

# Untersuchungen von Energie- und Stoffumwandlungsprozessen in einer schnellen Kompressions-Expansions-Maschine

INSTITUT FÜR TECHNISCHE THERMODYNAMIK

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation von

**M.Sc. Simon Drost**

Tag der mündlichen Prüfung: 29.03.2023

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Maas

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Olaf Deutschmann

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und  
nationales Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft

# Vorwort

Als wissenschaftlicher Mitarbeiter bekam ich die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit am Institut für Technische Thermodynamik des Karlsruher Instituts für Technologie anzufertigen. Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Personen beigetragen, welchen ich an dieser Stelle gerne danken möchte.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Maas, der mir als Hauptreferent und wissenschaftlicher Betreuer die Möglichkeit gegeben hat, viele spannende Themen zu bearbeiten. Nicht nur bekam ich immer Hilfe und Rat, wenn ich diese brauchte, auch schenkte er mir Vertrauen und ließ mir Freiräume. In Kombination mit dem freundlichen Umgang habe ich die Zeit an seinem Institut als sehr schön empfunden und werde sie in sehr guter Erinnerung behalten.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Olaf Deutschmann danke ich für die Übernahme des Korreferats und sein Interesse sowie dem freundlichen Umgang in der Forschungsgruppe FOR 1993. Herrn Prof. Dr. sc. techn. Thomas Koch danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Außerdem möchte ich mich bei den Arbeitskollegen des Instituts für Technische Thermodynamik für die angenehme Atmosphäre bedanken. Speziell möchte ich Herrn Dr.-Ing. Robert Schießl für die schöne Zeit danken, die hilfreichen Diskussionen, tollen Ideen und dem Vertrauen in meine Arbeit. Herrn PD. Dr. Viatcheslav Bykov danke ich ebenfalls für die schöne Zeit und die Organisation von Seminaren. Mein Vorgänger Dr.-Ing. Marc Werler hat mich sehr gut in das Experiment eingearbeitet und stand mir für Fragen immer zur Seite. Hierfür möchte ich mich ebenfalls bedanken. Herrn Martin Zenk danke ich für die angenehme Zeit im Büro und darüber hinaus.

Seitens meiner Freunde bedanke ich mich bei Matthias Steiner und Johannes Wenk für die hilfreichen Diskussionen über das Experiment bzgl. der Konstruktion und Auswertung. Zusätzlich möchte ich meinem Studienfreund Herrn Dr.-Ing. James Damon für die ganzen schönen Diskussionen nach Feierabend oder an freien Tagen danken.

Gerne möchte ich von ganzem Herzen meiner Familie danken. Meine Eltern Karin und Erich ermöglichten mir mit ihrer liebevollen Unterstützung diesen Weg zu gehen. Meine Schwester Alena und meine Großeltern waren ebenfalls

---

immer für mich da. Meine Schwiegereltern Iris und Peter, sowie Milena und Daniel, danke ich ebenfalls für die schönen Zeiten.

Abschließend möchte ich meiner lieben Frau Christina danken. Sie hat mich in der gesamten Zeit der Promotion liebevoll unterstützt und motiviert. Sie ist in guten und schwierigen Zeiten da und hat immer den richtigen Rat.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xiii</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xiv</b>
1 Formelzeichen . . . . .	xiv
2 Indizes . . . . .	xv
3 Superscripts . . . . .	xvi
4 Akronyme . . . . .	xvi
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen zur Beschreibung und Untersuchung von Reaktionsprozessen</b>	<b>4</b>
2.1 Chemische Kinetik . . . . .	4
2.1.1 Modellierung der chemischen Kinetik . . . . .	4
2.1.2 Reaktionsmechanismen . . . . .	6
2.1.3 Validierung von Reaktionsmechanismen . . . . .	7
2.2 Quantitative Beschreibung von Reaktionsprozessen . . . . .	9
2.2.1 Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis . . . . .	10
2.2.2 Umsatz . . . . .	10
2.2.3 Ausbeute (Yield) . . . . .	11
2.2.4 Selektivität . . . . .	11
2.3 Genutzte experimentelle Methoden . . . . .	11
2.3.1 Versuchsaufbau . . . . .	12
2.3.2 Messtechniken und Diagnose . . . . .	15
2.3.3 Versuchsdurchführung: RCM und RCEM Experimente	20
2.4 Untersuchte Spezies . . . . .	22
2.5 Simulation des Reaktionsprozesses . . . . .	24
2.5.1 HOMREA . . . . .	24
2.5.2 Analyse von Reaktionsmechanismen . . . . .	25
2.5.3 Numerische Modelle . . . . .	26

<b>3</b>	<b>Reaktionsprozesse im Kolbenmotor</b>	<b>28</b>
3.1	Motorische Verbrennung . . . . .	28
3.1.1	Neue Konzepte . . . . .	29
3.1.2	Neue Kraftstoffe . . . . .	29
3.2	Polygeneration . . . . .	31
3.2.1	Erhöhung der Reaktivität . . . . .	32
3.2.2	Richtung und Ziel der Reaktion . . . . .	34
3.2.3	Partielle Oxidation von Kolenwasserstoffen . . . . .	37
3.2.4	Pyrolyse . . . . .	38
3.2.5	CO <sub>2</sub> Umwandlung . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Untersuchung von motorischen Selbstzündungsprozessen</b>	<b>42</b>
4.1	Methan und Erdgasgemische . . . . .	42
4.1.1	Motivation . . . . .	42
4.1.2	Messung von Zündverzugszeiten . . . . .	43
4.1.3	Simulation von Zündverzugszeiten . . . . .	44
4.1.4	Ergebnisse . . . . .	45
4.1.5	Schlussfolgerung . . . . .	52
4.2	Ethanol . . . . .	52
4.2.1	Motivation . . . . .	52
4.2.2	Messung von Zündverzugszeiten . . . . .	53
4.2.3	Simulation von Zündverzugszeiten . . . . .	53
4.2.4	Ergebnisse . . . . .	55
4.2.5	Schlussfolgerung . . . . .	61
4.3	Polyoxymethyldimethylether . . . . .	62
4.3.1	Motivation . . . . .	62
4.3.2	Messung von Zündverzugszeiten . . . . .	63
4.3.3	Simulation von Zündverzugszeiten . . . . .	64
4.3.4	Ergebnisse . . . . .	64
4.3.5	Schlussfolgerung . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Untersuchung von Selbstzündungsprozessen mit Reaktionsbeschleunigern</b>	<b>68</b>
5.1	Ozon . . . . .	68
5.1.1	Motivation . . . . .	69
5.1.2	Messung von Zündverzugszeiten . . . . .	69
5.1.3	Simulation von Zündverzugszeiten . . . . .	70
5.1.4	Ergebnisse . . . . .	71
5.1.5	Schlussfolgerung . . . . .	73

5.2	Diethylether als Zündbeschleuniger für Methan . . . . .	74
5.2.1	Motivation . . . . .	74
5.2.2	Messung von Zündverzugszeiten . . . . .	74
5.2.3	Simulation von Zündverzugszeiten . . . . .	74
5.2.4	Ergebnisse . . . . .	75
5.2.5	Schlussfolgerung . . . . .	77
<b>6</b>	<b>Untersuchung ausgewählter Beispiele zur Polywandlung</b>	<b>79</b>
6.1	CO <sub>2</sub> Umwandlung . . . . .	79
6.1.1	Motivation . . . . .	79
6.1.2	Messung der CO <sub>2</sub> Umwandlung . . . . .	79
6.1.3	Simulation der CO <sub>2</sub> Umwandlung . . . . .	80
6.1.4	Ergebnisse . . . . .	81
6.1.5	Schlussfolgerung . . . . .	87
6.2	Pyrolyse in einem Kolbenmotor . . . . .	88
6.2.1	Motivation . . . . .	89
6.2.2	Messung der CH <sub>4</sub> Pyrolyse . . . . .	90
6.2.3	Ergebnisse . . . . .	90
6.2.4	Schlussfolgerung . . . . .	98
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>100</b>
	<b>Literatur</b>	<b>103</b>
	<b>Liste eigener Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge</b>	<b>127</b>
	<b>Anhang</b>	<b>131</b>
1	UCB Chen + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . .	131
1.1	Validierung . . . . .	131
1.2	Sensitivitätsanalyse . . . . .	132
2	Zündverzugszeiten . . . . .	133
2.1	Reproduzierbarkeit der Druckkurven . . . . .	133
2.2	Methan/Ozon, brennstoffreich und verdünnt . . . . .	134
3	Pyrolyse: Abhängigkeit der Haltezeit . . . . .	135
4	Volumen Mischkammer . . . . .	136

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der RCM [34, 35]. Oben: Vor dem Experiment, der Kolben befindet sich am UT. Unten: Nach einer Kompression und Expansion. . . . .	13
2.2	Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung von Zündverzugszeiten mit Ozon-Mischungen. . . . .	17
2.3	Beispiel zweier Druckkurven mit vergleichbaren spez. Wärmekapazitäten. Die reaktive Mischung beinhaltet Sauerstoff. Bei der inerten Mischung wurde der Sauerstoff mit der gleichen Menge (molar) Stickstoff ersetzt. . . . .	21
2.4	Beispiel verschiedener Druckkurven mit (Volllinien) bzw. ohne (Strichlinie) Entspannung nach Erreichen des oberen Totpunkts ( $t = 0$ ). Start der Expansion ist mit 1-4 gekennzeichnet. . . . .	23
3.1	Energieformen des Polygenerationsprozesses. Die Systemgrenzen sind in Form eines Dreiecks dargestellt. . . . .	32
3.2	Zeitaufgelöster Druck- und Volumenverlauf über vier Kompression-Expansionszyklen ohne Gasaustausch zwischen den einzelnen Zyklen. Ausgangsmischung: 5/95 CH <sub>4</sub> /Ar (molar). Chemische Reaktionen werden mit dem LLNL C1-C4 Reaktionsmechanismus [116] in einem kalibrierten MZM [74] simuliert [117]. . . . .	34
3.3	Molenbrüche für ausgewählte Spezies im Gleichgewichtszustand bei $p = 10$ bar und $T = 2000$ K. Die untersuchten Gasgemischungen bestehen aus einem CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> Gemisch mit entsprechendem Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis. Reaktanten sind mit einer Strichlinie bzw. Produkte mit einer Volllinie gezeichnet. . . . .	35
3.4	Molenbrüche ausgewählter Spezies im Gleichgewichtszustand bei $T = 2000$ K ausgehend von 4/1 CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> (molar), mit $\phi = 8$ . Das chemische Gleichgewicht wurde jeweils bei einem konstanten Druck und einer konstanter Temperatur bestimmt. . . . .	36

3.5	Simulationen mit brennstoffreichen $\text{CH}_4$ /Luftgemischen ( $\phi = 10$ ) für verschiedene Starttemperaturen. Oben: Molenbrüche für $\text{C}_2\text{H}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_4$ ; Unten: Temperaturverläufe der verschiedenen Simulationen, Starttemperaturen —: $T_0 = 1000$ K; - - -: $T_0 = 1200$ K; .....: $T_0 = 1400$ K. Der Wärmeverlust sowie das Volumen sind konstant. . . . .	38
3.6	Exemplarischer Speziesverlauf bei der $\text{CH}_4$ Pyrolyse für eine 10/90 $\text{CH}_4$ /Ar (molar) Gasmischung mit $p_0 = 10$ bar und $T_0 = 1600$ K. Simulationen mit dem LLNL C1-C4 + PAH [116] Reaktionsmechanismus. Links: Isobar/Isotherm; Rechts: Isochor/Adiabat. . . . .	39
3.7	Gasmischungen im chemischen Gleichgewicht bei konstantem Druck ( $p = 10$ bar) und jeweils konstanter Temperatur für eine $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ Mischung (links) und eine $\text{CH}_4/\text{O}_2$ Mischung (rechts).	41
4.1	Vergleich von ZVZ für stöchiometrische (rot und dunkelgrün) und brennstoffreiche (magenta und hellgrün) Bedingungen bei einem Kompressionsdruck von 10 bar [39]. Rote/magenta farbene Symbole/Linien sind NG1 (90/9/1 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ ) und dunkel/hellgrüne Symbole/Linien sind NG2 (95/4,5/0,5 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ ). Die Simulationen sind mit dem Reaktionsmechanismus UCB Chen [39] und AramcoMech 3.0 [28] durchgeführt. . . . .	46
4.2	Vergleich von $\text{CH}_4$ und Erdgas-Surrogate bei einem Kompressionsdruck $p_C = 15$ bar und stöchiometrischen Bedingungen [39]. Erdgas-Surrogate: 90/9/1 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ (molar, NG1) und 95/4,5/0,5 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ (molar, NG2). . . . .	47
4.3	Vergleich von ZVZ gemessen in der RCM (Punkte) bei einem Kompressionsdruck von 10 bar [39]. Die drei verschiedenen Erdgas-Surrogate bestehen jeweils aus 90 mol-% $\text{CH}_4$ bestehen. NG1: 90/9/1 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ . Die Kreise zeigen ST Ergebnisse von Petersen et al. [121] für eine 90/10 $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ Gasmischung bei einem Druck $\approx 8,2$ bar . . . . .	48
4.4	Vergleich von ZVZ aus Experimenten ([15, 38, 110, 121, 140–147]) und Simulationen mit dem UCB Chen Reaktionsmechanismen [39]. . . . .	50



