4}	2.9×10^{-4}	3.8×10^{-3}	5.2×10^{-4}
Acetaldehyd	4.2×10^{-4}	2.6×10^{-4}	–	1.2×10^{-3}	5.2×10^{-3}	1.1×10^{-3}	2.7×10^{-4}	3.9×10^{-3}
Methylethylketon	–	–	–	1.4×10^{-3}	1.2×10^{-5}	4.2×10^{-5}	–	–

Jahrhundert zurückgeht. Die mikrobielle Synthese von Butanol wurde bereits von Louis Pasteur beschrieben und von Chaim Weizmann zur technischen Anwendung geführt.^[85] Durch zielgerichtete Variation der Bioverfahrenstechnik lassen sich auch 1-Butanol oder *iso*-Butanol^[*] erhalten.^[10,75,87]

Alkohole mit verzweigten Ketten weisen höhere Oktanzahlen auf. Bei der ABE-Fermentation kann auch Lignozellulose zum Einsatz kommen, sodass Haushaltsabfälle sowie faserige Rückstände aus der Landwirtschaft verwendet werden können.^[86]

Neue Studien zur Verbrennung von Butanol erfahren derzeit verstärkte Aufmerksamkeit.^[88–91] Die vier Strukturisomere (1-, 2-, *iso*- und *tert*-Butanol) haben unterschiedliches Zünd- und Reaktionsverhalten, jedoch sind ihre globalen Verbrennungseigenschaften wie die Wärmefreisetzung und auch die CO₂-Emissionen sehr ähnlich.^[88,89,91] In Bezug auf die Hauptkomponenten und die Temperaturprofile sind die vorgemischten laminaren Flammen dieser Brennstoffe bei identischer Stöchiometrie nahezu ununterscheidbar (Abbildung 20). Die Art und Menge der stabilen und reaktiven In-

über H-Abstraktionen abgebaut werden, während 2-Butanol und *tert*-Butanol durch Dehydratisierung zur Freisetzung von Alkenen führen. Zudem liefern die Modellierungen eine mit den vorhandenen experimentellen Daten konforme Erklärung der Zündverzugszeiten.^[91]

Auf Grundlage von Experimenten in Rührreaktoren und Flammen wurde ein Modell für die Verbrennung von 1-Butanol entwickelt.^[11,90] Unter den Zwischenprodukten wurden größere Mengen an CH₄, CH₂O, C₂H₄ und C₃H₆ nachgewiesen sowie kleinere Anteile von C₂H₆, C₂H₂ und CH₃CHO. Auch 1-Buten wurde nachgewiesen, ferner wurden geringe Mengen an Butanal, Propanal, 2-Propenal und Epoxiden (Oxiran, Methyloxiran und Ethyloxiran) beobachtet. Das kinetische Modell beinhaltet unimolekulare Zerfallsreaktionen, H-Abstraktionen, β-Spaltungen sowie Isomerisierungen und reproduziert die meisten der experimentellen Trends.^[90] Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ist die H-Abstraktion für den Großteil des Brennstoffabbaus verantwortlich, wogegen unimolekularen Reaktionswegen nur eine untergeordnete Rolle zukommt.^[90] Bei Betrachtung der beteiligten Spezies wird offensichtlich, dass eine Verbesserung der Verbrennungskinetik kleinerer Alkohole für die Entwicklung eines Verbrennungsmodells für Butanol sehr vorteilhaft wäre. Ein Vergleich der Intermediate bei der Verbrennung von 1-Butanol und *n*-Butan in Gegenstrom-Diffusionsflammen zeigt deutliche Unterschiede.^[11] Die Stoffmengenanteile von Methan und vielen C₂- und C₃-Verbindungen sind für beide Brennstoffe ähnlich, doch führt 1-Butanol zu größeren Mengen von CH₂O, CH₃CHO, C₃H₇CHO und 1-C₄H₈. Wie bei den zuvor behandelten kleineren Oxygenaten bleibt die C-O-Bindung während mehrerer Schritte des Brennstoffabbaus intakt. Die Befunde für 1-Butanol können durch das in Abbildung 2 gezeigte Szenario erklärt werden.

Die mit EI-MBMS bestimmten Stoffmengenanteile einiger Intermediate sind in Abbildung 21 für vorgemischte Niederdruckflammen des 1-Butanol mit unterschiedlicher Stöchiometrie gezeigt. Die Identifizierung der Isomere wird durch PI-MBMS-Messungen gestützt. Butanal, Ethenol, 1-Buten und das Hydroxymethylen-Radikal (CH₂OH), das zu Formaldehyd zerfallen kann, sind entsprechende β-Spaltprodukte der C₄H₈OH-Radikale mit den Radikalstellen in der α-, β- bzw. γ-Position. Diese Isomere tragen erheblich zu den Signalen für C₄H₈O, C₂H₄O, C₄H₈ und CH₂O bei. Ferner sind die Stoffmengenanteile von C₃H₃ und Benzol als typische Rußvorläufer gezeigt.

Ein quantitativer Vergleich der Intermediate in den vorgemischten Flammen aller vier Butanole unter identischen Bedingungen ist bislang noch nicht vorgenommen worden. Als Beispiele zeigt Abbildung 22 C₃H₄ (Allen und Propin) als Vertreter der Kohlenwasserstoffe und C₂H₄O (Ethenol und Acetaldehyd) als typische oxygenierte Intermediate. Die Summe der Isomere wurde mittels EI-MBMS bestimmt; sie wurde durch unabhängige PI-MBMS-Messungen (nicht gezeigt) bestätigt, bei denen eine Unterscheidung der Isomere möglich ist. Die Ergebnisse sind konsistent mit den aus den Molekülstrukturen der Brennstoffe resultierenden Zersetzungspfaden. Die hohen C₃H₄-Anteile in Flammen von *tert*-Butanol und *iso*-Butanol lassen sich auf die unimolekulare

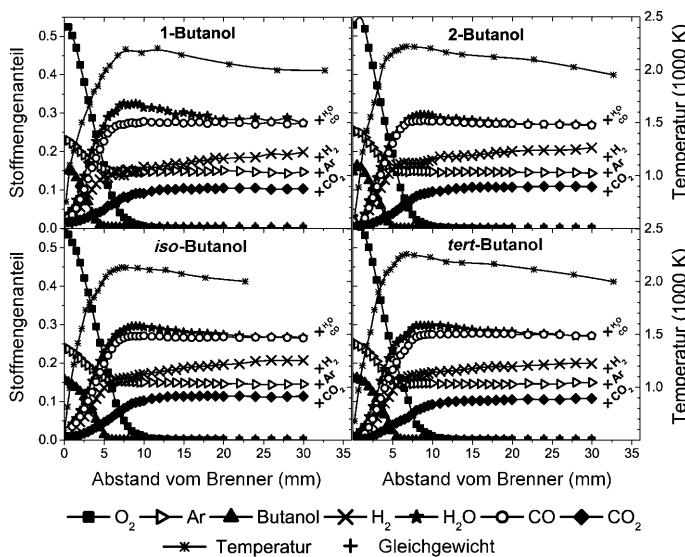


Abbildung 20. Hauptkomponenten (EI-MBMS Messungen) und Temperaturprofile (bestimmt durch Laser-induzierte Fluoreszenz von zugesetztem NO) in vorgemischten Butanol-Sauerstoff-Argon-Flammen bei 40 mbar. Die vier isomeren Butanole wurden unter identischen, brennstoffreichen ($\Phi = 1.71$) Bedingungen verbrannt. Weiterhin sind die Gleichgewichtswerte bei einem Abstand von 32 mm vom Brenner angegeben. Unabhängige PI-MBMS-Ergebnisse (hier der Übersicht halber weggelassen) stimmen mit diesen Befunden hervorragend überein.

termediate bei der Verbrennung hängt dagegen entscheidend von der Molekülstruktur des Brennstoffs ab und lässt sich durch die kritischen ersten Schritte beim radikalischen Abbau des Brennstoffs erklären.^[88,89] Stoßrohrexperimente und Ergebnisse von Modellrechnungen deuten darauf hin, dass die reaktiveren Isomere 1-Butanol und *iso*-Butanol vor allem

[*] Zur besseren Lesbarkeit beim Vergleich der vier Isomere wird die Schreibweise *iso*-Butanol hier gegenüber Isobutanol bevorzugt.

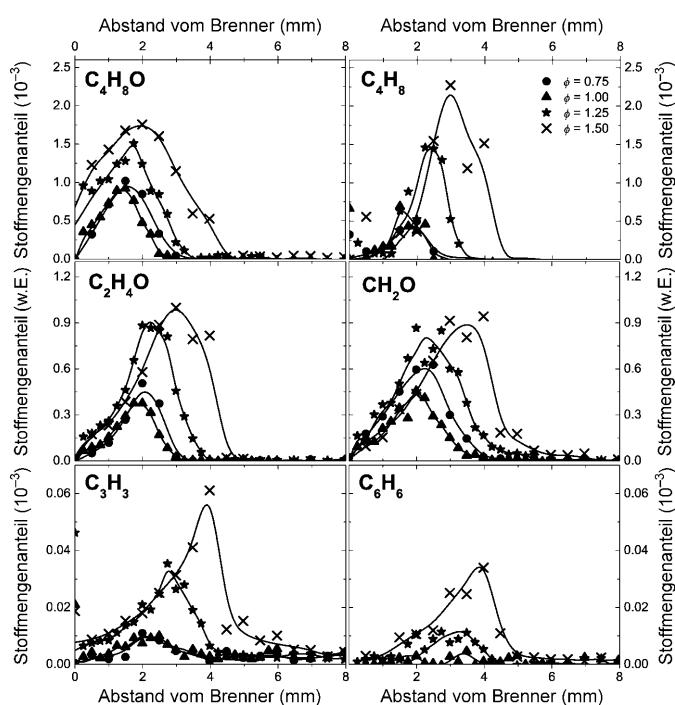


Abbildung 21. Intermediatprofile aus 1-Butanol-Flammen als Funktion der Stöchiometrie. Absoluter Massenfluss, Druck und Argonanteil entsprechen der Flamme mit $\phi = 1.71$ aus Abbildung 20.

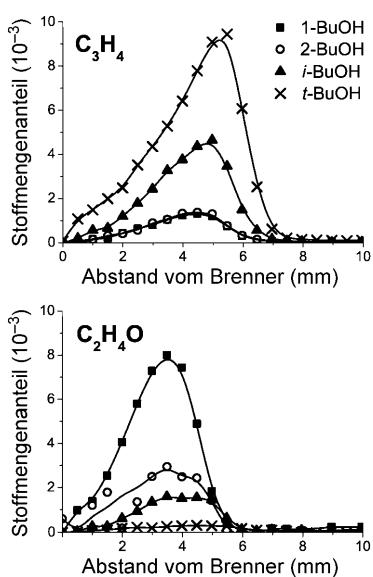


Abbildung 22. Mit EI-MBMS bestimmte Stoffmengenanteile von C_3H_4 (Summe von Allen (CH_2CCH_2) und Propin (CH_3CCH)) und $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (Summe von CH_2CHOH und CH_3CHO) als Funktion des Brennerabstands für fette Flammen ($\phi = 1.71$) der vier Butanolisomere.

Dehydratisierung zu Isobuten und den darauf folgenden Abbau zu C_3H_4 zurückführen.^[91] Im Unterschied dazu werden die höchsten Stoffmengenanteile für $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ in den 1-Butanol- und 2-Butanol-Flammen gefunden, für die direkte Reaktionspfade zu $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ existieren. Aufgrund der leichten Eliminierung von Wasser sind die Oxygenatkonzentrationen in der *tert*-Butanol-Flamme am geringsten. Dieser Aspekt ist eine

bedeutende Abweichung von dem generellen Muster, dass die C-O-Bindung bei der Verbrennung von Alkoholen erhalten bleibt.