4.5	In einer RCM gemessene Zündverzugszeiten von $C_3H_8$ unter stöchiometrischen Bedingungen und einem Kompressionsdruck $p_C \approx 27 - 30$ bar. Experimente aus Gallagher et al. [147]. Simulationen mit dem AramcoMech 3.0 [28] und den UCB Chen Reaktionsmechanismen [39]. . . . .	51
4.6	Zeitlicher OH Verlauf (Molenbrüche) für verschiedene Reaktionsmechanismen. Strich/Punkt-Linien zeigen Entwicklungsstufen des $C_2H_5OH$ Sub-Mechanismus [166]. . . . .	55
4.7	Zündverzugszeiten einer stöchiometrischen $C_2H_5OH$ Mischung mit $N_2/O_2 = 7,6$ , molar [166]. Punkte: RCM-Experimente, Linien: Zugehörige Simulationen mit verschiedenen Reaktionsmechanismen: AramcoMech 3.0 [28], UCB Chen [39], SanDiego (2016-12-14) [167], Heghes/Warnatz [168] und Cai/Pitsch [169].	57
4.8	Zündverzugszeiten einer stöchiometrischen $C_2H_5OH$ Mischung mit $N_2/O_2 = 3,76$ , molar [166]. Punkte: RCM-Experimente, Linien: Zugehörige Simulationen mit AramcoMech 3.0 [28], UCB Chen [39], SanDiego (2016-12-14) [167], Heghes/Warnatz [168] und Cai/Pitsch [169]. . . . .	58
4.9	Zündverzugszeiten einer brennstoffreichen $C_2H_5OH$ Mischung mit einem $Inert/O_2 \approx 3,8$ Verhältnis, molar [166]. Punkte: RCM-Experimente, Kreise; ST Experimente, Linien: Zugehörige Simulationen mit reduzierten Reaktionsmechanismus. . . . .	59
4.10	Zündverzugszeiten für stöchiometrische $OME_2$ und $OME_3$ Mischungen in $O_2/N_2$ für einen Kompressionsdruck $p_C = 10$ bar [35]. Symbole: Experimente, Linien: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von He et al. [183]. . . . .	65
4.11	Zündverzugszeiten für stöchiometrische $OME_3$ Mischungen unter stark verdünnten Bedingungen ( $N_2/O_2 = 15$ , molar) und einem Kompressionsdruck $p_C = 10$ bar [35]. Die untersuchten Bedingungen sind vergleichbar zu Daten aus der Literatur (graue Kreise und Strich-Punktlinie) [183]. Symbole: Experimente, Linien: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von He et al. [183]. . . . .	66
5.1	Simulationen für $Ar/O_3$ Gemische bei $p_0 = 1$ bar und $T_0 = 300$ K in einem adiabaten, homogenen Reaktor mit dem Reaktionsmechanismus von Zhao et al. [27]. . . . .	69

5.2	Zündverzugszeiten von $\text{CH}_4$ und $\text{CH}_4/\text{O}_3$ bei $p_C \approx 20$ bar und $\phi = 2$ [29]. Alle gezeigten Simulationen sind $\text{CH}_4/\text{O}_3$ Ergebnisse. Reaktionsmechanismen: PolyMech 3.0 [29], Liao/Yang [189]; UCB Chen [39], Zhao et al. [27], Jian/Glarborg [192]. . . . .	71
5.3	Zündverzugszeiten von NG1 (90/9/1 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ , molar) und $\text{NG1}/\text{O}_3$ bei $p_C \approx 20$ bar und $\phi = 2$ [29]. Alle gezeigten Simulationen sind $\text{NG1}/\text{O}_3$ Ergebnisse. Reaktionsmechanismen: PolyMech 3.0 [29], Liao/Yang [189]; UCB Chen [39], Zhao et al. [27], Jian/Glarborg [192]. . . . .	72
5.4	Zündverzugszeiten für $\text{CH}_4$ , 95/5 und 90/10 $\text{CH}_4/\text{DEE}$ Mischungen (molar) [104]. Symbole: RCM-Experimente; —: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von Sakai et al. [200]. - - -: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von Eble et al. [122]. . . . .	76
5.5	Einfluss des Kompressionsdrucks auf die Zündverzugszeiten einer 95/5 $\text{CH}_4/\text{DEE}$ Mischungen (molar) [104]. Symbole: RCM-Experimente; —: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von Sakai et al. [200]. - - -: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von Eble et al. [122]. . . . .	76
5.6	Zündverzugszeiten von stöchiometrischen (oben) und brennstoffreichen (unten) 95/5 bzw. 90/10 $\text{CH}_4/\text{DEE}$ (molar) Mischungen bei 10 bar [104]. Links: Stöchiometrische Bedingungen; Rechts: Brennstoffreiche Bedingungen. Symbole: RCM-Experimente, —: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von Sakai et al. [200]; - - -: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von Eble et al. [122]; - - -: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von Eble et al. [122] und aktualisierter Reaktion R5.1. . . . .	78
6.1	Zeitlich abhängige Speziesverläufe (oben) für $\text{CH}_4$ (schwarz), $\text{CO}_2$ (rot), $\text{H}_2$ (grün) und $\text{CO}$ (orange) Temperaturverläufe (unten) [10]. Vergleich von Simulationen mit chemischer Kinetik (Volllinie, Simulationen von Dr. Hendrik Gossler) und dem chemischen Gleichgewicht zum jeweiligen Zustand (Strichlinie, Simulationen von Dr. Robert Schießl). Beide Betrachtungen beziehen das zugrundeliegende RCM-Volumenprofil mit ein. . . . .	82
6.2	Vergleich von $\text{CO}_2$ Umsätzen mit bzw. ohne Entspannung (RCEM bzw. RCM) nach Erreichen des oberen Totpunkts abhängig vom Startdruck [10]. Für die RCEM Experimente tritt erst ab einem Startdruck von 1 bar eine Selbstzündung ein. . . . .	85

6.3	CO <sub>2</sub> Umsatz für optimierte Gasmischungen mit definiertem CO <sub>2</sub> Startmolenbrüchen [10]. Vergleich von Experiment und Simulation (oben) und die jeweiligen Gaszusammensetzungen der Startmischung (unten, schwarze Linien) sowie das sich daraus ergebende Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis (unten, graue Linie). . . . .	86
6.4	CH <sub>4</sub> Umsatz in Abhängigkeit der Kompressionstemperatur für zwei Drücke [219]. Symbole: Experimente, Linien: Ergebnisse der gefitteten Funktion nach Gl. (6.2) mit $A = 1,15 \cdot 10^5$ ; $n = 1,22$ ; $m = -0,365$ ; $E = -19,74$ . . . . .	92
6.5	Einfluss der Temperatur auf den Ertrag der Zielspezies C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> und H <sub>2</sub> [219]. Der Kompressionsdruck nach Kompressionsende wird konstant auf $p \approx 17,6$ bar gehalten. . . . .	92
6.6	Einfluss des Drucks auf die Produktion der Zielspezies C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> und H <sub>2</sub> für eine 1 mol-% CH <sub>4</sub> Mischung [219]. Die Verdichtungstemperatur nach Ende der Verdichtung beträgt $T \approx 1710$ K. . . . .	94
6.7	Simulationen mit einem homogenen Reaktor Modell für einen Anfangszustand von $p = 10$ bar; $T = 1700$ K berechnet mit dem Reaktionsmechanismus AramcoMech 3.0 [28]. Dargestellt sind drei verschiedene Verdünnungen, mit 1, 5 und 10 mol-% CH <sub>4</sub> in Ar. —: Temperaturabfall während des Umwandlungsprozesses von CH <sub>4</sub> ; - - -: konstante Zeiten (Isochronen); •: Startzustand; o: chemische Gleichgewichte. . . . .	95
6.8	CH <sub>4</sub> Umsatz in Abhängigkeit der Anzahl an Kompression-Expansion-Zyklen für verschiedene Temperaturen und Drücke. Daten der Messreihe mit $T = 1642$ K sind von [117]. . . . .	97
6.9	Ausbeute für H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> und C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> nach jeweils $K$ Zyklen ( $p_C \approx 29$ bar; $T_C \approx 1642$ K) [117]. . . . .	98
1	Relative Unterschiede der Zündverzugszeiten, die zum einen mit dem AramcoMech 3.0 [28] und zum anderen mit dem Reaktionsmechanismus UCB Chen + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH [166] bestimmt werden. . . . .	131
2	Sensitivitätsanalyse der OH Konzentration für ein zündendes, brennstoffreiches System ( $\phi = 3$ , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/Luft mit $p_0 = 20$ bar und $T_0 = 1800$ K) [166]. Die Sensitivitäten werden zur Zeit $t = 0,24 \mu\text{s}$ bestimmt. Berechnungen werden mit dem AramcoMech 3.0 [28] durchgeführt. . . . .	132

3	Stöchiometrische CO/H <sub>2</sub> /Ar/O <sub>2</sub> Mischungen unter jeweils den nominell gleichen Bedingungen komprimiert: schwarze Linien: $p_0 = 0,8$ bar, $T_0 = 415$ K, hell-graue Linien: $p_0 = 0,8$ bar, $T_0 = 430$ K, graue Linien: $p_0 = 1,25$ bar, $T_0 = 416$ K. . . . .	133
4	Zündverzugszeiten von CH <sub>4</sub> und CH <sub>4</sub> /O <sub>3</sub> bei $p_C \approx 20$ bar und $\phi = 2$ [29]. Alle Simulationen sind CH <sub>4</sub> /O <sub>3</sub> Ergebnisse. Reaktionsmechanismen: PolyMech 3.0 [29], Liao/Yang [189]; UCB Chen [39], Zhao et al. [27], Jian/Glarborg [192], AramcoMech 3.0 [28]. . . . .	134
5	Speziesmessung in Abhängigkeit der Haltezeit am oberen Totpunkt. . . . .	135

# Tabellenverzeichnis

2.1	Abmessungen und Eigenschaften des RCM Brennraums . . . .	14
2.2	Im Gaschromatographen installierte Säulen. Aufgeführt ist eine Auswahl der für diese Arbeit wichtigen Zielspezies. . . . .	16
2.3	Verwendete Spezies in dieser Arbeit. . . . .	24
4.1	Zusammensetzung der Erdgas-Surrogate und das zugehörige Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis $\phi$ [39]. . . . .	43
4.2	Literaturübersicht mit Messungen von Zündverzugszeiten von $\text{CH}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_6$ , $\text{C}_3\text{H}_8$ und $\text{H}_2$ als Reinstoffe und deren Mischungen. In der Spalte Experimente (Ex.) wird zwischen rapid compression machine (RCM) und shock tube (ST) unterschieden. Abkürzungen für Spezies: C1: $\text{CH}_4$ ; C2: $\text{C}_2\text{H}_6$ ; C3: $\text{C}_3\text{H}_8$ , [39].	49
4.3	Zusammensetzung der $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{O}_2/\text{Inertgas}$ -Mischungen. $\phi$ repräsentiert das Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis. Experimente sind wie folgte abgekürzt: Rapid compression machine (RCM), shock tube (ST) [166]. . . . .	54
4.4	Reduzierter Sub-Mechanismus für $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [166]. . . . .	56
4.5	Zusammensetzung der $\text{OME}_2$ bzw. $\text{OME}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ Mischungen [35]. . . . .	64
5.1	Übersicht von Reaktionsmechanismen die, die $\text{O}_3$ Chemie beinhalten (Typ $\text{O}_3$ und $\text{O}_3\text{-C}_x\text{H}_y$ ) sowie Reaktionsmechanismen, die mit einem $\text{O}_3$ Sub-Mechanismus erweitert werden können ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ). . . . .	71
5.2	Untersuchte $\text{CH}_4/\text{DEE}$ Mischungen (Molenbrüche in %) [104].	75
6.1	Untersuchte Bedingungen bzgl. der $\text{CH}_4$ Pyrolyse. Druck und Temperatur beziehen sich auf den Zustand nach der Kompression [117, 219]. . . . .	91
1	Ergebnisse der Druckmessungen zur Bestimmung des Volumens der Mischkammer 1. . . . .	136
2	Ergebnisse der Druckmessungen zur Bestimmung des Volumens der Mischkammer 2. . . . .	137

# Symbolverzeichnis

## 1 Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
$A$	m, mol, s	Präexponentieller Faktor
$A'$	m, mol, s	Präexponentieller Faktor
$b$	-	Temperaurexponent
$c$	mol/m <sup>3</sup>	Konzentration
$c_p$	J/(mol K)	Molare Wärmekapazität bei konstantem Druck
$c_v$	J/(mol K)	Molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen
$C$	-	Umsatz
$D$	-	Verdünnung mit Inertgas
$E$	-	Empfindlichkeit
$E_a$	J/mol	Aktivierungsenergie
$k$	m, mol, s	Geschwindigkeitskoeffizient
$K$	-	Anzahl an Kompression-Expansions-Zyklen
$m$	kg	Masse
$M$	kg/mol	molare Masse
$Ma$	-	Machzahl
$n$	mol	Stoffmenge
$N$		Gesamtzahl
$p$	Pa	Druck
$R$	J/(mol K)	Universelle Gaskonstante
$S$	-	Selektivität
$T$	K	Temperatur
$U$	-	Umsatz
$V$	m <sup>3</sup>	Volumen

---

SYMBOLVERZEICHNIS

---

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$x$	-	Allgemeiner Parameter/Variable
$X$	-	Molenbruch / Stoffmengenanteil
$Y$	-	Ausbeute
$y_u$	-	Allgemeine Lösung
$\Delta_R H$	J	Reaktionsenthalpie
$\epsilon$	-	Verdichtungsverhältnis
$\kappa$	-	Isentropenexponent
$\nu$	-	stöchiometrischer Koeffizient
$t$	s	Zeit
$\phi$	-	Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis

## 2 Indizes

<b>Indizes</b>	<b>Bedeutung</b>
0	Startbedingung
$A$	Adiabat
$C$	Zustand nach der Kompression
$i$	Laufindex / Zählvariable
$I$	(Selbst-)Zündung
$j$	Laufindex / Zählvariable
K	Kraftstoff
max	Maximalwert
min	Minimalwert
M	Mischung
$r$	(Elementar-)Reaktion
st	Stöchiometrisch

### 3 Superscripts

Superscript	Bedeutung
0	Startbedingung
1	Zustand nach dem ersten Vorgang
<i>K</i>	Zustand nach <i>K</i> Kompression-Expansions-Zyklen
<i>P</i>	Produkte
<i>R</i>	Reaktanten

### 4 Akronyme

Abkürzung	Bedeutung
DEE	Diethylether
DME	Dimethylether
GC	Gaschromatograph
NTC	Negative temperature coefficient
OT	Oberer Totpunkt
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
RCM	Rapid Compression Maschine
RCEM	Rapid Compression-Expansion Maschine
UT	Unterer Totpunkt
ZVZ	Zündverzugszeit



# 1 Einleitung

Verfahren zur Energie- und Stoffumwandlung werden seit vielen Jahren erforscht und weiterentwickelt [1, 2]. Moderne Technologien ermöglichen heute die Bereitstellung einer derart großen Menge an Energie, Nahrungsmitteln und Gütern, die vor einigen Jahrzehnten wahrscheinlich schwer vorstellbar war. Durch einen stetigen Wandel werden auch Technologien und Wissen für andere Zwecke eingesetzt, als deren Intention war. So scheint es, dass sich auch der Einsatz und die Verwendung von fossilen Kraftstoffen ändert und damit die Prozesse und Technologien, die diese Energieträger nutzen. Einer dieser Technologien ist der Kolbenmotor, der traditionell zumeist im Otto- oder Diesel-Prozess zur Bereitstellung von mechanischer Arbeit betrieben wird.

Diese Kolbenmotoren-Prozesse werden stetig verbessert und neuen Bedingungen angepasst, wobei eine dieser Veränderungen die verwendeten Kraftstoffe betrifft. Hierbei wird der Kraftstoff z.B. neuen technischen Bedingungen, wie einem erhöhten Verdichtungsverhältnis angepasst.

Die Kraftstoffe werden auch stetig weiterentwickelt um den neuen Anforderung zu entsprechen. Mit dem Benzinbleigesetz (5. August 1971, BGBl. I S. 1234) sind keine Bleizusätze im Benzin erlaubt und mit den Erneuerbare-Energien-Richtlinien (05.06.2009, L 140/16, [3]) wird die Zugabe von Ethanol ( $C_2H_5OH$ ) zu Benzin geregelt. Es gibt z.B. auch Bestrebungen, Wasserstoff ( $H_2$ ) zu dem verwendeten Erdgas beizumischen [4]. Hierbei sind die Motivationen für die Weiterentwicklungen der Kraftstoffe vielfältig, von Umwelteinflüssen, über Wirtschaftlichkeit bis hin zur Praktikabilität bzw. Vereinfachung von Verfahren.

Ein wesentlicher Bestandteil bei der Weiterentwicklung von Kraftstoffen ist hierbei auch die Charakterisierung und Untersuchung der Kraftstoffe. Gängige Verfahren untersuchen z.B. Zündigenschaften, die für eine sichere Anwendung von Bedeutung sind. Neben dem so genannten Klopfverhalten wird z.B. auch die Zündverzugszeit (ZVZ) gemessen. Die ZVZ ist eine Zeit nach der ein Kraftstoff unter definierten Bedingungen selbst zündet (Selbstzündung). Diese Zeit muss zumindest indirekt dem Anwendungsfall entsprechen; Diesel-Motoren benötigen Kraftstoffe die eher zur Selbstzündung neigen als Otto-Motoren.

Über diesen technischen Aspekt hinaus ist die ZVZ vor allem eine wichtige Größe zur Validierung und Weiterentwicklung von Reaktionsmechanismen.

Eine weitere Veränderung bzgl. des Kolbenmotors ist die Zielgröße, die neben der mechanischen Arbeit auch das erzeugte Abgas sein kann [5]. Im konventionellen Otto- bzw. Diesel-Prozess ist das Ziel, die abgegebene mechanische Arbeit je Kraftstoffeinheit zu maximieren und möglichst wenig Schadstoffe zu bilden. Um dies zu erreichen, wird unter anderem das Verhältnis von Kraftstoff zu Oxidationsmittel so gewählt, dass im idealen Fall eine vollständige Oxidation des Kraftstoffs stattfinden kann.

Unter bestimmten Bedingungen, die z.B. über ein verändertes Kraftstoff/Luft-Gemisch erreicht werden, verändert sich das Abgas im Vergleich zu einer vollständigen Oxidation des Kraftstoffs. Es wurde gezeigt, dass der Kolbenmotor als chemischer Reaktor eingesetzt werden kann und so bestimmte chemische Spezies flexibel und vor allem einfach bereitstellt [6–9]. Eine weitere Einsatzmöglichkeit ist der Betrieb eines Kolbenmotors zur Reduktion von Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) [10, 11]. Der Polygenerationsprozess verbindet hierbei die Möglichkeit diese verschiedenen Zielgrößen einfach und flexibel bereitzustellen [12–14].

Der Polygenerationsprozess besteht hierbei aus einem Motor, der mit verschiedenen Bedingungen bzgl. der Eingangsparameter betrieben werden kann, wobei das Verhältnis von Kraftstoff zu Oxidationsmittel eine wichtige Kenngröße ist. Bei einem Überschuss von Kraftstoff werden Spezies gebildet, die gelangen sie unkontrolliert in die Umgebung, Schadstoffe sind. Bei modernen Kolbenmotoren sind diese Spezies im Verhältnis zu den üblichen Produkten in geringen Mengen vorhanden. Entstehen diese Produkte jedoch unter kontrollierten Bedingungen in größeren Mengen, können diese von hohem technischen und finanziellen Wert sein [5, 8]. Eines der prominentesten Produkte ist ein Gemisch aus Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) und  $\text{H}_2$ , das Synthesegas [5, 10, 11]. Beide Spezies sind in der Umgebung ungewollt, da sie giftig ( $\text{CO}$ ) sind bzw. ein höheres Treibhauspotential ( $\text{H}_2$ ) als  $\text{CO}_2$  aufweisen. In einer Vielzahl an chemischen Prozessen (Fischer-Tropsch-Synthese oder Methanolherstellung) sind diese Spezies jedoch die Reaktanten und so von hohem Interesse.

Die vorliegende Arbeit behandelt als übergeordnete Themen sowohl die Untersuchung der Selbstzündeigenschaften von Kraftstoffen als auch die Erforschung neuer Anwendungsbereiche von Kolbenmotoren. In Kapitel 2 werden hierfür zuerst Grundlagen vorgestellt. Es wird ein kurzer Einblick in die, für diese Arbeit, wichtigsten Punkte der chemischen Kinetik sowie der verwendeten experimentellen und numerischen Methoden gegeben. Hierauf aufbauend werden die Reaktionsprozesse im Kolbenmotor erläutert (Kapitel 3). Zuerst wird die motorische Verbrennung, behandelt, gefolgt von der Erläuterung des

Polygenerationsprozesses. Die Ergebnisse zu den motorischen Selbstzündungsprozessen werden sortiert nach Kraftstoffen in Kapitel 4 behandelt. Kapitel 5 behandelt ebenfalls Selbstzündungsprozesse, hierbei liegt der Fokus jedoch nicht auf dem (Basis-)Kraftstoff, sondern auf den verschiedenen Reaktionsbeschleunigern. Der verwendete Kraftstoff ist in diesem Fall ein Gemisch aus Methan ( $\text{CH}_4$ ) und dem untersuchten Reaktionsbeschleuniger.  $\text{CH}_4$  wird als Basis-Kraftstoff gewählt, da es ein relativ einfacher Kraftstoff ist, und sowohl in Erdgas als auch in Gasen, die aus Biomasse gewonnen werden, eine Hauptspezies ist [4, 15–17]. Als abschließendes Kapitel werden verschiedene Betriebsarten des Polywandlers untersucht (Kapitel 6).

# 2 Grundlagen zur Beschreibung und Untersuchung von Reaktionsprozessen

Bei der Wandlung von Energie in einem Kolbenmotor ist in der Regel eine (globale) chemische Reaktion beteiligt. Diese chemischen Reaktionen können mit numerischen Modellen beschrieben werden oder mit Experimenten untersucht werden. Die Kombination aus numerischen Modellen und experimentellen Versuchen, bietet die Möglichkeit, Vorgänge sehr detailliert zu untersuchen [6, 10]. Die folgenden Kapitel erklären zuerst die für diese Arbeit wichtigsten Grundlagen bzgl. der chemischen Kinetik. Im darauf folgenden Unterkapitel werden Kennzahlen definiert, die bei der Entwicklung und Erforschung von Stoff-/Energiewandlungsprozessen benötigt werden, da diese die globalen Vorgänge zusammenfassen und diese so quantifizieren. Abschließend wird das im Rahmen dieser Arbeit genutzte Experiment und dessen numerische Beschreibung im Detail dargelegt.

## 2.1 Chemische Kinetik

Mit Hilfe der chemischen Kinetik wird die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen beschrieben. Im Gegensatz zur Modellvorstellung der Gleichgewichts-Chemie mit unendlich schneller Reaktion benötigen chemische Prozesse in der Realität eine endliche Zeit für deren Ablauf. Sobald chemische Prozesse in vergleichbaren Zeitskalen zu den anderen auftretenden Prozessen wie, z.B. Strömungsvorgänge, ablaufen, kann die Kopplung der chemischen Prozesse mit diesen Prozessen nicht vernachlässigt werden und muss in die Modellierung des Gesamtsystems mit einbezogen werden [18].

### 2.1.1 Modellierung der chemischen Kinetik

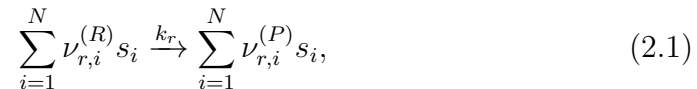
Reaktionen in der Gasphase werden von verschiedenen chemischen und physikalischen Phänomenen, wie die Reaktion der Moleküle, Transport und Strömung

beeinflusst [19, 20]. Für bestimmte Systeme und deren Annahmen können einzelne Phänomene vernachlässigt werden, z.B. wird die Diffusion in homogenen Systemen nicht berücksichtigt [21]. Der chemisch ablaufende Prozess selbst ist jedoch unter diesen Bedingungen in der Regel immernoch ein komplexes System, bestehend aus einer Vielzahl von einzelnen Reaktionen [18]. Mit zunehmend komplexen Molekülen nimmt auch die Schwierigkeit zu, diesen Prozess richtig wiederzugeben, da die globale Reaktion (Bruttoreaktion) aus immer mehr einzelnen Teil-Reaktionen (Elementarreaktionen) besteht und diese modelliert und berechnet werden müssen. Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen zur Modellierung der chemischen Kinetik erklärt.

### Bruttoreaktionen und Elementarreaktionen

Eine Bruttoreaktion beschreibt die Reaktion von Spezies, die unter Standardbedingungen oftmals nicht spontan miteinander reagieren. Hierbei beschreibt die Bruttoreaktion die Reaktion von den Reaktanten zu den Produkten. In der Realität finden diese Bruttoreaktionen in der Regel so nicht statt; selbst bei z.B. der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid (CO) zu Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) ist z.B. das Sauerstoffatom ( $\cdot\text{O}\cdot$ ) ein Zwischenprodukt, gleiches gilt für den Ozonzerfall [19]. Bruttoreaktionen geben jedoch einen Überblick über das globale Verhalten von Systemen.

Das Vorkommen von Zwischenprodukten kann wiederum mit Elementarreaktionen modelliert werden. Reaktionsschritte einer Elementarreaktion laufen auf molekularer Ebene in der Realität ab [18]. Nacheinander ablaufende Elementarreaktionen können wiederum eine Bruttoreaktion bilden. Eine Elementarreaktion  $r$  kann wie folgt geschrieben werden [18, 19],



hierbei sind  $\nu_{r,i}^{(R)}$  und  $\nu_{r,i}^{(P)}$  die stöchiometrischen Koeffizienten der  $i$ -ten Spezies  $s_i$  der Reaktanten ( $R$ ) bzw. Produkte ( $P$ ), mit dem zugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_r$ . Die Anzahl der Spezies ist  $N$ . Ist eine Spezies nicht inert, so gilt in der Regel  $\nu_{r,i}^{(R)} \neq \nu_{r,i}^{(P)}$ , wobei ein stöchiometrischer Koeffizient auch den Wert 0 annehmen kann. Das Zeitgesetz der Konzentration  $c_i$  der  $i$ -ten Spezies der Reaktion  $r$  wird mit

$$\left( \frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{\text{chem},r} = k_r \left( \nu_{r,i}^{(P)} - \nu_{r,i}^{(R)} \right) \prod_{j=1}^N c_j^{\nu_{r,j}^{(R)}} \quad (2.2)$$

beschrieben [18], wobei  $t$  die Zeit ist. Der Geschwindigkeitskoeffizient  $k_r$  wird über empirische Ansätze modelliert, die z.B. eine Temperatur- und/oder Druckabhängigkeit wiedergeben.

### **Geschwindigkeitskoeffizient**

Die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_r$  können z.B. mit der temperaturabhängigen Arrhenius-Gleichung modelliert werden,

$$k_r = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right). \quad (2.3)$$

Der präexponentielle Faktor  $A$  gibt vereinfacht die Wahrscheinlichkeit einer Kollision und Reaktion der beteiligten Moleküle wieder. Einige Reaktionen zeigen bzgl. des präexponentiellen Faktors eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit. Anstelle eines konstanten präexponentiellen Faktors  $A$  wird eine temperaturabhängigkeit in der Form  $A'(T/K)^b$  modelliert, mit  $b$  als Temperaturexponent. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  kann als Energieschwelle verstanden werden, die für den Ablauf der Reaktion überwunden werden muss [18]. In Sonderfällen, z.B. Reaktionen mit Radikalen, kann bei Elementarreaktionen die Aktivierungsenergie  $E_A$  den Wert 0 annehmen [18, 22].