Die Bildung von Ethenol und dem tautomeren Acetaldehyd wird heutzutage als ein generelles Charakteristikum der Pyrolyse von Alkoholen angesehen.^[17a, 18] Die PIE-Spektren in Abbildung 23 deuten an, dass die Bildung der $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ -

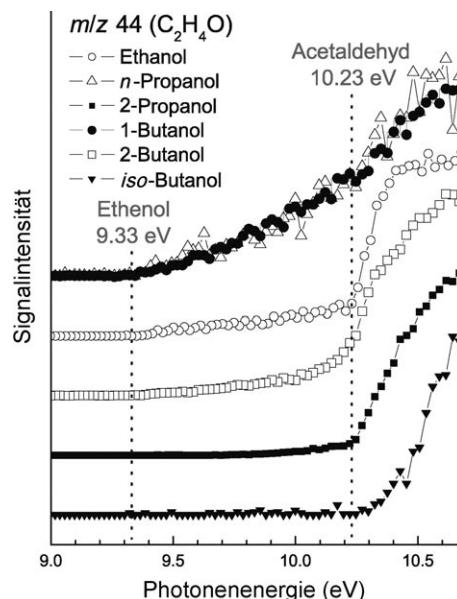


Abbildung 23. PIE-Spektren von m/z 44 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), bei der Pyrolyse von Alkoholen. Die gestrichelten Linien zeigen die Ionisierungsschwellen für Ethenol (9.33 eV) und Acetaldehyd (10.23 eV).

Isomere in spezifischem Zusammenhang mit der Struktur des Alkohols steht, insbesondere in Hinblick auf die Stellung der OH-Gruppe. Die Rolle von Enolen in der Verbrennungschemie wird gegenwärtig generell diskutiert,^[92] sowie auch in Bezug auf die Oxidation von Butanol.^[92b] Die Bildungswege der Enole sind noch Gegenstand intensiver Forschung, doch folgerten die Autoren von Lit. [92b] bereits, dass Enole in Flammen nahezu ebenso häufig wie Aldehyde vorkommen können.

Die Verbrennungschemie höherer Alkohole weist eine noch größere Reaktionsvielfalt als die von Kohlenwasserstoffen auf. Mit zunehmender Detailkenntnis der Elementarschritte und Reaktionsmechanismen wird der entscheidende Einfluss der Brennstoffstruktur auf die Zusammensetzung der Intermediate immer offensichtlicher. Die Art und die Menge spezifischer Oxygenate, auch der unerwünschten Verbrennungsemisionen wie Aldehyde, Ketone und Epoxide, sind ohne genaueres Verständnis der Reaktionssequenzen kaum vorhersagbar. Parallel zur Grundlagenforschung in der Verbrennungschemie wird durch gentechnische Eingriffe in Stoffwechselwege nach praktischen Wegen zur Herstellung verschiedener Alkohole gesucht (Abbildung 24).^[93] Eine kritische Analyse der optimalen Kombination von Brennstoffherstellung und Verbrennungsprozess wird eine sehr enge interdisziplinäre Zusammenarbeit erfordern.

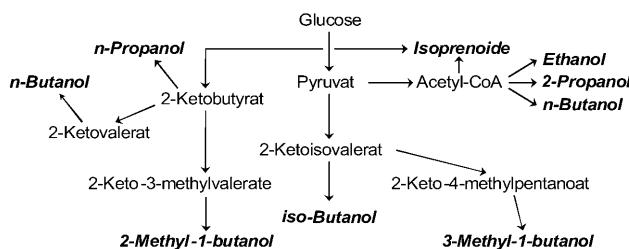


Abbildung 24. Stoffwechselpfade für die Produktion potenzieller Biokraftstoffe. Die im Originalartikel aufgeführten Biokraftstoffe sind kursiv gesetzt. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [93]; Copyright Elsevier (2008).

4.6. Biodiesel – Ester

Der von Rudolf Diesel entwickelte Motor bei der Weltausstellung 1900 in Paris soll mit Erdnussöl gelaufen sein; die direkte Verwendung von Pflanzenölen als Kraftstoffe bereitet jedoch wegen der hohen Viskosität, der Rußbildung und der schlechten Zündegenschaften erhebliche Probleme.^[25] Heutige Biodieselkraftstoffe sind Methyl- und Ethylester pflanzlicher und tierischer Fettsäuren verschiedener Herkunft.^[25,26,28] In verschiedenen Teilen der Welt wird Biodiesel aus heimischen Ölpflanzen wie z.B. aus Sojabohnen, Raps, Palmfrüchten, Oliven, Sonnenblumen oder der Purgiernuss (Jatropha) erzeugt. Biodiesel lässt sich mit Dieselkraftstoff auf Erdölbasis mischen oder auch in reiner Form in Dieselmotoren einsetzen. In Bezug auf die Abgascharakteristik ergeben sich Vorteile aus dem niedrigen Schwefel- und Aromatengehalt sowie der beträchtlichen Absenkung der Emissionen von CO, unverbranntem Treibstoff und Partikeln.^[25,26] Dagegen können die Emissionen von NO_x, Aldehyden und Ketonen allerdings zunehmen.^[28] Während Erdöldiesel vor allem gesättigte, unverzweigte C₁₂- bis C₁₈-Kohlenwasserstoffe enthält, besteht Biodiesel aus Molekülen mit langen, verzweigten oder unverzweigten Kohlenstoffketten. Wegen der Größe dieser Moleküle und ihrer chemischen Vielfalt befindet sich die Entwicklung von Verbrennungsmodellen noch in einem sehr frühen Stadium.^[94–98]

Die Verbrennung von Rapsöl-Methylester – einem Gemisch von C₁₄- bis C₂₂-Estern – wurde in Rührreaktorexperimenten untersucht und kinetisch modelliert.^[97] Zuverlässige Simulationen für die Verbrennung von Verbindungen wie Methylpalmitat (C₁₇H₃₄O₂), Methylstearat (C₁₉H₃₈O₂), Methyloleat (C₁₉H₃₆O₂), Methyllinoleat (C₁₉H₃₄O₂) und Methyllinolenat (C₁₉H₃₂O₂) als typische Inhaltsstoffe von Rapsöl- und Soja-Biodiesel erfordern Submodelle, die für einfachere, nichtsdestotrotz anspruchsvolle Brennstoffe wie Methylbutyrat,^[96b,c,98,99] Methylbutenoat^[96a] und Methyldecanoat^[95,100] entwickelt wurden. Verschiedene Aspekte der Verbrennungsreaktionen dieser Ester sind aufgrund der identischen Alkylreste vergleichbar zu denen langer *n*-Alkane wie beispielsweise von *n*-Hexadecan.^[97] Die Mechanismen werden dabei nicht nur wegen der Größe der Brennstoffmoleküle, sondern auch durch die zusätzlichen Reaktionen oxygenierter Spezies zunehmend komplexer. So wurden beispielsweise für die Modellierung der Niedertemperaturzündung von Methyldecanoat 3012 Spezies und 8820

Reaktionen berücksichtigt.^[95] Wichtige Reaktionspfade bei der Verbrennung von Estern sind die Reaktionen von Alkylperoxyradikalen, Isomerisierungen und H-Atom-Übertragungen.^[99]

Einige Aspekte der Oxidation von Estern werden durch die für die Verbrennung von Alkanen entwickelten Modelle jedoch nicht wiedergegeben; ein Beispiel ist die in Rührreaktorexperimenten beobachtete frühe Bildung von CO₂.^[97] Der Ursprung dieser CO₂-Entstehung kann mit dem Verbleib der beiden O-Atome im Ester in Verbindung gebracht werden. Allgemein formuliert können sich Methylester entweder in zwei getrennte, O-haltige Bruchstücke zersetzen, die unter anderem zur Verringerung von Rußvorläufern beitragen können, oder aber die O-C-O-Struktur des Esters führt direkt zur Bildung von CO₂. Zur direkten analytischen Aufklärung, welcher der möglichen Wege zur Bildung von CO₂ führt, wurden die zeitabhängigen CO₂-Konzentrationen in Stoßrohrexperimenten mittels IR-Laser-Absorption verfolgt.^[101] Diese Experimente bestätigen die hohen CO₂-Werte, die in Flammen^[102] und Reaktoren^[96b] gefunden wurden. Eine Reaktionsflussanalyse zeigt die wichtige Rolle von intermedärem CH₃OCO auf, das sich anschließend in CH₃ und CO₂ zersetzt. Die richtige Vorhersage der CO₂-Stoffmengenanteile wird als ein wesentliches Gütekriterium für die Entwicklung und Verbesserung des verwendeten Methylbutyrat-Mechanismus betrachtet, wobei die Ergebnisse der Modellierung mit den experimentellen Daten gut übereinstimmen (Abbildung 25).^[101]

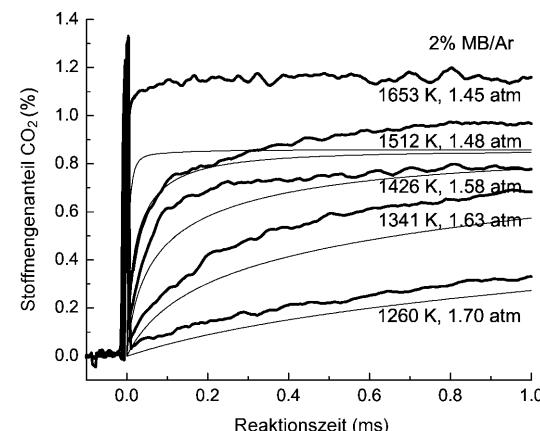


Abbildung 25. Berechnete (dünne Linien) und gemessene (dicke Linien) Konzentrations-Zeit-Profil von CO₂ bei der Pyrolyse von Methylbutyrat (MB, 2% MB in Ar). Die CO₂-Profile wurden unter der Verwendung des im Originalartikel beschriebenen verbesserten MB-Modells berechnet. Wiedergabe nach Lit. [101] mit Genehmigung des Combustion Institute.

Detailkenntnisse der Mechanismen und der Kinetik der Esterverbrennung sind für die Abschätzung der Selbstzündungscharakteristik von Biodiesel-Komponenten essenziell, insbesondere weil Oktanzahlen nicht bekannt sind.^[103] Die Selbstzündung der linearen Methylester von Butan- bis Octansäure wurde in Schnellen Kompressionsmaschinen untersucht und mit den Charakteristika der entsprechenden Alkane und Alkene verglichen.^[103] Abbildung 26 zeigt, dass

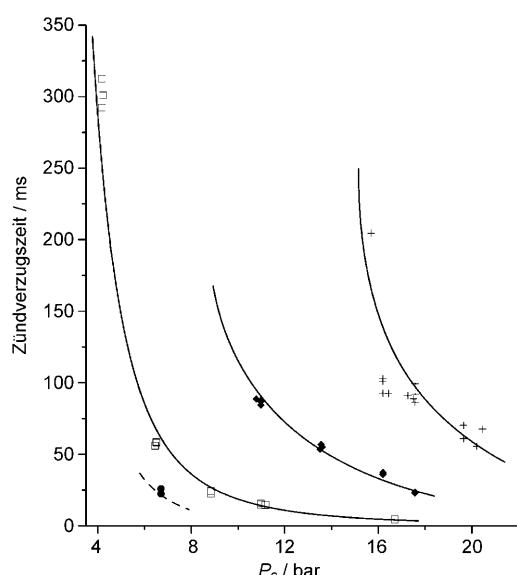


Abbildung 26. Zündverzugszeiten von Fettsäuremethylestern bei 815 ± 20 K und hohen Drücken in einer Schnellen Kompressionsmaschine. Die Gemische sind stöchiometrisch in Bezug auf „Luft“ (Stickstoff wurde durch Argon ersetzt). Fettsäureester: Methylbutyrat (+), Methylpentanoat (◆), Methylhexanoat (□) und Methylheptanoat (●). Wiedergabe nach Lit. [103] mit Genehmigung des Combustion Institute.

der Zündvorgang selbst innerhalb einer homologen Reihe von Methylestern sehr unterschiedlich sein kann, wobei Methylbutyrat am wenigsten zur Selbstzündung neigt. Ein Zusammenhang zwischen steigender Reaktivität und zunehmender Länge der Alkylkette wird erörtert. Eine sehr hohe Reaktivität wird auch dem Methoxyradikal zugeschrieben. Die detaillierte Analyse des Bereiches der kalten Flamme zeigt die Wichtigkeit von H-Atom-Übertragungen auf, die wesentlich von der chemischen Struktur des Brennstoffs abhängen. Reaktionen, die über sechsgliedrige cyclische Übergangsstrukturen ablaufen, können dabei kinetisch bevorzugt sein.^[103] Allgemeiner betrachtet addieren Alkyl- und Alkylester-Radikale im Niedertemperaturbereich leicht O₂ unter Bildung von RO₂-Radikalen; diese zersetzen sich bei höheren Temperaturen in Olefine und ungesättigte Ester, die dann weiter oxidiert werden.^[100]

Die Verbrennungsreaktionen von Ethylestern zeigen viele Parallelen, aber auch spezifische mechanistische Unterschiede zu denen von Methylestern.^[104,105] Um solche strukturellen Unterschiede herauszuarbeiten, haben Oßwald et al.^[102] identische brennstofffreie, vorgemischte Flammen der kleinsten isomeren Ester, Ethylformiat und Methylacetat, als Modell für die Verbrennung von Biodiesel untersucht. Während die globalen Verbrennungscharakteristika wie die Temperaturprofile und Stoffmengenanteile der Hauptkomponenten nahezu ununterscheidbar sind, treten in Bezug auf die Intermediate signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Brennstoffen auf. Die Entstehung der meisten Spezies und auch die auftretenden Stoffmengenanteile lassen sich durch acylische oder alkylische H-Abstraktionen und β-Spaltungen erklären. Die Stoffmengenanteile von C₂- bis C₆-Kohlenwasserstoffen sind in der Ethylformiat-Flamme höher – eine Konsequenz der Ethylgruppe, die den Aufbau von

Kohlenstoffketten begünstigt. Die Anteile dieser Verbindungen liegen jedoch deutlich unter denen in fetten Flammen reiner Kohlenwasserstoffe. Dies unterstreicht die Tendenz zur verringerten Rußbildung aus Esterkraftstoffen. Hinsichtlich der oxygenierten Intermediate führt die H-Abstraktion aus der Methoxygruppe des Methylesters vor allem zur Bildung von Formaldehyd, und H-Abstraktion aus Ethoxygruppen liefert analog vor allem Acetaldehyd.^[102]

Ergänzt wurden diese Studien durch ähnlich detaillierte Untersuchungen von Methylformiat- und Ethylacetat-Flammen, um somit die gesamte Vielfalt der Strukturvariationen abzudecken.^[94] Dabei wurden alle Experimente unter vergleichbaren Verbrennungsbedingungen durchgeführt, eine beträchtliche Zahl von Spezies wurde quantitativ mittels PI-MBMS bestimmt und die Resultate mit Simulationsrechnungen verglichen. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Abbildung 27 zusammengefasst. Das kinetische Modell berücksichtigt als Initiationsreaktionen den unimolekularen Zerfall und H-Abstraktionen. Bei den Methylestern führt der unimolekulare Zerfall zum Bruch der C-O-Bindung unter Bildung von CH₃- oder CH₃O-Radikalen. Der Zerfall von Ethylestern kann dagegen über eine sechsgliedrige pericyclische Übergangsstruktur zur Bildung von C₂H₄ führen. Diese Elimierungsreaktion kann auch als Grund dafür angesehen werden, warum Ethylester leichter zündbar sind.^[105] Die Konzentrationsprofile der meisten Spezies in Abbildung 27 werden durch das kinetische Modell gut wiedergegeben. Aufgrund der direkten Bildung von Ethen sind C₂-Verbindungen in den Flammen der Ethylester häufiger (Abbildung 27, Spalte a). Methylester führen zu mehr Formaldehyd, das ihr direktes Abbauprodukt ist (Spalte b). Bei den Acetaten führen H-Abstraktion und β-Spaltung zu erhöhten Ketenanteilen (Spalte c), und Methan entsteht vor allem aus Methylradikalen (Spalte d). Die Ethylacetat-Flamme weist am meisten Acetaldehyd auf, hier kann dieser direkt gebildet werden.^[94]

Mit Blick auf eine Erweiterung dieser Datenbasis hin zu größeren Estern haben wir begonnen, den Einfluss der wichtigsten Strukturmotive auf die Verbrennungsschemie zu untersuchen. Als ein Beispiel wurden Flammen der C₅-Isomere Methylbutyrat, Methylisobutyrate und Ethylpropionat mit PI-MBMS unter identischen Bedingungen untersucht.^[106] Die Identifizierung der Intermediate beruht auf PIE-Profilen wie den in Abbildung 28 gezeigten. Die drei C₅H₁₀O₂-Ester führen zu unterschiedlichen Zwischenprodukten, die wiederum aus der Struktur der Brennstoffe und den primären Abbau- und Oxidationsreaktionen abgeleitet werden können. In nennenswerten Mengen beobachtete Oxygenate sind C₂H₂O mit m/z 42 (Keten), C₃H₄O mit m/z 56 (Methylketen) und C₄H₆O mit m/z 70 (Ethylketen/Dimethylketen). Die feinen Unterschiede beim Vergleich der Brennstoffe lassen sich auf die Zersetzungsmechanismen zurückführen. So findet sich in der Methylisobutyrate-Flamme Dimethylketen, in der von Methylbutyrate dagegen Ethylketen. Wie in der Originalliteratur beschrieben, lassen sich beide Verbindungen auf spezifische Reaktionssequenzen zurückführen.^[106] Demgegenüber wird keine dieser Verbindungen in der Ethylpropionat-Flamme gefunden; hier sind entsprechende Reaktionswege nicht zugänglich. Stattdessen werden als charakte-

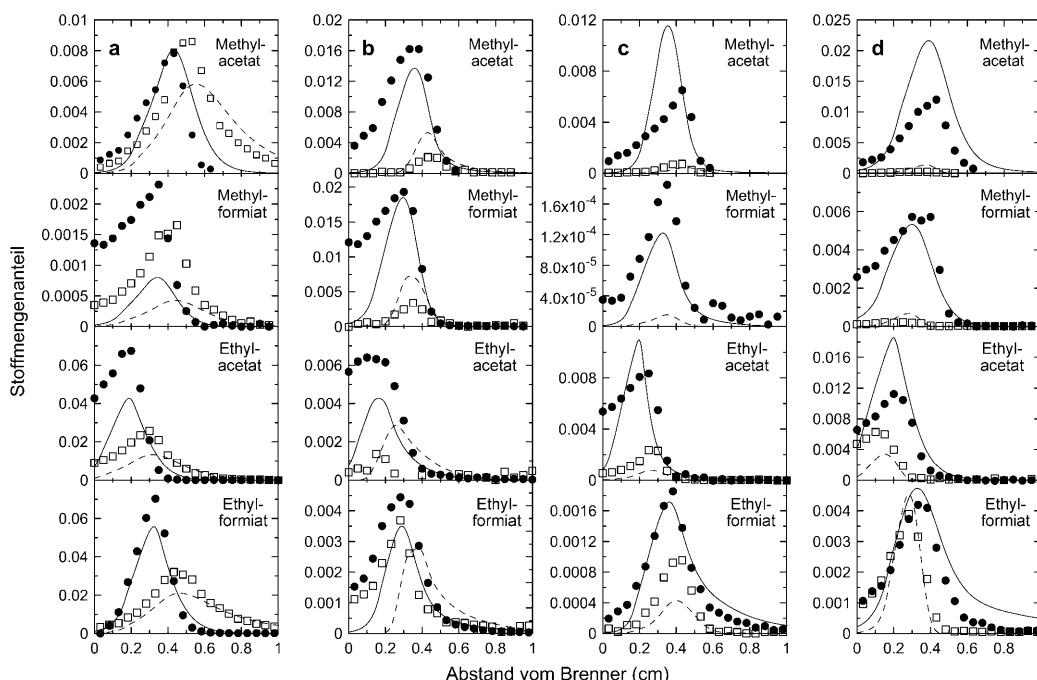


Abbildung 27. Experimentell bestimmte Konzentrationsprofile (Symbole) und berechnete Werte (Linien) für vorgemischte Flammen (bei 40 mbar) des Methylacetats, Methylformiats, Ethylacetats und Ethylformiats; die gestrichelten Linien korrelieren mit offenen Symbolen. a) Ethen (Kreise) und Acetylen (Quadrate); b) Formaldehyd (Kreise) und Formyl (Quadrate; zur besseren Sichtbarkeit mit dem Faktor 10 multipliziert); c) Keten (Kreise) und Propin (Quadrate; zur besseren Sichtbarkeit mit dem Faktor 10 multipliziert) und d) Methan (Kreise) und Acetaldehyd (Quadrate). Wiedergabe nach Lit. [94] mit Genehmigung des Combustion Institute.

ristische Spurenstoffe Keten, Methylketen und Ethan gefunden (Abbildung 28). Die Zersetzungsreaktionen von Ethylpropionat sind in Abbildung 29 dargestellt, wobei die Wege zur Bildung einiger der in Abbildung 28 gezeigten Intermediate hervorgehoben sind.

Wie in Abbildung 26 gezeigt, ist die niedrigere Reaktivität dieser kleinen Brennstoffmoleküle nicht repräsentativ für realistischere Biodiesel-Komponenten. Zudem enthält Biodiesel nicht unerhebliche Anteile ungesättigter Ester, die in Bezug auf die Niedertemperaturreaktionspfade weniger reaktiv als die entsprechenden gesättigten Verbindungen sein können.^[107] Außerdem besteht Biodiesel in der Regel aus mehr als einem Typ von Ester. Die oben dargestellten Verbrennungsmodelle sind daher nicht notwendigerweise für die Praxis relevant. Nichtsdestotrotz stellen die für diese kleineren Ester entwickelten Verbrennungsmodelle wichtige Schritte auf dem Weg zum Verständnis der Verbrennung größerer Ester dar. Da die grundsätzlichen Reaktionswege anhand dieser Modellsysteme mittlerweile recht gut verstanden sind, werden Modelle für die Verbrennung langketiger Ester – realistischerer Bestandteile von Biodiesel – auf der Grundlage der detaillierten Untersuchungen der kleineren Homologen erarbeitet.