Ist eine Reaktion zusätzlich druckabhängig, werden in der Regel die Geschwindigkeitskoeffizienten der Gl. (2.3) für einen Niederdruck- und einen Hochdruckbereich bereitgestellt. Über verschiedene Ansätze werden dann die Geschwindigkeitskoeffizienten für den Niederdruckbereich  $k_0$  und den Hochdruckbereich  $k_\infty$  gewichtet. Hierfür sind die Ansätze von z.B. Lindemann [23] oder Gilbert, Luther und Troe [24] verbreitet. Alternativ können die Arrhenius-Koeffizienten für definierte Druckbereiche (z.B. 0.1, 1, 10 und 100 bar) bereitgestellt werden. Der Geschwindigkeitskoeffizient für den jeweiligen Druck wird dann interpoliert [25, 26].

### **2.1.2 Reaktionsmechanismen**

Eine globale Reaktion besteht wie zuvor beschrieben aus einzelnen Elementarreaktionen. Besteht ein Reaktionsmechanismus aus vielen Elementarreaktionen und gegebenenfalls (untergeordneten) globalen Reaktionen, die bei der (übergeordneten) global ablaufenden Reaktion gegebenenfalls stattfinden können, wird von einem detaillierten Reaktionsmechanismus gesprochen. Alternativ kann ein Reaktionsmechanismus auch für bestimmte Bedingungen reduziert werden, dann besteht dieser aus weniger Elementarreaktionen und untergeordneten globalen Reaktionen, die für die übergeordnete globale

Reaktion von Bedeutung sind. In diesem Fall wird von einem reduzierten Reaktionsmechanismus oder Skelett-Mechanismus gesprochen. Für jede Reaktion werden die beteiligten Spezies sowie die Parameter angegeben, mit welchen die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_r$  bestimmt werden können. Zusammen mit einem Reaktionsmechanismus werden häufig auch Daten bereitgestellt, mit denen die Enthalpien, Entropien und Wärmekapazitäten der Spezies berechnet werden können (thermodynamische Daten), z.B. [27–29]. Die thermodynamische Daten können in Form von tabellierten Koeffizienten vorliegen, mit denen über einen Polynomansatz die temperaturabhängige Wärmekapazität und über ein Integral die Entropie bzw. Enthalpie berechnet werden [30, 31]. Mit diesen Daten können die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückwärtsreaktionen berechnet werden und sind somit wichtig für den Reaktionsmechanismus. Zusätzlich können Daten für Transportprozesse vorliegen, mit denen z.B. die temperaturabhängige Viskosität oder Wärmeleitfähigkeit berechnet werden [31].

### 2.1.3 Validierung von Reaktionsmechanismen

Reaktionsmechanismen können unter anderem durch den Abgleich mit experimentellen Ergebnissen validiert werden. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten experimentellen Aufbauten kurz vorgestellt.

#### Rapid Compression-Expansion Maschine

Eine Rapid Compression-Expansion Maschine (RCEM) / Schnelle Kompression-Expansion-Maschine [6] ist ein experimenteller Aufbau ähnlich einem Hubkolbenmotor, bei dem der Kolben beliebig lang am oberen Totpunkt gehalten werden kann, bevor die Expansion beginnt. Wird nicht expandiert, spricht man von einer Rapid Compression Maschine (RCM) [32]. Mit dem experimentellen Aufbau können Gase unter gut bestimmbar und einstellbaren Startbedingungen komprimiert und deren Reaktion untersucht werden [21, 33, 34]. Der Kompressionszyklus ist reproduzierbar, was in Kombination mit den gut einstellbaren Startbedingungen zu einem reproduzierbaren Kompressionszustand führt, folglich sind auch die Ergebnisse reproduzierbar [34]. Beispiele für die Reproduzierbarkeit sind im Anhang 2.1 mit eigenen Messungen aufgeführt. Mit diesem Aufbau lassen sich ZVZ [33, 35] sowie die zeitlich abhängige Stoffumwandlung [12, 36, 37] von bestimmten Spezies quantifizieren, wodurch der Aufbau sich für die Untersuchung der chemischen Reaktionskinetik eignet. Die gemessenen Ergebnisse werden unter anderem verwendet um Reaktionsmechanismen zu validieren [38, 39] bzw. weiter zu

entwickeln [28]. Dieses System ist ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit und wird daher in Kapitel 2.3 detaillierter erklärt.

### Shock Tube

In einem Stoßrohr / einer Shock Tube (ST) können wie in einer RCM unter anderem Zündverzugszeiten [40, 41], Speziesverläufe [42, 43] bzw. Reaktionskoeffizienten [44, 45] gemessen werden. Hierzu wird ein Gas innerhalb weniger  $\mu\text{s}$  komprimiert. Das Experiment besteht aus einem langen Rohr, das mit einer Membran in zwei Bereiche unterteilt wird, den Hochdruckbereich mit dem Treibergas und einen Testbereich mit dem zu untersuchenden Gas. Unter definierten Bedingungen birst die Membran und das Treibergas strömt mit einer hohen Geschwindigkeit (Machzahl  $Ma > 1$ ) in den Testbereich. Im Testbereich wird das zu untersuchende Gas durch die Stoßwelle komprimiert. Die schnelle Kompression erhöht den Druck und die Temperatur, was zu einer chemischen Reaktion führt, deren Ergebnisse (z. B. Speziesprofil oder ZVZ) gemessen werden können. Die experimentellen Ergebnisse können in Kombination mit geeigneten numerischen Modellen helfen, Reaktionsmechanismen zu validieren bzw. weiterzuentwickeln. Im Gegensatz zu einer RCM werden in der Regel höhere Temperaturen und auch kürzere Reaktionszeiten untersucht. Neben der Art der Druck- und Temperaturerhöhung sind weitere Unterschiede zu einer RCM die Längen der ZVZ (ST:  $t_I \approx 0,010$  bis  $10$  ms vs. RCM:  $t_I \approx 5$  bis  $200$  ms) sowie der Temperaturbereich (ST:  $T \approx 1200$  bis  $2500$  K vs. RCM:  $T \approx 500$  bis  $1300$  K).

### Strömungsreaktor

Ein Strömungsreaktor ist ein Experiment zur Untersuchung der chemischen Kinetik. Hierzu wird die zu untersuchende Gasmischung in einem Mischbehälter hergestellt. Diese Gasmischung strömt durch ein beheiztes Rohr, welches in der Regel aus Quarzglas besteht [46, 47]. Das Strömungsfeld sollte in radialer Richtung möglichst homogen sein (Plug-Flow) [7]. Durch die Temperaturerhöhung in Strömungsrichtung kann eine chemische Reaktion eintreten. Am Reaktorauslass werden bestimmte Spezies gemessen, womit Rückschlüsse auf deren Bildung bzw. Abbau geschlossen werden [7]. Das Quarzglas-Rohr wird auf verschiedene Temperaturen erwärmt, bei denen die chemische Reaktion stattfindet; die Reaktionen können in Abhängigkeit der Temperatur untersucht werden. Zusätzlich ist es je nach Bauart auch möglich, das zu untersuchende Gas an verschiedenen Orten in Flussrichtung in das Rohr einzuleiten, wodurch sich eine zeitliche Abhängigkeit der Speziesbildung



bzw. deren Abbau ergibt [48]. Mit diesem Experiment erfolgt eine Validierung der Reaktionsmechanismen über die zeitlich aufgelösten Speziesprofile, die zusätzlich vom Druck und der Temperatur beeinflusst werden können.

### **Heat Flux Burner**

Mit einem Heat Flux Burner kann die laminare Flammengeschwindigkeit bestimmt werden [49], die mit Zündverzugszeit und Speziesprofilen eine wesentliche Eigenschaft ist um Reaktionsmechanismen zu validieren [50, 51]. Der Brenner besteht aus einer flachen Brennerplatte mit einer Vielzahl an Bohrungen, die in der Regel einen Durchmesser  $d < 1$  mm aufweisen [52]. Gegenüber anderen Experimenten zur Bestimmung der Flammengeschwindigkeit ist die Flamme bei dem Heat Flux Burner flach bzw. planar und ohne Streckung sowie quasi-adiabat (vgl. Counterflow [53] oder Combustion Vessel [50]). Diese Eigenschaften werden erreicht, indem die Brennerplatte beheizt wird. Der Wärmeverlust der Flamme an die Brennerplatte wird kompensiert, indem der gleiche Wärmestrom dem zu untersuchenden Gas von der beheizten Brennerplatte zugeführt wird. Über Thermoelemente und deren Temperatur wird die Planarität bestimmt und gegebenenfalls über die Heizung angepasst.

## **2.2 Quantitative Beschreibung von Reaktionsprozessen**

Zur quantitativen und globalen Beschreibung von Reaktionsprozessen werden Kennzahlen eingeführt. Diese Kennzahlen erlauben es, Prozesse ohne einzelne Teilschritte, wie z.B. Elementarreaktionen, zu untersuchen. Diese Kennzahlen, beziehen sich in der Regel entweder auf den Ausgangszustand vor einer chemischen Reaktion und/oder auf den Endzustand nach einer chemischen Reaktion. Zwischenschritte, die das Ergebnis maßgeblich beeinflussen, werden hierbei nicht berücksichtigt, somit eignen sie sich um Prozesse einzuordnen und zu bewerten und damit Machbarkeitsstudien durchzuführen.

### 2.2.1 Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis

Das Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis  $\phi$  ist eine dimensionslose Kennzahl und beschreibt den abzulaufenden Prozess vor der Reaktion bezüglich dem Verhältnis von Kraftstoff und Sauerstoff ( $O_2$ ),

$$\phi = \frac{(X_{O_2}/X_K)_{st}}{(X_{O_2}/X_K)_M}. \quad (2.4)$$

Hierbei sind  $X$  Molenbrüche, die Indizes  $O_2$  und  $K$  bezeichnen  $O_2$  bzw. Kraftstoff, sowie die Indizes  $M$  und  $st$  die zu untersuchende Mischung und die stöchiometrische Mischung. Bei  $\phi < 1$  liegt ein  $O_2$  Überschuss vor,  $\phi = 1$  ist der Zustand, bei dem  $O_2$  und Kraftstoff in jeweils den Mengen vorhanden sind um beide Spezies im idealen Fall vollständig zu den Produkten  $CO_2$  und  $H_2O$  umzuwandeln (für Kohlenwasserstoffe als Kraftstoff). Das Gemisch aus  $O_2$  und Kraftstoff mit  $\phi = 1$  wird als stöchiometrisches Gemisch bezeichnet. Für  $\phi > 1$  ist mehr Kraftstoff im Gemisch vorhanden, der Kraftstoff kann nicht vollständig oxidiert werden. In dieser Arbeit werden auch Kraftstoffe untersucht, die Sauerstoffatome beinhalten. Bei der Berechnung des Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisses werden diese Sauerstoffatome berücksichtigt, so dass bei einer stöchiometrischen Mischung im idealen Fall nur  $H_2O$  und  $CO_2$  als Produkte entstehen (für Kraftstoffe die sich aus den Elementen  $C$ ,  $O$  und  $H$  zusammensetzen). Sauerstoffatome von  $CO_2$  in der Startmischung werden für die Berechnung nach Gl. (2.4) nicht berücksichtigt, vgl. Kapitel 6.1.

### 2.2.2 Umsatz

Der Umsatz  $U$  beschreibt die globale Umwandlung mehrerer Reaktanten ( $j = 1, \dots, N$ ) in einem Endzustand (1) im Vergleich zu einem Ausgangszustand (0),

$$U = 1 - \frac{\sum_{j=1}^N n_j^{(1)}}{\sum_{j=1}^N n_j^{(0)}} = 1 - \frac{\sum_{j=1}^N m_j^{(1)}/M_j}{\sum_{j=1}^N m_j^{(0)}/M_j}, \quad (2.5)$$

mit den Stoffmengen  $n_j$  bzw. den Massen  $m_j$  der beteiligten Reaktanten und molaren Massen  $M_j$ . Für den Umsatz können insgesamt  $N$  Spezies beteiligt sein; z.B. Kraftstoffkomponenten oder Kohlenstoffdioxid. In Gl. (2.5) ist der Umsatz bzgl. der Stoffmenge gezeigt. Dies kann einen Vergleich mit einer Reaktion vereinfachen. In dieser Arbeit werden nur Umsätze einzelner Spezies

( $N = 1$ ) betrachtet. Dies hat zur Folge, dass der Umsatz bezogen auf eine Stoffmenge gleich dem Umsatz bezogen auf eine Masse ist:

$$U_j = 1 - \frac{n_j^{(1)}}{n_j^{(0)}} = 1 - \frac{m_j^{(1)}}{m_j^{(0)}}. \quad (2.6)$$

### 2.2.3 Ausbeute (Yield)

Die Ausbeute  $Y_i$  ist das Verhältnis von der gewonnenen Stoffmenge einer Spezies  $i$  im Endzustand (1) zu dem theoretischen Maximum, welches sich bei einem kompletten Formelumsatz ergeben würde

$$Y_i = \frac{n_i^{(1)} \sum_{j=1}^N \nu_j}{\nu_i \sum_{j=1}^N n_j^{(0)}}, \quad (2.7)$$

mit  $n_i^{(1)}$  der Stoffmenge des Produkts  $i$  im Endzustand (1) und  $n_j^{(0)}$  der Stoffmenge der jeweiligen Reaktanten  $j$  im Ausgangszustand (0). Die stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_j$  beziehen sich auf die jeweiligen Spezies der untersuchten globalen Reaktionsgleichung. In der vorliegenden Definition ist die Ausbeute auf die jeweiligen Stoffmengen bezogen. Dies bietet den Vorteil, dass die stöchiometrischen Koeffizienten aus den globalen Reaktionsgleichungen verwendet werden können. Die Ausbeute wird wie der Umsatz in dieser Arbeit mit einer Spezies berechnet ( $N = 1$ ).