Abbildung 30 zeigt einen Ausschnitt aus einer Reaktionsflussanalyse für ein Biodieselsurrogat aus Methyldecanoat und Methyldecenoaten und verdeutlicht die Komplexität der Niedertemperaturoxidation von Biobrennstoffen, wie sie beim Betrieb von Dieselmotoren mit Biodiesel zu erwarten ist.^[108] Der Mechanismus basiert auf dem Schema von Herbinet et al.^[95] und ist um die relevante Chemie der C=C-

Doppelbindung erweitert. Die radikalischen Zersetzungsweg der Brennstoffe hängen stark von der Temperatur ab. Bei höheren Temperaturen spielen neben unimolekularen Zersetzungsprozessen die Reaktionen kleiner Radikale eine Rolle, die an H-Abstraktionsschritten, Additionen an Doppelbindungen sowie Umlagerungsreaktionen über offene oder cyclische Übergangsstrukturen beteiligt sind. Bei niedrigeren Temperaturen, bei denen die Zündung erfolgt, sind die wichtigsten Reaktionen die Addition von Radikalen an O₂ und die Umlagerung der entstehenden RO₂-Spezies. Das Modell sagt eine frühe Entstehung von CO₂ vorher und beinhaltet viele Reaktionen, die auch bei der Niedertemperaturoxidation von Kohlenwasserstoffen auftreten.^[109] Die Abbildung 30 zeigt die Reaktionswege für das Radikal, das aus Methyldecanoat nach Abstraktion eines sekundären H-Atoms durch OH-Radikale entsteht. Bei niedrigen Temperaturen (Abbildung 30 a, 650 K) bildet sich ein ROO-Radikal, das sich in drei andere Radikale mit QOOH-Strukturen umlagern kann. Die weiteren Schritte der Oxidation umfassen Ketohydroperoxide sowie vier- und fünfgliedrige cyclische Ether. Bei höheren Temperaturen (Abbildung 30 b, 900 K) finden Umlagerungen zu anderen C₁₁-Alkylester-radikalen statt. Das Reaktionsschema beinhaltet auch ungesättigte Verbindungen. Hinsichtlich der Oxidation von Decenoat unterdrückt die Gegenwart der Doppelbindung einige Umlagerungen über H-Atom-Transfer. Die Präsenz und die Position einer Doppelbindung haben daher wichtige Einflüsse auf die Niedertemperaturchemie der Esterflammen.^[108]

Biodiesel hat sich mittlerweile auf dem Markt etabliert, jedoch stellt die strukturell vielfältige Zusammensetzung der

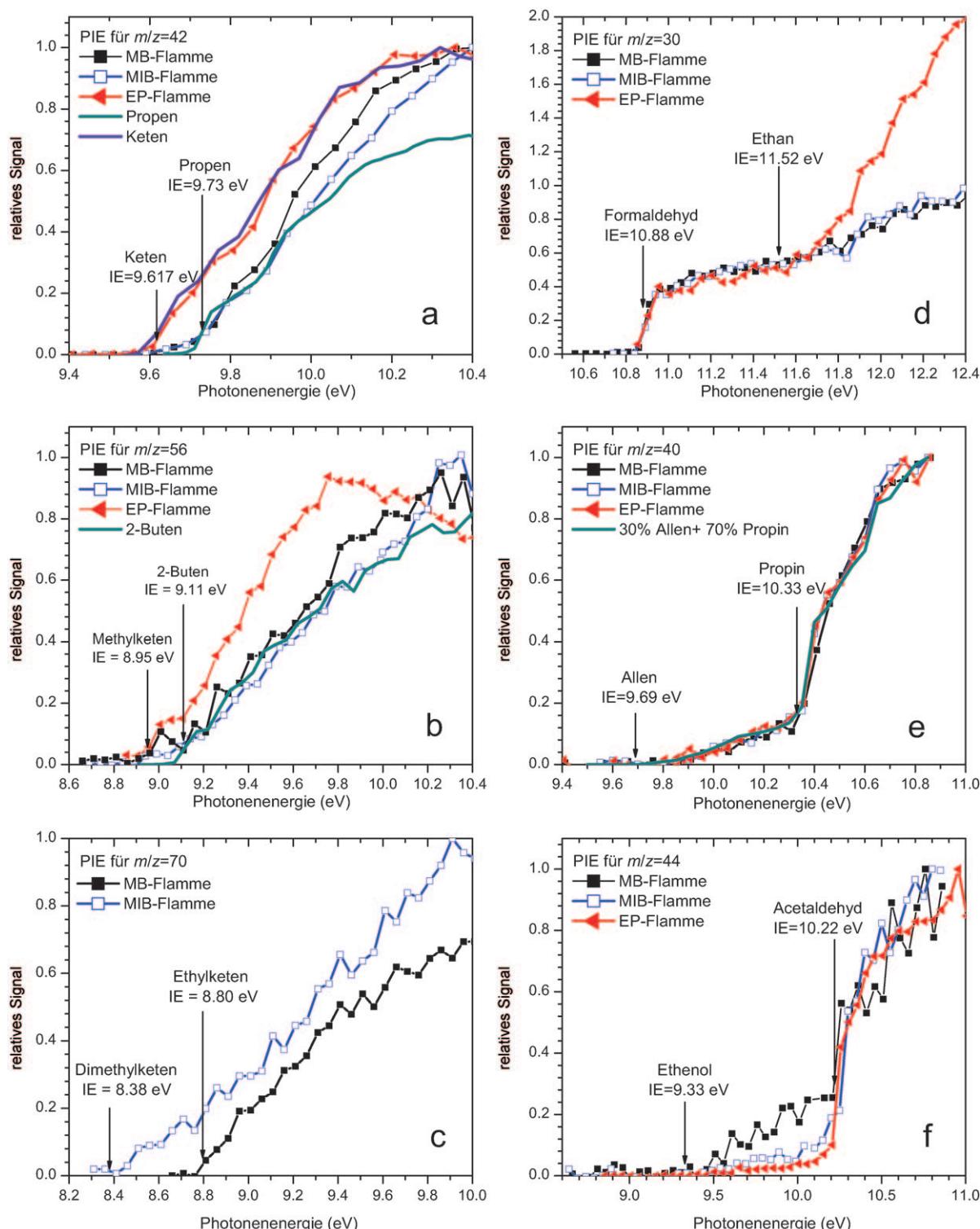


Abbildung 28. PIE-Spektren ausgewählter Intermediate in drei vorgemischten Ester-Flammen;^[106] $\Phi = 1.56$, $p = 40$ mbar. MB: Methylbutyrat, MIB: Methylisobutyrat, EP: Ethylpropionat.

Komponenten dieses Kraftstoffs die Verbrennungsschemie vor beträchtliche Herausforderungen. Parallel zum Einsatz dieser Kraftstoffe in Fahrzeugen werden detaillierte Modelle zur Verbrennung von Biodiesel entwickelt. Im Vergleich zu den oben diskutierten Alkoholen sind die Zusammensetzung und die absoluten Konzentrationen der Emissionen schwerer

vorherzusagen. Selbst für die Bestimmung globaler Eigenschaften wie des Zündverhaltens kann es notwendig sein, diese individuell für jede neue Zusammensetzung von Biodiesel zu bestimmen, die sich aus der lokalen Verfügbarkeit von Öl- bzw. Energiepflanzen ergibt.

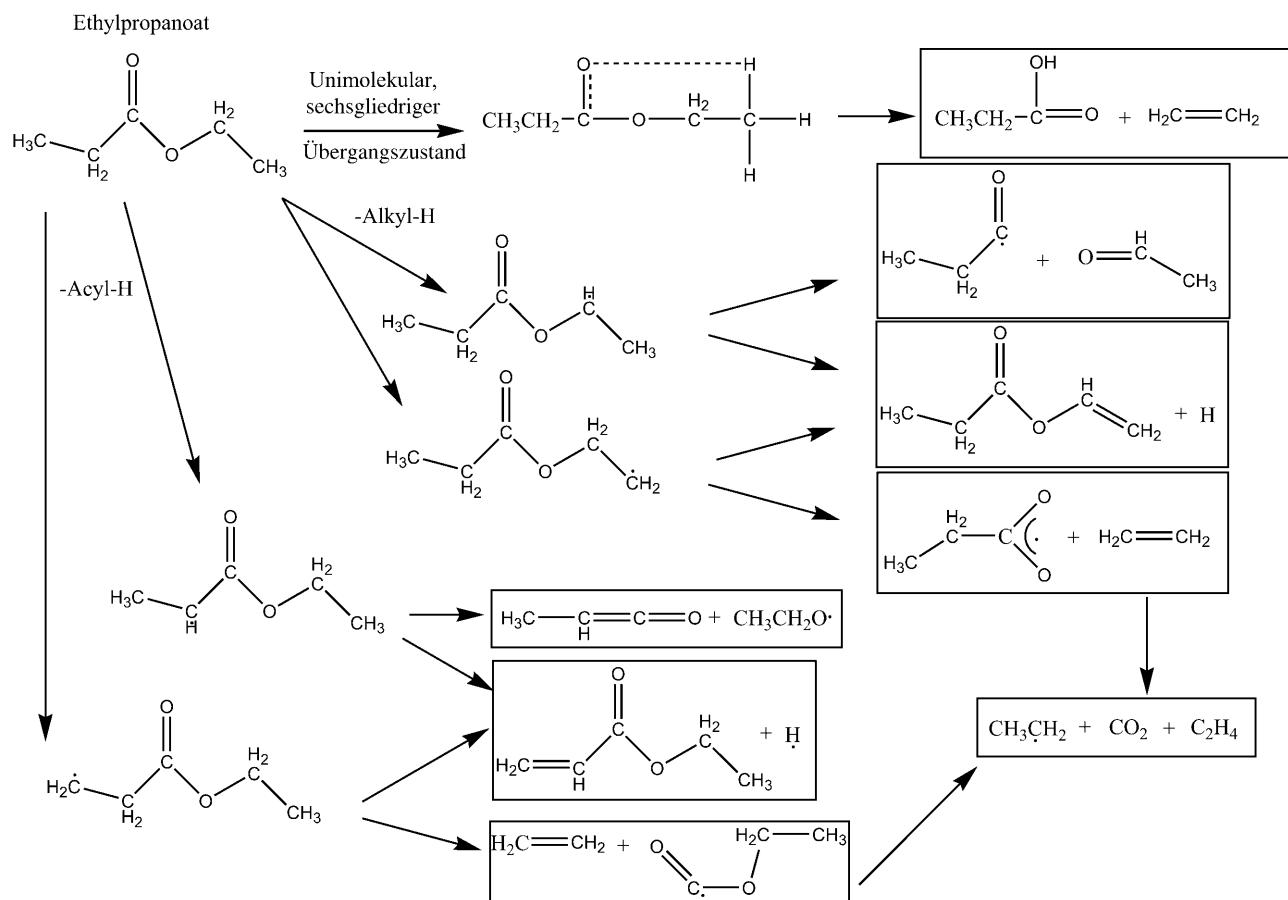


Abbildung 29. Abbauwege von Ethylpropionat durch unimolekulare, sechsgliedrige Übergangszustände oder H-Abstraktion an Acyl- und Alkylrest.^[106]

5. Ausblick: Stickstoff-haltige Biobrennstoff-Prototypen

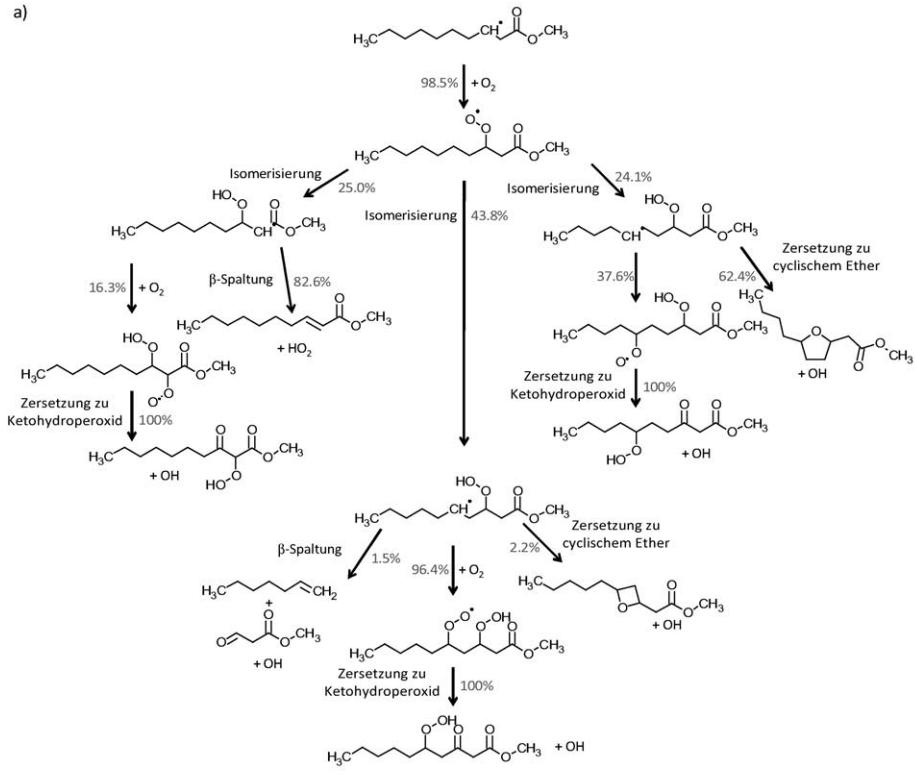
Ähnlich wie Kohle enthalten nahezu alle festen Brennstoffe aus Biomasse oder Abfällen organischen Stickstoff, der bei der Verbrennung eine beträchtliche Quelle für NO_x-Emissionen ist. NO_x bezeichnet die Stickoxide NO, NO₂ und N₂O. Solche unerwünschten Emissionen sind an der Entstehung von Photosmog, saurem Regen und troposphärischem Ozon beteiligt; N₂O ist zudem ein starkes Treibhausgas. NO_x bildet sich auch bei der Verbrennung konventioneller Brennstoffe mit Luft, allerdings ist zu beachten, dass die Entstehung von NO_x auf unterschiedlichen chemischen Mechanismen beruht.^[110,111] „Thermisches“ NO ist ein Produkt von Radikalreaktionen unter Beteiligung von O- und N-Atomen bei hohen Temperaturen. An der Bildung von „promptem“ NO in brennstoffreichen Zonen der Flamme sind Reaktionen von N-Verbindungen mit CH-Radikalen beteiligt. Ein dritter Mechanismus beruht auf der Umwandlung von im Brennstoff gebundenem Stickstoff. Bei Einsatz „intelligenter“ Verbrennungsstrategien, die hohe Temperatur spitzen vermeiden und ein modernes Brennerdesign sowie Brennstoffstufung verwenden, stellt der im Brennstoff gebundene Stickstoff die Hauptquelle der NO_x-Emissionen bei der Verbrennung fester Brennstoffe dar. So trägt bei der

Verbrennung von Kohlestaub der gebundene Stickstoff zu mehr als 80 % der NO-Emissionen bei.^[110]

Aus Tabelle 3 wird ersichtlich, dass der Stickstoffgehalt typischer Pflanzen- und Abfallstoffe mit dem von Kohle vergleichbar ist. Insbesondere in Hinblick auf die Verbrennung derartiger nachhaltiger Materialien stellen die Details der Umwandlung des im Brennstoff gebundenen Stickstoffs ein Forschungsgebiet hoher Wichtigkeit dar.^[110,112–118] Flüchtige Stickstoffverbindungen, die bei der Vergasung oder Pyrolyse von Biomasse freigesetzt werden, umfassen NH₃, HNCO und HCN.^[110,118] In Abbildung 31 sind wichtige Reaktionssequenzen einiger Stickstoffverbindungen dargestellt. Trotz der Vielfalt von Ausgangsverbindungen und Oxidationswegen ist die Umwandlung des gebundenen Stickstoffs in N₂ oder NO_x nahezu unabhängig vom eingesetzten Brennstoff. Dieser Befund wurde auf die hohen Temperaturen bei der Verbrennung zurückgeführt, bei denen die C-N-Bindungen der Brennstoffmoleküle gespalten werden.^[110] Allerdings werden solche Ähnlichkeiten wie in Abbildung 31 weder bei sehr fetten Gemischen noch bei niedrigeren Temperaturen beobachtet,^[110] eine Erklärung hierfür erfordert allerdings ein tieferes Verständnis der spezifischen Mechanismen.

Die bisherigen Kenntnisse zum Verbleib des Brennstoffstickstoffs beruhen größtenteils auf Untersuchungen der

a)



b)

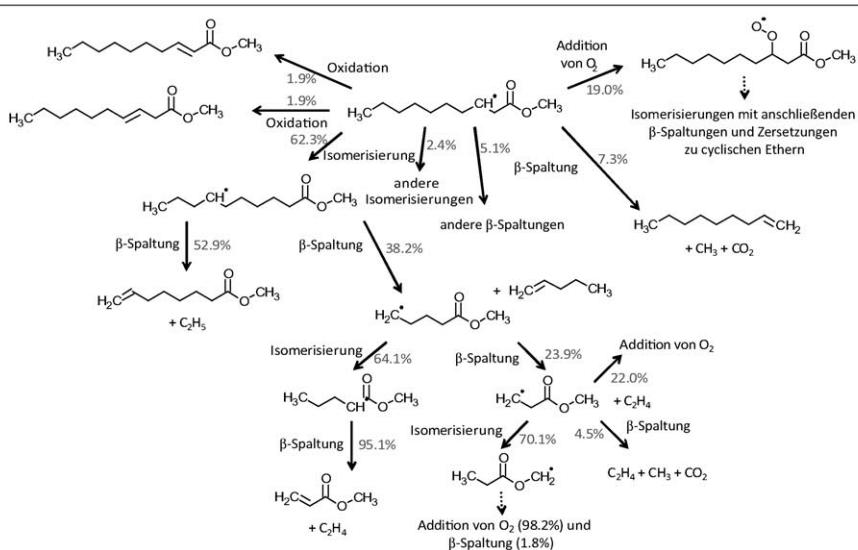


Abbildung 30. Abbaureaktionen des Methyldecanoats nach Abstraktion eines sekundären H-Atoms bei einer Verweilzeit von 1 s und einer Temperatur von a) 650 K und b) 900 K. Wiedergabe nach Lit. [108] mit Genehmigung des Combustion Instituts.

Kohleverbrennung. Die Art der molekularen Bindung des Stickstoffs hängt jedoch vom jeweiligen Brennstoff ab. So enthält Kohle viele heterocyclische Strukturen, während in Biomasse Proteine die hauptsächliche N-Quelle sind.^[114,118] Das Aminosäureprofil von Pflanzen wechselt saisonal und variiert in unterschiedlichen Klimazonen. Die Freisetzung von NH_3 und HCN bei der Verbrennung von Biomasse hängt von vielerlei Parametern ab, wozu neben der chemischen Struktur des Brennstoffs auch die Aufheizrate und die Verweilzeit im Brennraum gehören.^[113] Für die Stickstoff-Freisetzung, das NH_3/HCN -Verhältnis und die NO_x -Emissionen

können daher keine einfachen Korrelationen angegeben werden. Gerade die Mechanismen der Oxidation von HCN und Ammoniak werden daher intensiv erforscht.^[113,114,116,119,120] In einer kürzlich publizierten Untersuchung zur Pyrolyse von Baumrinde wurden die flüchtigen Stickstoffverbindungen NH_3 , HCN und HNCO identifiziert,^[118a] wobei sich das Verhältnis von NH_3 und HCN als sehr temperatursensitiv erwies. Als Hauptprodukte aus dem Protein-gebundenen Stickstoff wurden NH_3 , Stickstoff-haltige Verkohlungsprodukte und cyclische Amide identifiziert, die wiederum HCN und HNCO als Pyrolyseprodukte lieferten. Die Verteilung der Stickstoffverbindungen im Pyrolysat hing nicht unmittelbar vom O/N-Verhältnis des Verbrennungsprozesses ab, sondern war vor allem von der Art der funktionellen Stickstoffgruppen bestimmt.^[118a] In ähnlicher Weise lieferte das Stickstoff-Inventar bei der Vergasung von Kohle ebenso wie von typischer Biomasse (z.B. von Zuckerrohrresten oder Klärslamm)^[114,118b] vor allem NH_3 und HCN als flüchtige NO_x -Vorläufer; solche Untersuchungen unterstreichen die Bedeutung des in Verkohlungsrückständen und Teer gebundenen Stickstoffs. Die Pyrolysat von Biomasse sind meist reicher an NH_3 als die von Kohle, die mehr HCN aufweisen.^[114,117]

Flüchtiger und gebundener Stickstoff werden mit fortschreitender Verbrennung freigesetzt und tragen durch teilweise Oxidation zu den NO_x -Emissionen bei. Kürzlich wurde ein neuer Mechanismus zur NO_x -Entstehung bei der Verbrennung von Biomasse mit heterogen fixiertem Stickstoff vorgestellt.^[112] Zu diesem Zweck wurden parallele Experimente mit Buchenholz sowie den reinen Biomassebestandteilen Cellulose, Xylan (Hemicellulose) und Lignin durchgeführt; diese stellten Makromoleküle pflanzlicher Herkunft mit unterschiedlichen Strukturen dar. Die Pyrolyse erfolgte jeweils in N_2 -Atmosphäre

bei 900°C und 1050°C, und die verbleibende Verkohlungs-rückstände wurde durch 10 % O_2 in Ar reoxidiert (700°C). Interessanterweise zeigen die in Abbildung 32 dargestellten Ergebnisse, dass die NO_x -Mengen für die unterschiedlichen Biomassebestandteile unterschiedlich sind und nicht direkt mit dem Stickstoffgehalt der Proben korrelieren; die Ursachen dieses Verhaltens sind allerdings noch nicht klar. Eine mögliche Erklärung zieht die Chemisorption von N_2 auf der Kohleoberfläche unter Bildung von Cyanogruppen im Laufe der Pyrolyse heran, gefolgt von der Freisetzung von NO_x im weiteren Verlauf der Oxidation.^[112] Derartige Kreuzbezie-

Tabelle 3: Typischer Stickstoffgehalt in ausgewählten Brennstoffen.^[110]
HKF: hochkalorische Fraktion (aufbereiteter Restmüll).

Brennstoff	N-Gehalt (Gew.-%)
Stroh	0.3–1.5
andere Agrarabfälle	0.4–3.5
Holz	0.003–1.0
Torf	0.5–2.5
Kohle	0.5–2.5
Papier	0.1–0.2
HKF	0.8
Reifen	0.3
Haushaltsabfälle	0.5–1.0
Kunststoffreste	0.0
Klärschlamm	2.5–6.5

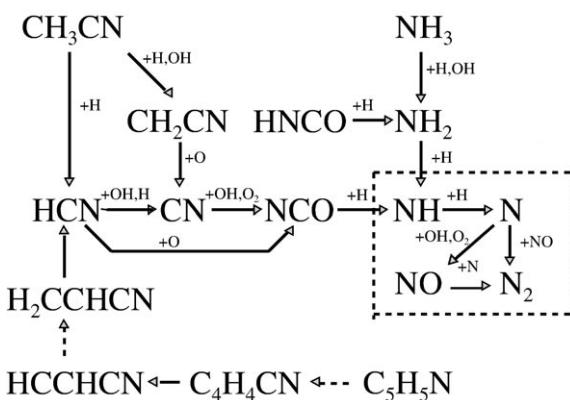


Abbildung 31. Wesentliche Reaktionspfade flüchtiger Stickstoffverbindungen in Flammen (HCN, NH₃, HNCO, CH₃CN und Pyridin) bei moderatem N-Anteil des Brennstoffs. Die durchgezogenen Linien markieren Elementarschritte, die gestrichelten Linien zeigen Routen über die angegebenen Intermediate und andere Reaktionen an. Das Diagramm beruht auf Modellrechnungen mit detaillierten Reaktionsmechanismen aus der Literatur (siehe Zitate im Originalartikel). Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [110]; Copyright Elsevier (2003).

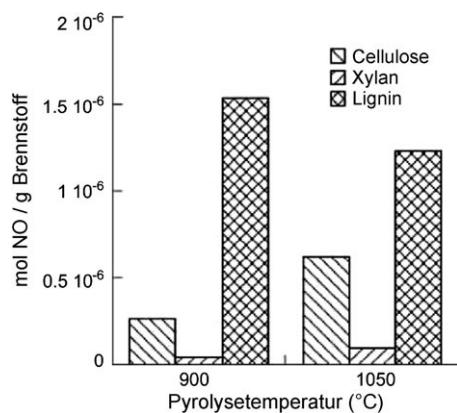


Abbildung 32. NO-Emissionen bei der Verbrennung von Verkohlungsrückständen aus Cellulose, Xylan (Hemicellulose) und Lignin. Die entsprechende Kohle wurde durch Pyrolyse in N₂ gewonnen und anschließend in 10% O₂ in Ar bei 700°C oxidiert. Wiedergabe nach Lit. [112] mit Genehmigung des Combustion Institute.

hungen zwischen flüchtigem und heterogen-fixiertem Stickstoff erhöhen die Komplexität der Bildungsmechanismen von NO_x aus Biomasse und müssen in detaillierten mechanistischen Betrachtungen berücksichtigt werden.