### 2.2.4 Selektivität

Die Selektivität beschreibt, gewichtet mit den stöchiometrischen Koeffizienten, welcher Anteil eines Produkts  $i$  bezüglich der umgewandelten Stoffmenge gebildet wird. Im Unterschied zur Ausbeute kann die Selektivität auch bei einem niedrigen Umsatz  $U$ , und damit zwangsweise niedriger Ausbeute  $Y_i$ , hoch sein, wenn die Reaktanten bevorzugt zu dem Produkt  $i$  reagieren. Durch die Definition des Umsatzes nach Gl. (2.5) und der Ausbeute nach Gl. (2.7) ergibt sich der Zusammenhang

$$S_i = \frac{n_i^{(1)} \sum_{j=1}^N \nu_j}{\nu_i \sum_{j=1}^N n_j^{(0)} - n_j^{(1)}} = \frac{Y_i}{U}. \quad (2.8)$$

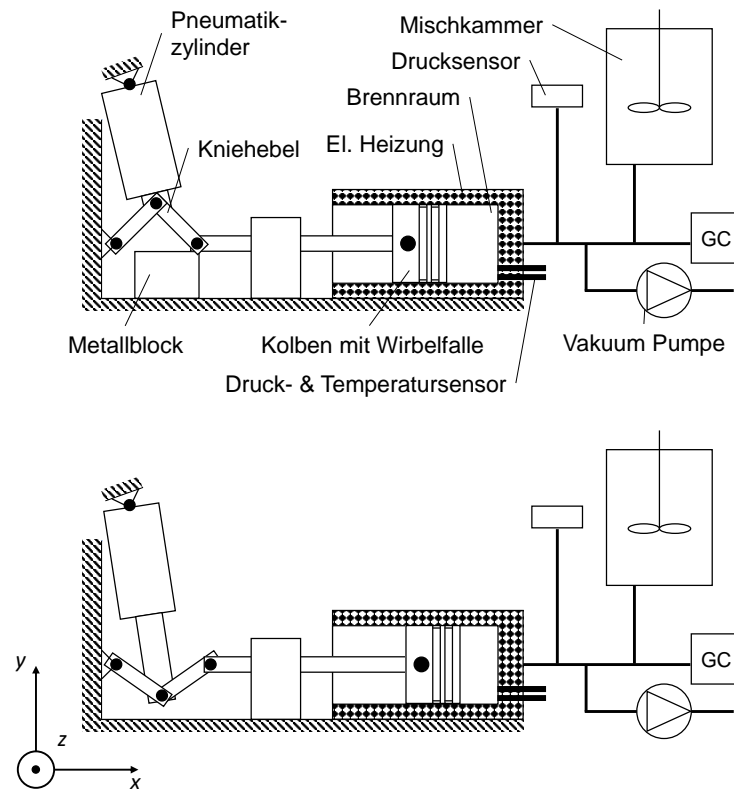
## 2.3 Genutzte experimentelle Methoden

Im Folgenden wird der experimentelle Versuchsaufbau beschrieben, der von Dr. Dirk Wagner [32] als Rapid Compression Machine (RCM) entwickelt und

von Dr. Marc Werler [6] als Rapid Compression-Expansion Maschine (RCEM) weiterentwickelt wurde. Zuerst wird das Experiment beschrieben, gefolgt von der verwendeten Messtechnik und der Versuchsdurchführung.

### 2.3.1 Versuchsaufbau

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit vorliegenden Experiment handelt es sich um eine Kolben-Zylinder-Einheit, die ein Gas unter gut einstellbaren Bedingungen schnell (20 – 40 ms) komprimiert (RCM). Der Versuchsaufbau ist in Abb. 2.1 dargestellt. Abbildung 2.1 (oben) zeigt die RCEM vor einem Versuch, und Abb. 2.1 (unten) zeigt die RCEM nach einem Versuch mit einer Expansion. Zu Beginn eines Experiments bewegt sich der Kolben vom unteren Totpunkt (UT) zum oberen Totpunkt (OT), indem ein Pneumatikzylinder auf einen Kniehebel eine Kraft ausübt und diesen streckt. Ist der Kniehebel vollständig gestreckt und in einer Flucht mit der Kolbenstange, hat der Kolben des Brennraums den OT erreicht. Der Kniehebel wird von der oberen Seite weiter mit der Kraft des Pneumatikzylinders belastet, dieser wird jedoch arretiert indem der Kniehebel mit der unteren Seite auf einem Metallblock aufliegt. Diese arretierte Position des Kniehebels hindert den Kolben (der den Brennraum abschließt) sich in axialer Richtung zurück zu bewegen; es tritt ein isochorer Zustand ein. Zusätzlich kann nach einer definierten Zeit die Position des Metallblocks (vgl. Abb. 2.1), mittels eines zweiten, horizontalen Pneumatikzylinders, der sich hinter dem Metallblock befindet und daher nicht eingezeichnet ist, verändert werden. Dieser horizontale Pneumatikzylinder zieht den Metallblock in negative  $z$ -Achsen-Richtung. Dies hat zur Folge, dass der Kniehebel wieder angewinkelt wird, jedoch in die entgegengesetzte Richtung als zu Beginn des Experiments (Abb. 2.1, unten). Der Kolben des Brennraums wird über die Kolbenstange am Kniehebel zurück gezogen. Hierdurch wird der Kompressionstakt nach einer variablen Haltezeit am OT, mit einem konstanten Volumen, um einen Expansionstakt ergänzt (Rapid Compression-Expansion Machine, RCEM). Während des Experiments wird zeitlich die Kolbenposition sowie der Druck in dem Brennraum gemessen. Die Durchführung einer Messung, mit Befüllung des Brennraums und der Homogenisierung der Gasmischung, Verdichtungs-Expansions-Zyklus, sowie Auswertung der Ergebnisse, dauern einige Minuten, so dass auf eine Ölschmierung, wie es bei Kolbenmotoren üblich ist, verzichtet werden kann. Hiermit erfüllt das Experiment die Anforderungen nach Leary et al. [54], die eine schnelle Kompression, isochorer Zustand am OT, keine Schmiermittel, Sensorik und variable Startbedingungen sind.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der RCM [34, 35]. Oben: Vor dem Experiment, der Kolben befindet sich am UT. Unten: Nach einer Kompression und Expansion.

### Brennraum

Der Brennraum wird aus einer Kolben-Zylinder-Einheit gebildet und kann im Volumen variieren (Hubvolumen). Das Gesamtvolumen des Brennraums setzt sich aus dem Hubvolumen und einem Totvolumen zusammen. Das Totvolumen setzt sich wiederum aus den Volumina einer Wirbelfalle, dem Totvolumen des Brennraums und den Rohrleitungen bis zum Ein-/Auslass-Ventil zusammen. Die Geometrie bzw. das Volumen der Wirbelfalle wird nach [55] so bestimmt, dass Randschichten der Zylinderwand in der Wirbelfalle aufgenommen werden und sich somit keine Wirbel bilden, die Inhomogenitäten

im Brennraum verursachen könnten. Das geometrische Verdichtungsverhältnis  $\epsilon$  ist das Verhältnis von maximalem  $V_{\max}$  zu minimalem Volumen  $V_{\min}$  [56],

$$\epsilon = \frac{V_{\max}}{V_{\min}}. \quad (2.9)$$

Das Verdichtungsverhältnis  $\epsilon$  beeinflusst maßgeblich den Kompressionsdruck  $p_C$  und die Kompressionstemperatur  $T_C$  und kann durch Distanzbleche angepasst werden. Die Distanzbleche verschieben den Kolben in axialer Richtung und vermindern somit gleichermaßen das maximale bzw. minimale Volumen, mit der Folge eines veränderten Verdichtungsverhältnisses. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht der relevanten Brennraumgeometrien. Die Durchmesser variieren leicht von denen aus der vorangegangenen Arbeit von Dr. Marc Werler [6], da der Zylinder überarbeitet bzw. neu gefertigt wurde.

**Tabelle 2.1:** Abmessungen und Eigenschaften des RCM Brennraums

<b>Eigenschaft</b>	<b>Wert</b>
Durchmesser Laufbuchse $D$	$82_{-0,0}^{+0,03}$ mm
Kolbendurchmesser $B$	$81,7_{-0,04}^{+0,0}$ mm
Hub $h$	76 mm
Verdichtungsverhältnis	8 - 12
Hub-Verschiebung	0 - 8 mm
Totvolumen Rohrleitung	1262 mm <sup>3</sup>
Totvolumen Wirbelfalle	4332 mm <sup>3</sup>
Totvolumen Brennraum	$\approx 2200 - 4560$ mm <sup>3</sup>
Axiale Kolbenverschiebung	0 - 8 mm

Der Brennraum kann beheizt werden. Hierzu ist um den Zylinder eine elektrische Heizung (RS PRO Heizmatte aus Silikonkautschuk mit 800 W Leistung [57]) angebracht, die maximale Temperaturen von 523 K erreichen kann. Aufgrund von Wärmeverlusten wird im Brennraum eine Temperatur von ca. 470 K erreicht. Diese Temperatur ist zum einen durch die Heizung und deren Leistung, zum anderen durch die verbauten Kunststoffdichtungen, limitiert.

### Mischkammer

An das Rohrleitungssystem der RCM können zwei verschiedene Mischkammern angeschlossen werden. Die Volumina werden über eine Reihe von Druckmessungen und dem idealen Gasgesetz bestimmt; Mischkammer 1:

$V_{M1} \approx 10,5\text{l}$ ; Mischkammer 2:  $V_{M2} = 5,9\text{l}$ . Das Vorgehen und die Messergebnisse sind im Anhang 4 aufgeführt.

Die zu untersuchenden Gasmischungen können in den verschiedenen Mischkammern mit dem Partialdruckverfahren nach dem Dalton von Gesetz hergestellt werden. Hierzu werden die Gase in die Mischkammer gefüllt und der jeweils neue Gesamtdruck mit einem Absolutdruckaufnehmer (MKS Baratron 121A [58]) gemessen. Die Druckdifferenz beim Befüllen mit einem weiteren Gas entspricht dessen Partialdruck. Das ideale Gasgesetz ist eine Vereinfachung, welche für die untersuchten Bedingungen, niedrige Drücke bzgl. dem kritischen Druck und Temperaturen, die ausgehend von der kritischen Temperatur hinreichend hoch sind, ausreichend genau ist [18]. Der Partialdruck im Verhältnis zu dem Gesamtdruck nach dem Mischen entspricht nach dem idealen Gasgesetz dem Molenbruch der jeweiligen Spezies  $i$ ,

$$X_i = \frac{n_i}{n_M} = \frac{p_i V_M / (RT_i)}{p_M V_M / (RT_M)}, \quad (2.10)$$

mit dem Partialdruck  $p_i$ , dem Gesamtdruck der Mischung  $p_M$ , dem Volumen der Mischkammer  $V_M$ , der universellen Gaskonstante  $R$  und der Temperatur  $T_M$  der Mischkammer und  $T_i$  der Spezies  $i$ . Die Mischung erfolgt langsam, so dass der Prozess als isotherm angenommen werden kann ( $T_M = T_i$ ). Diese Annahme wird durch Testmessungen bestätigt, indem der zeitlich aufgelöste Druck gemessen wird, während die Temperatur der Mischkammer erhöht wird. Ändert sich der Druck nach der Befüllung nicht mehr, hat das Gas die Temperatur der Mischkammer.

### 2.3.2 Messtechniken und Diagnose

Im Folgenden werden Messtechniken und Analyseverfahren vorgestellt, die ein Experiment entweder charakterisieren, wie z.B. Startbedingungen, oder das Ergebnis messen, z.B. ein erzeugtes Gas, das Zielspezies enthält. Größen, die nicht direkt gemessen werden können, aber trotzdem zur Charakterisierung oder Auswertung gehören, wie z.B. das Volumen, werden ebenfalls in diesem Unterkapitel vorgestellt.

#### Gasanalyse, Gaschromatographie

Vor bzw. nach einem Experiment kann das jeweils erzeugte Gasgemisch als Gasprobe mit dem Gaschromatographen (GC, Agilent 490 Micro GC [59, 60]) analysiert werden. Hierbei wird die Gasprobe in deren einzelne Spezies getrennt und deren Anteil in der Gasprobe gemessen. Die Analyse bzw. die

Trennung der Spezies erfolgt in sogenannten Säulen, mit einer mobilen Phase und einer stationären Phase [61]. Die mobile Phase wird im GC hergestellt indem die Gasprobe mit einem Injektor in das Trägergas, das für die verwendeten Säulen Ar oder Helium (He) ist, eingebracht wird. Anschließend wird die mobile Phase in die Säule geleitet, in der sich wiederum die stationäre Phase befindet [61]. Es kommt zu einer Wechselwirkung zwischen der mobilen Phase und der stationären Phase, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt [62]. Die verschiedenen Spezies weisen unterschiedliche spezifische Neigungen für eine Wechselwirkung auf, dies wiederum ergibt je Spezies unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten. Durch die verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten der einzelnen Spezies erreichen diese zu unterschiedlichen Zeiten das Ende der Säule, an dem sich der Detektor befindet. Der Detektor gibt eine Spannung aus, die Proportional zu der Stoffmenge ist. Der Detektor besteht unter anderem aus zwei beheizten Filamenten, durch eines wird nur das Trägergas geleitet, das in der verwendeten Konfiguration Ar oder He ist. Durch das zweite Filament wird das Trägergas mit der aufgeteilten Gasprobe geleitet. In Abhängigkeit der jeweiligen Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Spezies wird Wärme vom beheizten Filament abgeführt, wodurch sich die Temperatur des Filaments ändert und damit auch der ohmsche Widerstand des Filaments. Über eine Wheatstonesche Messbrücke kann die Änderung des ohmschen Widerstands gemessen werden.