Wegen der Bedeutung von Ammoniak als einem der Hauptvorläufer von NO_x-Emissionen bei der Biomasseverbrennung widmen sich neuere Studien der NH₃-Oxidation in vorgemischten Niederdruckflammen mithilfe von MBMS, um Intermediate zu identifizieren und geeignete Mechanismen zu entwickeln.^[119, 120] Ebenso wurden Brennstoffgemische von NH₃ mit H₂^[119] und CH₄^[120] untersucht. Der Zusatz von H₂ beeinflusst die Konzentrationsprofile von NH₂- und NH-Radikalen, die für die Umwandlung des Brennstoff-Stickstoffs wichtig sind (siehe Abbildung 31). Brennstoffgemische von NH₃ und CH₄ ermöglichen die realitätsnahe Untersuchung der Querbeziehungen zwischen der Verbrennungsschemie von Aminen und Kohlenwasserstoffen. Als Beispiel zeigt Abbildung 33 die Konzentrationen von intermediärem N₂O als Funktion des Drucks. Selbst in dem scheinbar recht einfachen Fall einer H₂-NH₃-O₂-Ar-Flamme ergeben Simulationen mit einem Flammenmodell Abweichungen in Bezug auf den Stoffmengenanteil von N₂O, die ein genaueres Studium der zugrundeliegenden Parameter erfordern.^[119] In den elf untersuchten NH₃-CH₄-Flammen unterschiedlicher Zusammensetzung konnten eine Vielzahl von Verbindungen identifiziert werden, darunter C₂-Kohlenwasserstoffe (C₂H₂, C₂H₄ und C₂H₆), Oxygenate (z.B. CH₂O, CH₂CO, CH₃OH und CH₃CHO) und Stickstoff-haltige Verbindungen (z.B. HCN, CH₂NH, NO, HCNO, HNCO, N₂O, CH₃NO und NO₂).^[120] Kinetische Simulationen der experimentellen Daten waren recht erfolgreich, wobei 84 unabhängige Spezies und 703 Reaktionen berücksichtigt wurden. Aus einer Sensitivitätsanalyse ergeben sich als Schlüsselintermediate die Radikale CH₃, CH₂, NH₂ und NH sowie CH₂O und HNO.^[120]

In den NH₃-CH₄-Flammen werden H,C,N,O-Intermedia te gefunden, obwohl der Brennstoff gar keine C-N-Bindungen enthält. Kürzlich haben Lucassen et al.^[121] die Verbren-

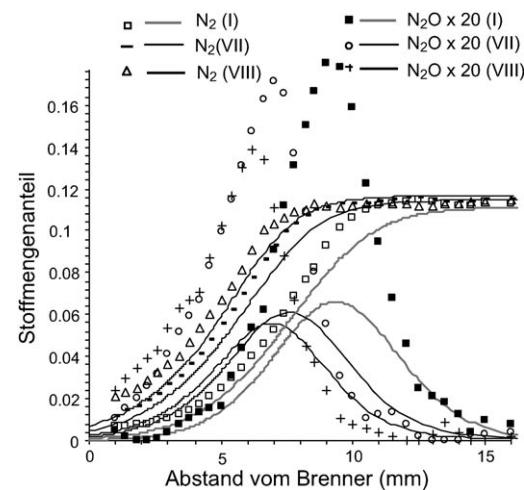


Abbildung 33. Vergleich simulierter (Linien) und gemessener (Symbole) Stoffmengenprofile von N₂ und N₂O in vorgemischten H₂-NH₃-O₂-Ar-Niederdruckflammen ($\Phi = 1.0$) bei unterschiedlichen Drücken (Flamme I: $p = 60$ mbar; VII: $p = 90$ mbar; VIII: $p = 120$ mbar). Wiedergabe nach Lit. [119] mit Genehmigung des Combustion Institute.

nung der Stickstoffbase Morphin bei verminderem Druck mithilfe von EI- und PI-MBMS im Detail untersucht. Morphin (1-Oxa-4-azacyclohexan) ist ein cyclischer Ether und ein sekundäres Amin. Die heterocyclische Verbindung wird als Fungizid, zur Imprägnierung von Früchten, Karton und Papier sowie als Kraftstoffzusatz eingesetzt. Gewisse strukturelle Beziehungen bestehen zu Ethanol, Dimethylether, Ethylamin und Dimethylamin. Die Vielzahl der bei der Verbrennung von Morphin detektierten Intermediate mit bis zu sechs Schweratomen stellt eine Herausforderung für die Strukturanalytik dar. In Bezug auf die ersten Schritte des Brennstoffabbaus wurden H-Abstraktion, ringöffnende β -Spaltung und homolytische Bindungsbrüche angenommen; diese Primärprozesse können die Bildung der meisten beobachteten Intermediate erklären. Im Zusammenhang mit unerwünschten Emissionen zeigt Abbildung 34 die Konzentrationsprofile von NO, CH_2O , NH_3 , HCN und HNCO. Nur Formaldehyd weist ein für intermediäre Verbindungen typisches Profil auf, während NH_3 , HCN, HNCO und insbesondere NO weit in den Bereich der Abgase hineinreichen.^[121] Einen interessanten Aspekt der Flammenchemie von Stickstoff-haltigen Brennstoffen stellt die Beobachtung der Tautomere Ethenamin und Acetaldimin dar; ebenso wurde eine Spezies der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ detektiert, bei der es sich um 2H-Azirin handeln könnte.^[121,122] In Brennstoff-Luft-Flammen stickstoff-haltiger Brennstoffe wird die Unterscheidung der Beiträge zur Bildung von NO_x aus dem Brennstoff-gebundenen Stickstoff und durch den prompten Mechanismus interessant sein, da im Verlauf der Verbrennung auch CH-Radikale erzeugt werden, die mit den Stickstoff-haltigen Verbindungen wechselwirken können. Dem laserdiagnostischen Nachweis niedermolekularer Spezies wie NH_2 , CN, CH und NCN kann dabei eine entscheidende Rolle bei der Zuordnung der Stukturisomere zukommen.

In neueren PI-MBMS-Studien wurden Flammen aromatischer Heterocyclen wie Pyrrol^[122] und Pyridin^[123] untersucht, also relativ kleinen Molekülen, die als repräsentativ für derartige Strukturen in Kohle sowie einer Reihe niederwertiger Brennmaterialien angesehen werden können. Die Vielfalt von Strukturen der Verbrennungsintermediate mit $m/z < 160$ wurde erst kürzlich erfasst und charakterisiert. Abbildung 35

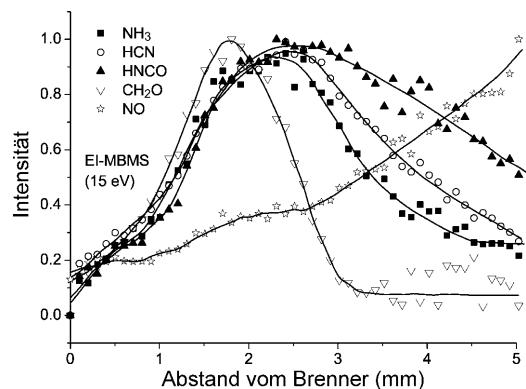


Abbildung 34. Speziesprofile von NO, CH_2O , NH_3 , HCN und HNCO in einer vorgemischten Morphin-Flamme (40 mbar; $\Phi = 1.3$). Wiedergabe nach Lit. [121] mit Genehmigung des Combustion Institute.

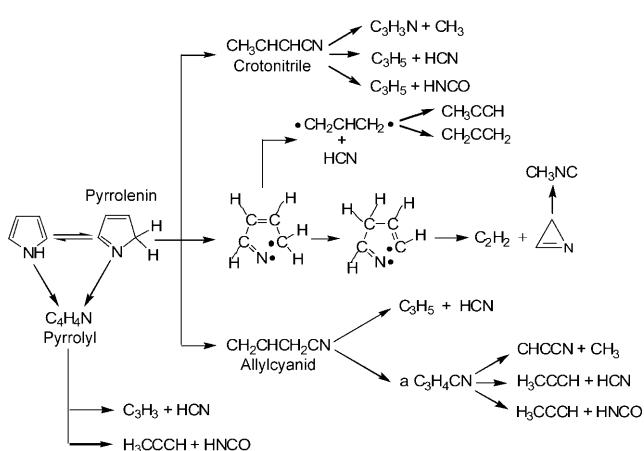


Abbildung 35. Reaktionspfade der Oxidation von Pyrrol in einer vorgemischten Flamme bei verminderterem Druck (33 mbar). Wiedergabe nach Lit. [122] mit Genehmigung des Combustion Institute.

zeigt ein Reaktionsschema für die Verbrennung von Pyrrol.^[122] Die Stickstoff-haltigen Hauptprodukte des Abgases sind N_2 , NO und NO_2 , während HCN, HNCO und 2-Propenitri (CH_2CHCN) die wichtigsten N-Intermediate darstellen. Neben zahlreichen weiteren Stickstoffverbindungen wurden auch eine Reihe von C_1 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffen beobachtet.^[122] Eine vollständige Analyse der Oxidationswege dieser und anderer Stickstoff-haltiger Brennstoffe kann erst nach der Entwicklung adäquater Verbrennungsmodelle erfolgen.

Die Entstehung von Schadstoffen bei der Verbrennung von Kraftstoffen auf der Basis von Biomasse stellt ein komplexes Problem dar, zu dem sowohl Reaktionen flüchtiger Verbindungen als auch heterogene Reaktionen beitragen. Diese Brennstoffe sind chemisch meist nicht eindeutig definiert und weisen eine große Bandbreite von Strukturen auf. Zudem müssen mit Schwefel^[124] und Chlor^[125] auch weitere Elemente berücksichtigt werden. Im Vergleich zu Alkohol-, Ether- und Ester-Biokraftstoffen ist die Verbrennungsschemie prototypischer Verbindungen aus Biomasse wesentlich komplexer und wird gerade erst erschlossen.

6. Zusammenfassung

Biokraftstoffe sind in verschiedenen Ländern bereits eingeführt, und ihr Marktanteil steigt. Die Konkurrenz von Biokraftstoffen mit den Nahrungsmittelbau gerät dabei zunehmend in den Mittelpunkt der öffentlichen Diskussion, und auch eine Reihe ökonomischer und klimatischer Fragestellungen sind zumindest nur teilweise gelöst. Aus technischer Sicht liegen Herausforderungen bei der Umstellung der Infrastruktur des Verteilungssystems und der Anpassung der existierenden Verbrennungsmotoren. Parallel dazu wird intensiv an der Bioverfahrenstechnik zur energetisch und ökonomisch konkurrenzfähigen Herstellung derartiger nachhaltiger Brennstoffe gearbeitet. Der vorliegende Aufsatz gibt eine Übersicht über die wesentlichen Aspekte der Verbrennungsschemie einiger typischer Verbindungen in gegenwärtigen Biokraftstoffen. Die wohl wichtigste Quintessenz ist

dabei, dass der Begriff „Biokraftstoff“ für eine sehr variable und heterogene chemische Zusammensetzung steht. Typische Biokraftstoffe sind Alkohole, Ether und Ester, zusätzlich wurden hier einige Stickstoff-haltige Brennstoffe vorgestellt, bei denen das Hauptaugenmerk potenziell problematischen NO_x-Emissionen gilt. Als allgemeine Schlussfolgerung kann festgehalten werden, dass die chemische Struktur des Brennstoffs für die Intermediate und Produkte bei der Verbrennung eine wesentliche Rolle spielt, gerade auch hinsichtlich der möglichen Emission von Schadstoffen.

Die detaillierte Kenntnis der Reaktionsnetzwerke bei der Verbrennung ist eine der Grundvoraussetzungen für die Bewertung von Biokraftstoffen in Hinblick auf ihre Emissionen. Typische Biobrennstoffe können ähnlich wie Produkte auf Erdölbasis zur Bildung von Ruß und PAKs führen, doch sind diese Emissionen oft deutlich geringer als bei reinen Kohlenwasserstoffen gleicher Größe. Im Gegenzug führt die Verbrennung von Oxygenaten häufig zu erhöhten Emissionen von Carbonylverbindungen wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton sowie höhere Aldehyden und Ketonen. Mit steigender Molekülgroße des Brennstoffs steigt auch die Vielfalt der Intermediate; so können sich bei der Butanol-Verbrennung größere Oxygenate bilden als bei der von Ethanol. Weiterhin führen isomere Verbindungen in Brennstoffen wie Biobutanol und Biodiesel zu anderen Sequenzen von Elementarreaktionen und ergeben daher unterschiedliche Verteilungen von Intermediaten und Endprodukten. Zusätzliche chemische Funktionalitäten in den Brennstoffmolekülen, wie die Anwesenheit von Stickstoff in Aminen oder Heterocyclen, erweitern die Zahl der Spezies und Emissionsquellen. Die Verwendung unspezifischer Pflanzenmaterialien und Abfälle als Grundlage für die Herstellung von Biobrennstoffen kann zudem weitere Elemente des Periodensystems ins Spiel bringen. Während heutzutage das phänomenologische Verbrennungsverhalten in Bezug auf Änderungen der Temperatur, des Drucks, der Stöchiometrie und der Verweilzeit für die meisten Biobrennstoffe bekannt ist, wird die Erstellung von Verbrennungsmodellen zur Vorhersage der Emissionscharakteristika für die komplexen Stoffgemische in Biokraftstoffen noch Zeit erfordern. Chemisch einfacher aufgebaute Verbindungen wie kleine Alkohole und Ether sind in dieser Hinsicht leichter zu beurteilen als komplex zusammengesetzte Produkte wie Biodiesel oder Holzpyrolysat. Beimischungen konventioneller fossiler Brennstoffe (z.B. Erdöldiesel in Biodiesel) können durch die Verknüpfung der Zersetzung- und Oxidationsmechanismen aller Komponenten zu weiteren Reaktionsmustern führen. Es erscheint daher angeraten, bei der Bewertung von Biokraftstoffen nicht nur die Herstellungskosten und die Adaptierbarkeit an bestehende Verbrennungsmotoren zu betrachten.

Die Autoren danken den vielen gegenwärtigen und ehemaligen Studenten und Postdoktoranden in ihren Arbeitsgruppen, die wesentlich zu den hier beschriebenen Forschungsergebnissen beigetragen haben. Viele von ihnen sind als Coautoren der zitierten Originalartikel benannt. Besonderer Dank für die Beiträge zur Datenerfassung und -auswertung der in diesem Aufsatz beschriebenen Experimente geht an Hanna Güldenberg, Nicole Labbe, Wenjun Li, Yuyang Li, Zhenyu Tian, Jing

Wang und Bin Yang. K.K.H. dankt Michael Letzgus und Kuiwen Zhang für die Erstellung des Titelbilds und Regine Schröder für die technische Hilfe bei der Manuskripterstellung. Ferner dankt K.K.H. für die kontinuierliche Unterstützung dieser Forschungen der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KO1363/18-1 und 18-3), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst. Diese Arbeit wurde außerdem durch die Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, US Department of Energy (USDOE) (Projekte DE-FG02-01ER15180 (T.A.C.) und DE-FG02-91ER14192 (P.R.W.)) sowie die Chemical Sciences Division, US Army Research Office (T.A.C.) unterstützt. Sandia ist ein Projektlabor der Sandia Corporation, einer Lockheed-Martin-Gesellschaft, im Auftrag der National Nuclear Security Administration der USA (Vertrag DE-AC04-94-AL85000). Die Advanced Light Source wird durch das Office of Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division der USDOE, gefördert (Vertrag DE-AC02-05CH11231 am Lawrence Berkeley Laboratory). F.Q. dankt der Chinese Academy of Sciences (CAS) und der Natural Science Foundation of China (50925623), dem National Basic Research Program of China (973, Projekt: 2007CB815204) und dem Ministry of Science and Technology of China (2007DFA61310) für Unterstützung. Schließlich dankt K.K.H. Jason Hill, Mani Sarathy, Priyank Saxena, Philippe Dagaut, Thomas Litzinger, Charles McEnally, James Liao, David Davidson, Rodolphe Minetti, Peter Glarborg und Catherine Duynslaeger für die Bereitstellung der Originalgraphiken für Abbildungen 1, 2, 5, 11–13, 24–26 und 31–33.

Eingegangen am 23. September 2009

Übersetzt von Dr. Detlef Schröder, Prag

-
- [1] J. Fargione, J. Hill, D. Tilman, S. Polasky, P. Hawthorne, *Science* **2008**, *319*, 1235–1238.
 - [2] Ö. Gustafsson, M. Kruså, Z. Zencak, R. J. Sheesley, L. Granat, E. Engström, P. S. Praveen, P. S. P. Rao, C. Leck, H. Rodhe, *Science* **2009**, *323*, 495–498.
 - [3] L. Jaeglé, L. Steinberger, R. V. Martin, K. Chance, *Faraday Discuss.* **2005**, *130*, 407–423.
 - [4] P. J. Crutzen, A. R. Mosier, K. A. Smith, W. Winiwarter, *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, *8*, 389–395.
 - [5] T. Searchinger, R. Heimlich, R. A. Houghton, F. Dong, A. Elobeid, J. Fabiosa, S. Tokgoz, D. Hayes, T.-H. Yu, *Science* **2008**, *319*, 1238–1240.
 - [6] D. Tilman, R. Socolow, J. A. Foley, J. Hill, E. Larson, L. Lynd, S. Pacala, J. Reilly, T. Searchinger, C. Somerville, R. Williams, *Science* **2009**, *325*, 270–271.
 - [7] D. Tilman, J. Hill, C. Lehman, *Science* **2006**, *314*, 1598–1600.
 - [8] a) L. D. Schmidt, P. J. Dauenhauer, *Nature* **2007**, *447*, 914–915;
b) M. Stöcker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9340–9351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9200–9211; c) J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 710–713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 696–698; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 710–713.
 - [9] G. Stephanopoulos, *Science* **2007**, *315*, 801–804.
 - [10] S. Atsumi, T. Hanai, J. C. Liao, *Nature* **2008**, *451*, 86–90.
 - [11] S. M. Sarathy, M. J. Thomson, C. Togbé, P. Dagaut, F. Halter, C. Mounaïm-Rousselle, *Combust. Flame* **2009**, *156*, 852–864.
 - [12] J. A. Miller, J. Troe, M. J. Pilling, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 43–88.

- [13] J. Buckmaster, P. Clavin, A. Liñán, M. Matalon, N. Peters, G. Sivashinsky, F. A. Williams, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 1–19.
- [14] C. K. Westbrook, Y. Mizobuchi, T. J. Poinsot, P. J. Smith, J. Warnatz, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 125–157.
- [15] K. Kohse-Höinghaus, R. S. Barlow, M. Aldén, J. Wolfrum, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 89–123.
- [16] C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2006**, *32*, 247–294.
- [17] a) T. A. Cool, K. Nakajima, T. A. Mostefaoui, F. Qi, A. McIlroy, P. R. Westmoreland, M. E. Law, L. Poisson, D. S. Peterka, M. Ahmed, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 8356–8365; b) N. Hansen, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, K. Kohse-Höinghaus, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2009**, *35*, 168–191; c) Y. Li, F. Qi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 68–78.
- [18] C. A. Taatjes, N. Hansen, A. McIlroy, J. A. Miller, J. P. Senosian, S. J. Klippenstein, F. Qi, L. Sheng, Y. Zhang, T. A. Cool, J. Wang, P. R. Westmoreland, M. E. Law, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, *Science* **2005**, *308*, 1887–1889.
- [19] C. A. Taatjes, N. Hansen, D. L. Osborn, K. Kohse-Höinghaus, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 20–34.
- [20] U. Struckmeier, P. Oßwald, T. Kasper, L. Böhling, M. Heusing, M. Köhler, A. Brockhinke, K. Kohse-Höinghaus, *Z. Phys. Chem.* **2009**, *223*, 503–537.
- [21] J. Ballester, J. Barroso, L. M. Ceredo, R. Ichaso, *Combust. Flame* **2005**, *141*, 204–215.
- [22] R. I. Backreedy, L. M. Fletcher, J. M. Jones, L. Ma, M. Pourkashanian, A. Williams, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 2955–2964.
- [23] B. Damstedt, J. M. Pederson, D. Hansen, T. Knighton, J. Jones, C. Christensen, L. Baxter, D. Tree, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 2813–2820.
- [24] a) A. Demirbas, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2004**, *30*, 219–230; b) A. Demirbas, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2005**, *31*, 171–192.
- [25] A. K. Agarwal, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2007**, *33*, 233–271.
- [26] A. Demirbas, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2007**, *33*, 1–18.
- [27] H. Chen, S.-J. Shuai, J.-X. Wang, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 2981–2989.
- [28] M. Lapuerta, O. Armas, J. Rodríguez-Fernández, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, *34*, 198–223.
- [29] S. Adachi, A. Iwamoto, S. Hayashi, H. Yamada, S. Kaneko, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 3131–3138.
- [30] C. D. Bolzso, V. G. McDonell, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 2949–2956.
- [31] T. Fang, C. F. Lee, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 2785–2792.
- [32] J. M. Anderlohr, A. Piperel, A. Pires da Cruz, R. Bounaceur, F. Battin-Leclerc, P. Dagaut, X. Montagne, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 2851–2859.
- [33] R. J. H. Klein-Douwel, A. J. Donkerbroek, A. P. van Vliet, M. D. Boot, L. M. T. Somers, R. S. G. Baert, N. J. Dam, J. J. ter Meulen, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 2817–2825.
- [34] U.S. Department of Energy, Alternative Fuels and Advanced Vehicles Data Center, <http://www.afdc.energy.gov/afdc/ethanol/production.html>, Download vom 29.8.2009.
- [35] M. Balat, H. Balat, C. Öz, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, *34*, 551–573.
- [36] R. F. Service, *Science* **2007**, *315*, 1488–1491.
- [37] T. S. Norton, F. L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.* **1992**, *24*, 319–344.
- [38] N. M. Marinov, *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31*, 183–220.
- [39] P. Saxena, F. A. Williams, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 1149–1156.
- [40] N. Leplat, A. Seydi, J. Vandooren, *Combust. Sci. Technol.* **2008**, *180*, 519–532.
- [41] R. Seiser, S. Humer, K. Seshadri, E. Pucher, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 1173–1180.
- [42] T. S. Kasper, P. Oßwald, M. Kamphus, K. Kohse-Höinghaus, *Combust. Flame* **2007**, *150*, 220–231.
- [43] D. Cipolat, N. Bhana, *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 1107–1113.
- [44] T. Lie, M. Suzuki, H. Ogawa, *Fuel* **2009**, *88*, 2017–2024.
- [45] E. Weber de Menezes, R. da Silva, R. Cataluña, R. J. C. Ortega, *Fuel* **2006**, *85*, 815–822.
- [46] L. Zhang, Z. Huang, *Energy* **2007**, *32*, 1896–1904.
- [47] C. Huang, M. Yao, X. Lu, Z. Huang, *Int. J. Therm. Sci.* **2009**, *48*, 1814–1822.
- [48] Y. L. Wang, A. T. Holley, C. Ji, F. N. Egolfopoulos, T. T. Tsotsis, H. J. Curran, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 1035–1042.
- [49] Z. Zhao, A. Kazakov, F. L. Dryer, *Combust. Flame* **2004**, *139*, 52–60.
- [50] X. Qin, Y. Ju, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 233–240.
- [51] X. L. Zheng, T. F. Lu, C. K. Law, C. K. Westbrook, H. J. Curran, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 1101–1109.
- [52] E. W. Kaiser, T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. Platz, H. J. Curran, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8194–8206.
- [53] A. McIlroy, T. D. Hain, H. A. Michelsen, T. A. Cool, *Proc. Combust. Inst.* **2000**, *28*, 1647–1653.
- [54] H. J. Curran, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, P. Dagaut, J. C. Boettner, M. Cathonnet, *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, *30*, 229–241.
- [55] a) S. L. Fischer, F. L. Dryer, H. J. Curran, S. L. Fischer, F. L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, *32*, 713–740; b) H. J. Curran, S. L. Fischer, F. L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, *32*, 741–759.
- [56] Z. Zhao, M. Chaos, A. Kazakov, F. L. Dryer, *Int. J. Chem. Kinet.* **2008**, *40*, 1–18.
- [57] T. A. Cool, J. Wang, N. Hansen, P. R. Westmoreland, F. L. Dryer, Z. Zhao, A. Kazakov, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 285–293.
- [58] J. Wang, M. Chaos, B. Yang, T. A. Cool, F. L. Dryer, T. Kasper, N. Hansen, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus, P. R. Westmoreland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1328–1339.
- [59] C. Yao, X. Yang, R. R. Raine, C. Cheng, Z. Tian, Y. Li, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 3543–3548.
- [60] T. Ogura, Y. Sakai, A. Miyoshi, M. Koshi, P. Dagaut, *Energy Fuels* **2007**, *21*, 3233–3239.
- [61] J. H. Mack, D. L. Flowers, B. A. Buchholz, R. W. Dibble, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 2693–2700.
- [62] X. Pang, Y. Mu, J. Yuan, H. He, *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 1349–1358.
- [63] A. Piperel, P. Dagaut, X. Montagne, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 2861–2868.
- [64] C. Renard, P. J. van Tiggelen, J. Vandooren, *Proc. Combust. Inst.* **2002**, *29*, 1277–1284.
- [65] K. Hoon Song, P. Nag, T. A. Litzinger, D. C. Haworth, *Combust. Flame* **2003**, *135*, 341–349.
- [66] C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 603–610.
- [67] K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, U. Struckmeier, T. Kasper, N. Hansen, C. A. Taatjes, J. Wang, T. A. Cool, S. Gon, P. R. Westmoreland, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 1119–1127.
- [68] J. Wang, U. Struckmeier, B. Yang, T. A. Cool, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus, T. Kasper, N. Hansen, P. R. Westmoreland, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9255–9265.
- [69] Z. Chen, X. Qin, Y. Ju, Z. Zhao, M. Chaos, F. L. Dryer, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 1215–1222.
- [70] P. Dagaut, C. Togbé, *Fuel* **2010**, *89*, 280–286.
- [71] B. A. Bennett, C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, M. D. Smooke, M. B. Colket, *Combust. Flame* **2009**, *156*, 1289–1302.
- [72] K. L. McNesby, A. W. Miziolek, T. Nguyen, F. C. Delucia, R. R. Skaggs, T. A. Litzinger, *Combust. Flame* **2005**, *142*, 413–427.
- [73] R. D. Cook, D. F. Davidson, R. K. Hanson, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 189–196.