Welche Spezies gemessen werden können hängt von der Säule und ihren speziellen Eigenschaften (Länge, Durchmesser, stationäre Phase, Temperatur) ab, die in Tabelle 2.2 aufgeführt sind. In der verwendeten GC-Konfiguration können mehrere Säulen eingesetzt werden. Die Säulen sind in parallelen Anordnung verbaut, mit dem Vorteil kürzerer Messzeiten im Vergleich zu einer Reihenanordnung [63].

**Tabelle 2.2:** Im Gaschromatographen installierte Säulen. Aufgeführt ist eine Auswahl der für diese Arbeit wichtigen Zielspezies.

Säule	Konfiguration	Trägergas	Zielspezies
MolSieve 5Å	10 m, 373 K	Ar	CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , Edelgase, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
PoraPlot u	10 m, 423 K	He	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CO <sub>2</sub>
CP-Sil 5CB	10 m, 423 K	He	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> , DME

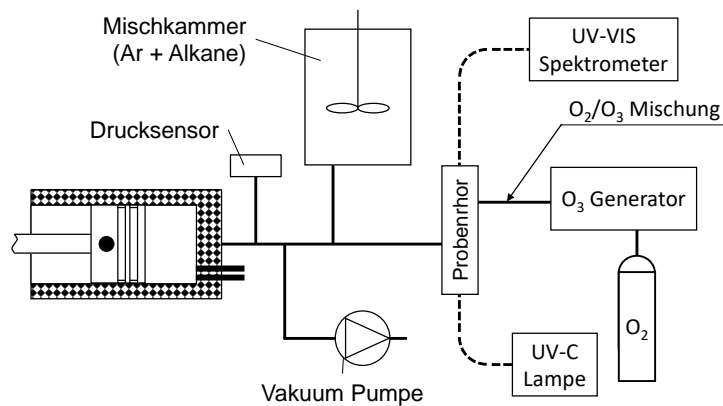
In Tabelle 2.2 bezieht sich die Konfiguration auf die verbaute Säulenlänge die in der Regel auch kürzer bzw. länger sein könnte, bzw. die Säulentem-



peratur, die ebenfalls in der Regel niedriger bzw. höher sein könnte. Sowohl die Säulenlänge als auch die Säulentemperatur beeinflussen die Trenneigenschaften. Eine erhöhte Säulentemperatur hat eine kürzere Retentionszeit zur Folge und eine längere Säule hat eine längere Retentionszeit zur Folge, und folglich eine längere Analysezeit. Die gewählten Säulenlängen und Temperaturen bilden in der vorliegenden Konfiguration einen guten Kompromiss zwischen Analysezeit (3 min) und den detektierbaren Spezies. Für RCM Experimente wird Ar als einatomiges Gas verwendet (Kompromiss zwischen hoher Wärmekapazität und Preis). Die Säule MolSieve 5Å kann Edelgase trennen, jedoch kann Ar nicht detektiert werden, da es auch das Trägergas ist. Sollte in einem Experiment ein detektierbares Inertgas wichtig sein, z.B. bei Speziesmessungen wie in Kapitel. 6, werden ca. 5 mol-% Ar durch He ersetzt, das getrennt und detektiert werden kann.

### Gasanalyse, Absorptionsspektroskopie

O<sub>3</sub> kann in der gewählten GC Konfiguration nicht gemessen werden; eine Möglichkeit, den molaren Anteil von O<sub>3</sub> zu bestimmen, ist die Absorptionsspektroskopie. Die UV-VIS Spektroskopie (Ultravioletes und sichtbares Licht, visible) ermöglicht die qualitative und quantitative Bestimmung bestimmter Spezies [64], wie z.B. O<sub>3</sub>. Der experimentelle Aufbau für Messungen mit O<sub>3</sub> ist in Abb. 2.2 schematisch dargestellt. Für die Bestimmung von O<sub>3</sub> werden



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung von Zündverzugszeiten mit Ozon-Mischungen.

Lichtsignale der Wellenlänge  $\lambda_1 = 254 \text{ nm}$  und  $\lambda_2 = 270 \text{ nm}$  (Ultraviolet, UV-C) verwendet. Die Lichtquelle (Ocean Optics DH-2000-BAL Deuterium-Halogen [65]) weist eine Intensitätsstabilität von 0,01 % auf. Dies ermöglicht

die Messung mit einer Einstahlspektroskopie (ein Probenrohr) wie in Abb. 2.2 gezeigt ist. Effekte wie z.B. Reflexionsverluste bei einem Phasenübergang, der beim Eintritt und Austritt des Lichts in das Probenrohr besteht, können so separat gemessen werden. Das Lichtsignal wird über einen Lichtwellenleiter zu einem Probenrohr geleitet. Auf beiden Stirnseiten des Probenrohrs befinden sich Linsen, über eine Stirnseite wird das Lichtsignal in das Probenrohr geleitet. In diesem Probenrohr befindet sich eine  $O_2/O_3$  Gasmischung bei einem definierten Druck. Die  $O_2/O_3$  Gasmischung absorbiert das Lichtsignal teilweise, es entsteht ein Intensitätsverlust [64]. Das transmittierte Licht wird auf der gegenüberliegenden Stirnseite des Probenrohrs heraus in einen weiteren Lichtwellenleiter geleitet. Am anderen Ende des Lichtwellenleiters befindet sich ein Spektrometer (Ocean Insight Flame UV-VIS Spectrometer [66]), das das Lichtsignal umwandelt, bzw. die Intensität misst. Durch einen Vergleich zu einer Messung, bei der das Probenrohr zuvor evakuiert wurde, wird das Hintergrundrauschen automatisch herausgefiltert. Anhand der gemessenen Intensität kann auf die  $O_3$  Konzentration geschlossen werden.

### **Druckmessung**

Der Startdruck des Gases vor der Kompression im Brennraum, bzw. statische Drücke bei der Gemischzubereitung in der Mischkammer, werden mit einem kapazitiven Absolutdruckaufnehmer (MKS Baratron 121A [58]) gemessen. Hierbei wird der Messbereich bis zu einem Druck von  $p_{\max} = 5$  bar mit einer Genauigkeit von 0,5 % bei konstanter Temperatur gemessen [58]. Für Spezies, die bei Raumtemperatur kondensieren könnten, kann der Druckaufnehmer bis zu 423 K beheizt werden, wodurch sich die Genauigkeit um +0,04 %/K ändert. Das Signal des Druckaufnehmers wird ausgewertet und in eine Spannung umgerechnet (MKS PR4000 Digital Power Supply / Display [67]). Die Position des Absolutdruckaufnehmers befindet sich vor dem Brennraum und kann durch das Schließen eines Ventils von diesem entkoppelt werden. Der Druck im Brennraum, der sich aufgrund der Kompression, Wärmeverlusten oder einer Reaktion zeitlich ändert, wird mit einem piezoelektrischen Differenzdruckaufnehmer am Zylinderkopf gemessen (Kistler 6061 B [68]). Der Differenzdruckaufnehmer ist prinzipiell für Drücke bis 250 bar geeignet, die Genauigkeit beträgt 0,5 %. Die maximale Starttemperatur darf 623 K nicht überschreiten, jedoch kann es bei sehr schnellen Temperaturänderungen zu einem Thermoschock kommen. Hierbei verformt die schnelle Temperaturänderung den Sensor lokal. Die Temperaturänderung induziert eine mechanische Spannung, die zusätzlich zur Druckspannung, die durch das Gas induziert wird, überlagert wird. Der verwendete Drucksensor ist mit einer Doppel-Membran

ausgestattet, was den Thermoschock reduziert. Bei einem Mitteldruck von 9 bar und einer Motordrehzahl von  $500 \text{ min}^{-1}$  (Kompressionszeit 60 ms vs. 20 - 40 ms der verwendeten RCM) weicht der Druck weniger als 0,2 bar vom Messwert ab [68]. Des Weiteren ist der Spitzendruck bei der Zündung für die Zündverzugszeit in diesem Fall kaum von Bedeutung, wichtig ist das zeitliche Vorkommen des Spitzendrucks, wenn die ZVZ über den Druck bestimmt wird.

### Temperaturmessung und Temperaturbestimmung

Die Zylinder-Kolben-Einheit der RCM kann mit einer elektrischen Heizung bis auf ca. 470 K beheizt werden. Das zu untersuchende Gas nimmt nach dem Einfüllen in den Brennraum dessen Temperatur an, die Wärmekapazität des Gases ist im Vergleich zu der Kolben-Zylinder-Einheit vernachlässigbar klein. Der Temperaturbereich ist hierbei zum einen über den Wärmeeintrag durch Reibung und chemischer Reaktion, die die Zylinder-Kolben-Einheit auch ohne Heizung auf ca. 310 K erwärmen, begrenzt. Zum anderen ist die Temperatur durch die Temperaturbeständigkeit der verwendeten Bauteile limitiert, wodurch sich ein sicherer Temperaturbereich von  $T_0 \approx 320$  bis 450 K ergibt. Die Starttemperatur wird mit einem Thermoelement mit einer Genauigkeit von 2,2 K im untersuchten Temperaturbereich bestimmt (Typ-K [69]). Die experimentellen Messungen werden in der Regel der Kompressionstemperatur zugeordnet, da bei diesen Temperaturen die chemischen Reaktionen hinreichend schnell sind. Die Temperatur kann während des Experiments aufgrund von Randschichteffekten und der Trägheit des Thermoelements nicht gemessen werden, jedoch kann mit der Starttemperatur und der Isentropenbeziehung nach Gl. (2.11) die Temperatur im Inneren des Brennraums bestimmt werden. An den Kolben kann eine Wirbelfalle angebracht werden, wodurch die kalten Grenzschichten sich nicht mit dem heißen Kern in der Mitte des Brennraums mischen [33, 70]. Die Wirbelfalle wurde nach der Methode von Bourgeois et al. [55] geprüft. Diese Gegebenheiten erlauben die Annahme einer isentropen Verdichtung des heißen Gases in der Brennraummitte (isentropen bzw. adiabaten Kern). Mit der Annahme des idealen Gasgesetzes gilt für dieses Gasvolumen die Beziehung

$$\ln \left( \frac{p(t)}{p_0} \right) = \int_{T_0}^{T(t)} \frac{c_p(T^*)}{R} \frac{1}{T^*} dT^*. \quad (2.11)$$

Hierbei ist  $p$  der Druck,  $T$  die Temperatur,  $c_p(T)$  die spezifische temperaturabhängige Wärmekapazität der Gasmischung,  $R$  ist die Gaskonstante und  $t$  die Zeit. Der Index 0 bezieht sich auf die Anfangsbedingungen vor der Kompression. Mit Gl. (2.11) kann ein zeitlicher Temperaturverlauf des adiabaten

Kerns bestimmt werden, indem Gl. (2.11) numerisch mit den zugehörigen Stoffdaten und dem experimentell bestimmten Druck  $p(t)$  nach  $T(t)$  aufgelöst wird. Werden die Unsicherheiten des Thermoelements und der Druckaufnehmer in die Berechnung der Kompressionstemperaturen mit einbezogen, ergibt dies eine Unsicherheit in der Kompressionstemperatur von maximal  $\pm 6$  K für die in dieser Arbeit untersuchten Drücke und Starttemperaturen [35]. Nach der Kompression besteht der adiabate Kern für ca. 100 ms [71].