- [74] J. Zádor, R. X. Fernandes, Y. Georgievskii, G. Meloni, C. A. Taatjes, J. A. Miller, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 271–277.
- [75] a) M. T. Holtzapfel, R. R. Davidson, M. K. Ross, S. Aldrett-Lee, M. Nagwani, C.-M. Lee, C. Lee, S. Adelson, W. Kaar, D. Gaskin, H. Shirage, N.-S. Chang, V. S. Chang, M. E. Loescher, *Appl. Biochem. Biotechnol. Part A* **1999**, *79*, 609–631; b) S. Atsumi, J. C. Liao, *Appl. Environ. Microbiol.* **2008**, *74*, 7802–7808; c) C. R. Shen, J. C. Liao, *Metab. Eng.* **2008**, *10*, 312–320.
- [76] T. Kasper, P. Oßwald, U. Struckmeier, K. Kohse-Höinghaus, C. A. Taatjes, J. Wang, T. A. Cool, M. E. Law, A. Morel, P. R. Westmoreland, *Combust. Flame* **2009**, *156*, 1181–1201.
- [77] A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, U. Niemann, E. Ranzi, R. Seiser, K. Seshadri, *Combust. Flame* **2010**, *157*, 2–16.
- [78] Y. Li, L. Wei, Z. Tian, B. Yang, J. Wang, T. Zhang, F. Qi, *Combust. Flame* **2008**, *152*, 336–359.
- [79] T. Kasper, U. Struckmeier, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 1285–1292.
- [80] A. Sinha, M. J. Thomson, *Combust. Flame* **2004**, *136*, 548–556.
- [81] E. Zervas, X. Montagne, J. Lahaye, *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2414–2421.
- [82] a) T. Ezeji, N. Qureshi, H. P. Blaschek, *Process Biochem.* **2007**, *42*, 34–39; b) Y. Ni, Z. Sun, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, *83*, 415–423; c) P. Dürre, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2008**, *1125*, 353–362.
- [83] a) T. Kasper, N. Hansen, J. Wang, B. Yang, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, *Western States of the Combustion Institute Fall Meeting 2007*, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, USA, 16.–17. Oktober 2007, Beitrag 07F08; b) P. Dagaut, B. McGuiness, J. M. Simmie, M. Cathonnet, *Combust. Sci. Technol.* **1998**, *135*, 3–29.
- [84] P. Dürre, *Biotechnol. J.* **2007**, *2*, 1525–1534.
- [85] R. Ghoshlaghi, J. M. Scharer, M. Moo-Young, C. P. Chou, *Biotechnol. Adv.* **2009**, *27*, 764–781.
- [86] a) A. M. López-Contreras, P. A. M. Claassen, H. Mooibroek, W. M. De Vos, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2000**, *54*, 162–167; b) N. Qureshi, X.-L. Li, S. Hughes, B. C. Saha, M. A. Cotta, *Biotechnol. Prog.* **2006**, *22*, 673–680; c) N. Qureshi, T. C. Ezeji, J. Ebener, B. S. Dien, M. A. Cotta, H. P. Blaschek, *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 5915–5922.
- [87] S. Atsumi, T.-Y. Wu, E. M. Eckl, S. D. Hawkins, T. Buelter, J. C. Liao, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2010**, *85*, 651–657.
- [88] C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 1363–1370.
- [89] B. Yang, P. Oßwald, Y. Li, J. Wang, L. Wei, Z. Tian, F. Qi, K. Kohse-Höinghaus, *Combust. Flame* **2007**, *148*, 198–209.
- [90] P. Dagaut, S. M. Sarathy, M. J. Thomson, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 229–237.
- [91] J. T. Moss, A. M. Berkowitz, M. A. Oehlschlaeger, J. Biet, V. Warth, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10843–10855.
- [92] a) C. A. Taatjes, N. Hansen, J. A. Miller, T. A. Cool, J. Wang, P. R. Westmoreland, M. E. Law, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3254–3260; b) J. M. Simmie, H. J. Curran, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7834–7845.
- [93] S. Atsumi, J. C. Liao, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2008**, *19*, 414–419.
- [94] C. K. Westbrook, W. J. Pitz, P. R. Westmoreland, F. L. Dryer, M. Chaos, P. Osswald, K. Kohse-Höinghaus, T. A. Cool, J. Wang, B. Yang, N. Hansen, T. Kasper, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 221–228.
- [95] O. Herbinet, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, *Combust. Flame* **2008**, *154*, 507–528.
- [96] a) S. Gaïl, S. M. Sarathy, M. J. Thomson, P. Diévert, P. Dagaut, *Combust. Flame* **2008**, *155*, 635–650; b) S. Gaïl, M. J. Thomson, S. M. Sarathy, S. A. Syed, P. Dagaut, P. Diévert, A. J. Marchese, F. L. Dryer, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 305–311; c) S. M. Sarathy, S. Gaïl, S. A. Syed, M. J. Thomson, P. Dagaut, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 1015–1022.
- [97] P. Dagaut, S. Gaïl, M. Sahasrabudhe, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 2955–2961.
- [98] S. Dooley, H. J. Curran, J. M. Simmie, *Combust. Flame* **2008**, *153*, 2–32.
- [99] C. J. Hayes, D. R. Burgess, Jr., *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 263–270.
- [100] K. Seshadri, T. Lu, O. Herbinet, S. Humer, U. Niemann, W. J. Pitz, R. Seiser, C. K. Law, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 1067–1074.
- [101] A. Farooq, D. F. Davidson, R. K. Hanson, L. K. Huynh, A. Violi, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 247–253.
- [102] P. Osswald, U. Struckmeier, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, J. Wang, T. A. Cool, N. Hansen, P. R. Westmoreland, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4093–4101.
- [103] K. HadjAli, M. Crochet, G. Vanhove, M. Ribaucour, R. Minetti, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 239–246.
- [104] S. M. Walton, M. S. Wooldridge, C. K. Westbrook, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 255–262.
- [105] W. K. Metcalfe, C. Togbé, P. Dagaut, H. J. Curran, J. M. Simmie, *Combust. Flame* **2009**, *156*, 250–260.
- [106] B. Yang, J. Wang, T. A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, K. Kohse-Höinghaus, *Proc. Sixth U.S. National Combustion Meeting 2009*, Ann Arbor, Michigan, USA, 17.–20. Mai 2009, Beitrag 22H3.
- [107] Y. Zhang, Y. Yang, A. L. Boehman, *Combust. Flame* **2009**, *156*, 1202–1213.
- [108] O. Herbinet, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, *Combust. Flame* **2010**, *157*, 893–908.
- [109] F. Battin-Leclerc, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, *34*, 440–498.
- [110] P. Glarborg, A. D. Jensen, J. E. Johnsson, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2003**, *29*, 89–113.
- [111] J. A. Miller, C. T. Bowman, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1989**, *15*, 287–338.
- [112] Y. Zheng, A. D. Jensen, P. Glarborg, K. Sendt, B. S. Haynes, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 1973–1980.
- [113] P. Dagaut, P. Glarborg, M. U. Alzueta, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, *34*, 1–46.
- [114] F.-J. Tian, J. Yu, L. J. McKenzie, J.-i. Hayashi, C.-Z. Li, *Energy Fuels* **2007**, *21*, 517–521.
- [115] S. Koger, H. Bockhorn, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 1201–1209.
- [116] J. F. Grcar, P. Glarborg, J. B. Bell, M. S. Day, A. Loren, A. D. Jensen, *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30*, 1193–1200.
- [117] C. Wu, D. Tree, L. Baxter, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, *31*, 2787–2794.
- [118] a) K.-M. Hansson, J. Samuelsson, C. Tullin, L.-E. Åmand, *Combust. Flame* **2004**, *137*, 265–277; b) M. Aznar, M. San Anselmo, J. J. Manya, M. B. Murillo, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 3236–3245.
- [119] C. Duinslaegher, H. Jeanmart, J. Vandooren, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 1277–1284.
- [120] Z. Tian, Y. Li, L. Zhang, P. Glarborg, F. Qi, *Combust. Flame* **2009**, *156*, 1413–1426.
- [121] A. Lucassen, P. Oßwald, U. Struckmeier, K. Kohse-Höinghaus, T. Kasper, N. Hansen, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 1269–1276.
- [122] Z. Tian, Y. Li, T. Zhang, A. Zhu, Z. Cui, F. Qi, *Combust. Flame* **2007**, *151*, 347–365.
- [123] Z. Tian, Y. Li, T. Zhang, A. Zhu, F. Qi, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13549–13555.
- [124] S. Yani, D.-K. Zhang, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 2083–2089.
- [125] N. W. Tame, B. Z. Dlugogorski, E. M. Kennedy, *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32*, 665–671.