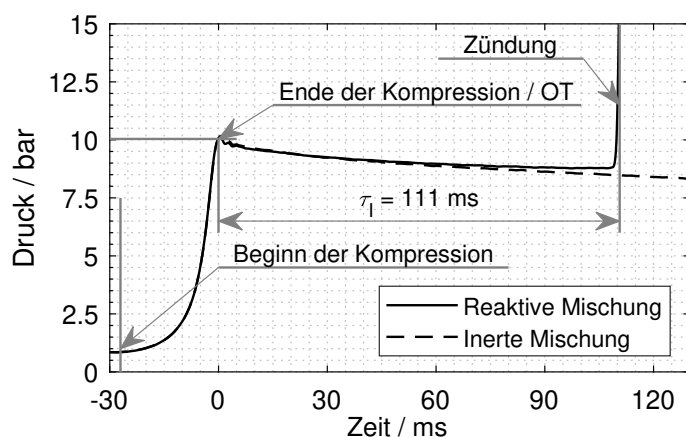
### Wegmessung und Volumenbestimmung

Die Kolbenposition wird mit einem potentiometrischen Wegsensor (Burster Typ 8712, [72]) gemessen, der mit der Kolbenstange verbunden ist. Der Wegsensor kann 100 mm Hub messen, hierbei beträgt die Nichtlinearität 0,1 % mit einer Auflösung von 0,01 mm [72]. Jede Position der Kolbenstange entspricht einem ohmschen Widerstand der in eine Spannung gewandelt wiederum proportional zum Hub ist ( $s = a_0 U_s + a_1$ ), mit  $U_s$  als gemessene Spannung und  $s$  als Hub. Die Koeffizienten  $a_0$  und  $a_1$  werden mit einer linearen Regression und Kalibriermessungen bestimmt. Aus dem Hub  $s(t)$ , der Kolbenfläche (Kolbendurchmesser  $B$ ) sowie weiteren Totvolumen (zusammengefasst als  $V_{\text{tot}}$ , vgl. Tabelle 2.1) wird das gesamte Zylindervolumen berechnet:

$$V(t) = V_{\text{tot}} + s(t)\pi B^2/4. \quad (2.12)$$

### 2.3.3 Versuchsdurchführung: RCM und RCEM Experimente

Bei beiden Experiment-Konfigurationen, RCM (ohne Expansion nach Erreichen des OTs) bzw. RCEM (mit einer Expansion), wird der Brennraum zuerst evakuiert, gefolgt von der Befüllung mit der zu untersuchenden Gasmischung auf den gewünschten Startdruck. Mit Beginn der Messung wird der Kniehebel schnell mit einer Kraft belastet, was zur Folge hat, dass der Kolben in Richtung OT geschoben wird. Das zu untersuchende Gas wird hierbei komprimiert, der Druck und die Temperatur der Gasmischung steigen. Dieser Druckanstieg ist in Abb. 2.3 gezeigt, wobei der zeitlich aufgelöste Druckverlauf so eingezeichnet ist, dass das Ende der Kompression zur Zeit 0 eintritt. Gezeigt sind zwei verschiedene Gasmischungen, die sich nur durch den Anteil an Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) und  $\text{O}_2$  unterscheiden. Bei der reaktiven Mischung kann eine chemische Reaktion stattfinden. Der  $\text{O}_2$  Anteil in der Gasmischung wird so eingestellt, dass das gewünschte Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis sowie das gewünschte  $\text{O}_2$ /Inert-Gas-Verhältnis, das z.B. dem der Luft angepasst sein kann, erreicht wird. Sind Druck und Temperatur so hoch, dass die chemische Reaktionen



**Abbildung 2.3:** Beispiel zweier Druckkurven mit vergleichbaren spez. Wärmekapazitäten. Die reaktive Mischung beinhaltet Sauerstoff. Bei der inerten Mischung wurde der Sauerstoff mit der gleichen Menge (molar) Stickstoff ersetzt.

ausreichend schnell gegenüber den Wärmeverlusten werden, kommt es nach einer gewissen Zeit zu einer Selbstzündung (Zündverzugszeit, ZVZ), im gezeigten Beispiel bei ca.  $t_I = 111 \text{ ms}$ . Die Zündverzugszeit ist von vielen Parametern abhängig, bei einer konstanten Gasmischung vor allem von dem Kompressionsdruck  $p_c$  und der Kompressionstemperatur  $T_c$ . Kompressionsdruck und -temperatur können konstant gehalten werden, indem gleichzeitig Ausgangsdruck und -temperatur reduziert und das Verdichtungsverhältnis erhöht werden. Trotz konstantem Kompressionsdruck und -temperatur werden die ZVZ unter diesen Bedingungen länger. Durch das höhere Verdichtungsverhältnis ändert sich das Oberflächen/Volumen-Verhältnis im Brennraum. Dies wiederum verändert das Temperaturprofil nach der Kompression, das sich wiederum auf die ZVZ auswirkt. Aus diesem Grund wird versucht, bei einer Messreihe das Verdichtungsverhältnis konstant zu halten und nur die Temperatur zu verändern. Bei einer Messreihe wird in der Regel die Temperatur von dem Wert, bei dem gerade noch eine Selbstzündung eintritt, bis zur Temperatur bei der die Zündverzugszeiten ca. 5 ms kurz wird, variiert.

Zu den Messungen mit  $\text{O}_2$  werden Messungen ohne  $\text{O}_2$  durchgeführt, indem  $\text{O}_2$  durch die gleiche Menge  $\text{N}_2$  ersetzt wird. Aufgrund dieser Substitution sind im untersuchten Temperaturbereich keine chemischen Reaktionen messbar. Dies wiederum hat zur Folge, dass der gemessene Druckverlauf nur noch von den Wärmeverlusten abhängig ist. Der Druckverlauf enthält somit für das Experiment typische Informationen, die in nachfolgenden Simulationen verwendet werden können. Trotz der veränderten Gasmischung sind die

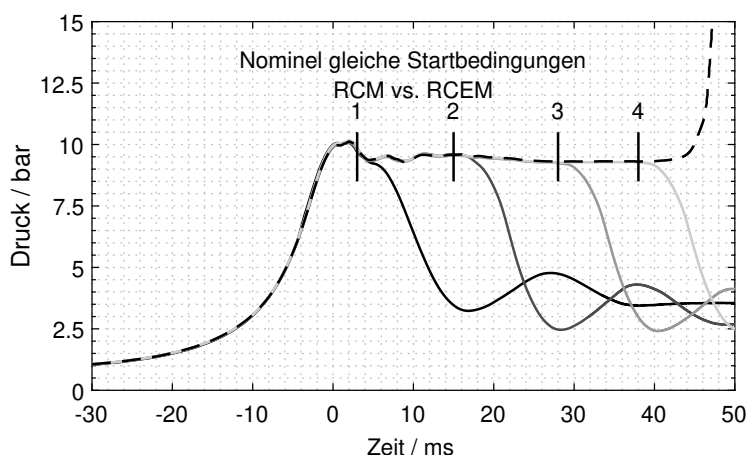
komprimierten Zustände bei gleichen Startbedingungen vergleichbar, da  $O_2$  als auch  $N_2$  ähnliche Eigenschaften besitzen, die für die Kompression wichtig sind [21] (vgl. Isentropenexponente:  $\kappa_{O_2}(300\text{ K}) = 1,395$  vs.  $\kappa_{N_2}(300\text{ K}) = 1,3995$  bzw.  $\kappa_{O_2}(1000\text{ K}) = 1,31$  vs.  $\kappa_{N_2}(1000\text{ K}) = 1,34$ ). Sind die Temperaturen am OT unterhalb der Pyrolyse-Temperatur, setzt keine chemische Reaktion für diese Mischung ein (vgl. Abb. 2.3, Strichlinie). Die Verhinderung einer chemischen Reaktivität hat den Vorteil, dass der gemessene Druckverlauf, bei vernachlässigbar kleinen Leckagen, nur von Wärmeverlusten abhängig ist. Die gemessene Druckkurve mit der inerten Mischung kann für nachfolgende Simulationen verwendet werden. Durch die Druckänderung im isenchoren Zustand am OT kann direkt auf die Temperaturänderung geschlossen werden. Die gemessene Druckkurve mit der inerten Mischung ist von der verwendeten RCM abhängig und charakterisiert diese.

Zur Überprüfung, dass keine Leckage auftritt und die gemessene Druckänderung die Wärmeverluste als Ursache haben, wurde ein inertes Gas quasi-isotherm komprimiert. Eine quasi-isotherme Kompression wird durch eine lange Haltezeit am OT erreicht, bis die Temperatur im komprimierten Zustand der Starttemperatur entspricht. Mit dem idealen Gasgesetz kann die Dichte des Brennraums geprüft werden. Das Produkt  $(p_0V_0)_{T,0}$  vor der Kompression sollte gleich dem Zustand nach der Kompression  $(p_cV_c)_{T,0}$  bei der jeweils gleichen Temperatur  $T_0$  sein. Das komprimierte Gas ist nach einer Zeit von 60s wieder vollständig abgekühlt. Die Produkte  $pV$  vor bzw. nach der Kompression weichen um weniger als 5,6 % voneinander ab.

Neben der ZVZ-Messung kann auch das (reagierte) Gas analysiert werden. Dies kann vor der Kompression, während der ZVZ oder nach der Zündung geschehen. Während der ZVZ bilden sich bereits Zwischenprodukte, die gemessen werden können, wenn zu diesem Zeitpunkt die Reaktion gestoppt / gequencht wird. Dies geschieht, indem der Kolben schnell zurück gefahren wird; durch die Entspannung reduziert sich sowohl der Druck als auch die Temperatur. Die Entspannung ist in Abb. 2.4 beispielhaft für vier verschiedene Zeitpunkte während der ZVZ gezeigt. Da die Temperatur reduziert wird, wird auch die chemische Reaktion so langsam, dass unter diesen Bedingungen die Zwischenprodukte gemessen werden können.

## 2.4 Untersuchte Spezies

Alle Experimente dieser Arbeit wurden in der Gasphase durchgeführt. Die Gasphase wurde entweder über einen niedrigen Partialdruck  $p_i$  erreicht, so dass die Spezies bei Raumtemperatur gasförmig vorliegt ( $p_i < p_{S,i}(T \approx 293\text{ K})$ ),



**Abbildung 2.4:** Beispiel verschiedener Druckkurven mit (Volllinien) bzw. ohne (Strichlinie) Entspannung nach Erreichen des oberen Totpunkts ( $t = 0$ ). Start der Expansion ist mit 1-4 gekennzeichnet.

oder durch das Beheizen der Mischkammer, der Rohre, Sensoren und des Brennraums, wodurch der Sättigungsdampfdruck  $p_{S,i}$  der Spezies erhöht wird. Spezies, die unter Standardbedingungen flüssig vorliegen, wurden über eine Nadel langsam in die evakuierte und beheizte Mischkammer injiziert. Um mögliche Kondensation an kalten Stellen zu detektieren und dann zu vermeiden, wurde in regelmäßigen Abständen das Gesamtsystem geprüft. Hierzu wurde z.B. aus dem injizierten Volumen und der Dichte der Flüssigkeit mit dem idealen Gasgesetz der sich ergebende Druck bestimmt und im Experiment geprüft. Zusätzlich wurde nach der Injektion auf Druckschwankungen geachtet. Außerdem wurde nach (Test-)Injektionen das System direkt evakuiert und der Druckverlauf mit gasförmigen Medien verglichen, um Unregelmäßigkeiten festzustellen (z.B. isobare Zustände durch Verdunstung einer Flüssigkeit). In Tabelle 2.3 sind die verwendeten Spezies, einschließlich ihrer Reinheiten, aufgelistet. Ozon ( $O_3$ ) kann aufgrund der Instabilität nicht gekauft werden und wurde in situ hergestellt.

Für  $O_3$  wird über längere Zeit ( $> 8$  h) bei Raumtemperatur ( $T_U \approx 293$  K) ein Zerfall zu  $O_2$  bemerkt, was eine Speicherung von  $O_3$  verhindert. Im Vergleich zu anderen Spezies, die als Reaktionsbeschleuniger verwendet werden, hat  $O_3$  den Vorteil, dass es relativ einfach mit elektrischer Energie aus  $O_2$  hergestellt werden kann. Hierzu wird der  $O_3$  Generator TG-40 von Ozone Solutions verwendet [73].  $O_3$  wird direkt aus  $O_2$  (Reinheit  $> 99,5$  mol-%) hergestellt. Hierbei kann die Leistung des Generators eingestellt werden

**Tabelle 2.3:** Verwendete Spezies in dieser Arbeit.

Name	Formelzeichen	Reinheit
Kohlenstoffdioxid	CO <sub>2</sub>	99,5 %
Argon	Ar	99,996 %
Helium	He	99,996 %
Stickstoff	N <sub>2</sub>	99,999 %
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	99,5 %
Ozon	O <sub>3</sub>	-
Methan	CH <sub>4</sub>	99,995 %
Diethylether	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	99,5 %
Dimethylether	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	99,5 %
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	99,5 %
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	99,4 %
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	99,5 %
Polyoxymethyldimethylether 2	CH <sub>3</sub> O-(CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	98,8 %
Polyoxymethyldimethylether 3	CH <sub>3</sub> O-(CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	99,0 %
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	99,996 %

und somit das O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> Verhältnis (zur Messung vgl. Kapitel 2.3.2, Abschnitt *Gasanalyse, Absorptionsspektroskopie*).

## 2.5 Simulation des Reaktionsprozesses

Im Folgenden werden die numerischen Modelle vorgestellt, die verwendet wurden um das Experiment zu simulieren. Diese Modelle werden zum einen für die Validierung von Reaktionsmechanismen verwendet, oder zum anderen um Vorgänge, die im Experiment nur schwer oder gar nicht messbar sind, zu verstehen. Für verschiedene Größen werden dafür optimierte Modelle verwendet. Diese Modelle werden in der Software HOMREA implementiert.

### 2.5.1 HOMREA

HOMREA (HOMogeneous REAction systems) [74] ist ein Software- und Bibliotheken-Paket, zur numerischen Berechnung und Analyse von chemischen Systemen. Hierbei besteht das zu lösende System aus Anfangsbedingungen wie Druck, Temperatur und der Anfangszusammensetzung des Gases. Das System kann jedoch auch über zusätzliche, zeitabhängige Funktionen, wie z.B. ein Volumen-Zeitprofil, erweitert werden. Bei der Lösung des mathematischen



Problems werden die Differentialgleichungen und algebraische Gleichungen gelöst, die das chemisch reagierende System beschreiben [18, 74]. Diese Gleichungen beschreiben z.B. die Energieerhaltung und Teilchenmassenerhaltung, sowie die chemischen Reaktionen die mit dem Reaktionsmechanismus definiert werden [19]. Neben der Berechnung der zeitlich abhängigen Lösung des Systems ist HOMREA unter anderem auch in der Lage, das System bzw. den Reaktionsmechanismus zu analysieren.

## 2.5.2 Analyse von Reaktionsmechanismen

Ein Reaktionsmechanismus kann mittels verschiedener Methoden analysiert werden, z.B. über eine Sensitivitätsanalyse, Reaktionsflussanalyse oder eine Eigenvektoranalyse [18]. Für diese Arbeit sind vor allem die ersten zwei Methoden von Bedeutung, die im nachfolgenden adressiert werden. Die Analyse der Systeme erfolgt jeweils mit der Software HOMREA (vgl. Kapitel 2.5.1).

### Sensitivitätsanalyse

Die Sensitivitätsanalyse ist eine der meist angewandten Verfahren um Reaktionsmechanismen zu analysieren. Beispielsweise sind in dem Journal *Combustion and Flame* bei sciencedirect.com seit dem Jahr 2020 für den Suchbegriff "Sensitivity Analysis" 331 Ergebnisse zu finden und für den Suchbegriff "Reaction Path Analysis" 219 Ergebnisse (Stand 22.03.2022). Dies verdeutlicht auch die Wichtigkeit dieses Analyseverfahrens. Mit der Sensitivitätsanalyse wird untersucht, wie Parameter eines Systems dessen Lösung beeinflussen [18, 75]. Als Ergebnis werden Reaktionen gefunden, die das Ergebnis stark bzw. weniger stark beeinflussen. Diese Erkenntnis hilft Reaktionsmechanismen besser zu verstehen und so z.B. reduzieren zu können. Die allgemeine Definition der Sensitivität ist das partielle Differential der allgemeinen Lösung  $y_u$  in Abhängigkeit des allgemeinen Parameters  $x_j$ , als

$$E_{x_j}^{y,u} = \frac{\partial y_u}{\partial x_j}. \quad (2.13)$$

In der Regel sind die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_r$  der  $R$  beteiligten Reaktionen die Parameter die verändert werden und die Konzentration  $c_i$  der  $i$ -ten Spezies die Lösung [18]. Neben der Konzentration können jedoch auch andere Größen als Lösung gewählt werden, z.B. die Flammengeschwindigkeit  $s_L$  [76–78] oder die ZVZ [78–81]. Mit der Sensitivitätsanalyse wird z.B. bestimmt, wie stark sich die Konzentration  $c_i$  der Spezies  $i$  als Lösung ändert, wenn die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_r$  der  $R$  Reaktionen verändert bzw. gestört

werden. Die Sensitivitätsanalyse hilft dabei Reaktionen zu identifizieren, die geschwindigkeitsbestimmend sind [18].

### Reaktionsflussanalyse

Eine globale Reaktion läuft über mehrere Elementarreaktionen ab. Hierbei ergeben verschiedene Reaktionen unterschiedliche Wege, wie eine Spezies gebildet oder verbraucht werden kann. Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) kann z.B. aus der Reaktion  $\text{H}_2 + \text{O}$  aber auch aus  $\text{OH} + \text{H}$  (und weitere Reaktionen) entstehen. Mit der Reaktionsflussanalyse werden diese Wege identifiziert und es kann nachvollzogen werden, welcher Anteil einer Spezies auf welchem Weg gebildet und/oder verbraucht wird [18].

## 2.5.3 Numerische Modelle

### Zündverzugszeiten

Für die Simulation von ZVZ hat sich das adiabate bzw. isentrope Kern-Modell etabliert, dessen Validität für die ZVZ-Simulation in zahlreichen Arbeiten geprüft und belegt ist [33, 55, 70, 71]. Bei diesem Modell wird angenommen, dass für eine bestimmte Zeit ein Bereich (Kern) im Inneren des Brennraums besteht, der nicht direkt von Wärmeverlusten betroffen ist. Lediglich der äußere Bereich/die Zone um den Kern ist von Wärmeverlusten betroffen. Da die Selbstzündung im heißen Kern eintritt, ist die äußere Grenzschicht für die Zündung jedoch nicht direkt von Bedeutung. Zur Berechnung des Volumens des adiabaten Kerns, wird eine zusätzliche experimentelle Messung benötigt, die die Wärmeverluste charakterisiert. Die in Kapitel 2.3.3 eingeführte Druckmessung mit einer nicht-reagierenden Mischung ist hierfür geeignet, da angenommen werden kann, dass bei den untersuchten Temperaturen keine chemischen Reaktionen auftreten. Wird in der Isentropenbeziehung Gl. (2.11) das Volumen und der Druck verwendet, ergibt sich folgende Gleichung zur Bestimmung des effektiven Volumens

$$\ln \left( \frac{p_0}{p(t)} \right) = \int_{V_0}^{V_A(t)} \frac{c_p(T)}{c_v(T)} \frac{1}{V^*} dV^*. \quad (2.14)$$

In Gl. (2.14) sind  $p_0$  und  $V_0$  der Startdruck bzw. das Startvolumen, die spezifischen Wärmekapazitäten  $c_v(T)$  und  $c_p(T)$  sind von der Temperatur abhängig,  $p(t)$  ist der gemessene Druckverlauf während des Experiments und  $V_A(t)$  das effektive Volumen des adiabaten Kerns. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist die Wirbelfalle am Kolben, die ein Ablösen der

kalten Grenzschicht verhindert und somit der adiabate Kern im Experiment erhalten bleibt. Mit der gemessenen Druckkurve und der daraus berechneten Volumenkurve werden experimentspezifische Daten im Simulationsmodell hinterlegt. Andere Parameter müssen nicht abgeschätzt werden.

### Speziesumsätze

Zur numerischen Beschreibung der  $\text{CO}_2$  Umwandlung bei einem RCM- Experiment bewährt sich ein 0D-Modell mit einer Zone und Wärmeübergang. Dieses Modell wird für die Beschreibung der  $\text{CO}_2$  Umwandlung verwendet bei der parallel eine exotherme Reaktion von  $\text{CH}_4$ , Dimethylether ( $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ , DME) und  $\text{O}_2$  auftritt. Die Simulationen und Modellanpassungen sind von Dr. Hendrik Goßler (Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie) durchgeführt und die Ergebnisse sind in [10] veröffentlicht. Der Hauptunterschied zwischen diesem Modell und dem Modell zur Simulation der ZVZ besteht in der Modellierung der Wärmeverluste und des zugrunde liegenden Volumenprofils. Für die Simulationen der ZVZ wird ein effektives Volumen nach Gl. (2.14) berechnet und die Simulation wird mit einem adiabaten Reaktor durchgeführt. Die Speziesumsätze werden mit dem geometrischen Volumenprofil der RCM und modellierten Wärmeverlusten simuliert.

Für die numerische Untersuchungen der  $\text{CO}_2$  Umwandlung wird ein 0D-Motorenmodell adaptiert. Das Volumenprofil wird dem geometrischen Volumenprofil der RCM angepasst; räumliche Gradienten werden nicht berücksichtigt. Die Wärmeverluste treten zwischen Brennraumvolumen und Brennraumwand auf und werden mit einem globalen Wärmeübergangskoeffizienten nach Woschni [82] modelliert. Es wurden experimentelle Messungen mit Ar durchgeführt und die Druckkurven aus den Simulationen denen des Experiments angepasst. Hierzu wurden die Wärmeverluste in der Simulation über die Koeffizienten des Wärmeübergangskoeffizienten-Modells eingestellt. Numerisch werden die zeitlichen Änderungen des Druck- und Temperaturverlaufs sowie die durch die chemische Reaktion entstehenden Speziesverläufe gelöst.

# 3 Reaktionsprozesse im Kolbenmotor

In den folgenden Unterkapiteln werden zunächst die Grundlagen von Verbrennungsprozessen und anschließend das Konzept der Polywandlung erläutert. Die Polywandlung wiederum lässt sich in verschiedene Teilprozesse unterteilen, bei denen es zu einer partiellen Oxidation oder thermischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen kommt. Diese Grundlagen werden in den Kapiteln 4 bis 6 angewendet.

## 3.1 Motorische Verbrennung

Unter der motorischen Verbrennung werden Vorgänge in Wärme-Kraft-Maschinen verstanden, die chemische Energie über eine Verbrennung in mechanische Energie wandeln. Beispiele hierfür sind z.B. Otto-Motoren oder Diesel-Motoren, die sich wiederum unter anderem durch die Art der Zündung des Kraftstoffs unterscheiden. Ein weiterer Unterschied ist die Gemischbildung von Kraftstoff und, im Standardfall, Luft [18].

Die genannten Motoren-Typen unterscheiden sich auch durch die Art der Wärmefreisetzung (im idealen Fall wird angenommen, dass diese isochor bzw. isobar verläuft) [83] und damit auch durch die jeweils geeigneten Kraftstoffe. Zusätzlich gibt es zum einen für einen Motorentyp verschiedene Kraftstoffe, die sich z.B. durch die Klopfestigkeit unterscheiden, zum anderen können regionale Unterschiede auftreten, wie z.B. der Anteil an Ethanol ( $C_2H_5OH$ ) in Benzin. Diese Unterschiede werden jedoch berücksichtigt, indem Kraftstoffe bestimmte Eigenschaften erfüllen müssen, die in Normen definiert sind (z.B. EN 590). In weiteren Normen (z.B. ASTM D2699-21) werden wiederum die Methoden zur Bestimmung dieser Eigenschaft definiert. Prominente Eigenschaften sind z.B. die Oktan-Zahl, die Cetan-Zahl oder Größen wie der maximal zulässige Schwefel-Anteil [47, 84, 85]. Dieses komplexe System an Interaktionen von Wissen, Eigenschaften, Gegebenheiten und Richtlinien gilt für bereits bestehende Kraftstoff-Motoren-Kombinationen. Mit der aktuellen Forschung entwickeln sich sowohl die Kraftstoffe als auch die Motoren

weiter, bzw. neue Konzepte entstehen. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung neuer Kraftstoffe und mit alternativen Nutzungsarten bestehender Kraftstoffe. Diese Kraftstoffe können in einem neuen Motorenkonzept umgesetzt werden, das unter anderem in der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Forschungsgruppe FOR1993 erforscht wird. Auf neue Kraftstoffe und neue Motoren-Konzepte wird in den folgenden Unterkapiteln eingegangen.

### 3.1.1 Neue Konzepte

Die Forschung untersucht viele neue Konzepte, die die motorische Verbrennung betreffen [20, 86], wobei das Konzept der homogenen Kompressionszündung für diese Arbeit wichtig. Der Polygenerationsprozess, der später erläutert wird, wird in dieser Arbeit ebenfalls mit einem homogenen Gasgemisch untersucht. Die homogene Kompressionszündung (engl. Homogeneous Charge Compression Ignition, HCCI) kombiniert Ansätze des Otto-Prozesses mit dem des Diesel-Prozesses. Das Wort homogen bezieht sich in diesem Fall auf das Kraftstoff-Luft-Gemisch, das im idealen Fall homogen gemischt vorliegt. Der Mischungsvorgang findet wie bei vielen Otto-Motoren im Ansaugtrakt statt, somit wird der Gemischbildung mehr Zeit gegeben, als dies z.B. bei einer Direkteinspritzung im Brennraum der Fall wäre. Das Prinzip wird seit einigen Jahrzehnten erforscht [87, 88], findet jedoch seine Renaissance mit der Untersuchung neuer Kraftstoffe und Prozesse [12, 89–91]. Vorteile eines HCCI Motors gegenüber anderen Verbrennungsmotoren können eine schnellere Verbrennung, geringere Emissionen und niedrigere Produktionskosten sein [92]. Die Wärme wird im Vergleich zu anderen Verbrennungsmotoren sehr schnell freigesetzt, in der Regel tritt an mehreren Stellen eine Selbstzündung auf [93]. Um Motorklopfen bzw. einen zu schnellen Druckanstieg (Druckanstiegsrate bzw. Druckänderung je Grad Kurbelwinkel (KW)  $> 8 - 10 \text{ bar/KW}$ ) zu verhindern, wird dieser Motor in der Regel unter brennstoffarmen Bedingungen ( $\phi < 1$ ) und/oder mit einer Abgasrückführung betrieben [93, 94]. Ein zu schneller Druckanstieg kann jedoch auch mit brennstoffreichen Bedingungen verhindert werden [12]. Durch den Vorteil der kinetisch kontrollierten Zündung bietet sich dieser Motorentyp auch für den nachfolgend diskutierten Polygenerations-Prozess an.

### 3.1.2 Neue Kraftstoffe

Kraftstoffe befinden sich wie alle anderen Dinge in einem stetigen Wandel. Ein Grund für diesen Wandel ist der Wunsch nach höheren thermischen Wir-

kungsgraden, die über ein erhöhtes Verdichtungsverhältnis erreicht werden können. Durch das erhöhte Verdichtungsverhältnis ist auch das Motorklopfen, welches es zu verhindern gilt, ein Bestandteil der Kraftstoffforschung geworden [95]. Die Forschung fand vor ca. 100 Jahren eine Lösung in Form von Zugabe von Tetraethylblei ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ ), welches jedoch giftig ist, und heute in Europa verboten ist. Folglich mussten andere Lösungen gefunden werden. Im Amtsblatt der Europäischen Union wird in den "Richtlinien 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates" vom 23. April 2009 in Absatz (9) "ein verbindliches Ziel [...] von 10 % für den Anteil von Biokraftstoffen am Benzin- und Dieselkraftstoffverbrauch bis 2020" festgelegt [3]. Diese Richtlinie ist mittlerweile nicht mehr gültig, sie zeigt jedoch den stetigen Wandel von Kraftstoffen, der nicht nur technisch motiviert sein muss. Das Ziel dieser Richtlinie ist es, den Netto- $\text{CO}_2$  Ausstoß zu reduzieren, indem Kraftstoffe aus nachwachsenden Ressourcen (Artikel 2, Absatz i [3]) dem fossilen Kraftstoff hinzugemischt werden. In der aktuellen Forschung werden Kraftstoffe untersucht, die z.B. aus Bio-Masse hergestellt werden können [96–98], die das Potential niedrigerer Emissionen als herkömmliche Kraftstoffe aufweisen [99–102] oder auch technische Vorteile bieten wie z.B. bzgl. der Flammgeschwindigkeit [51, 103] oder der Zündung [104]. Die Anzahl an alternativen Kraftstoffen ist sehr hoch [98], viele haben jedoch zumindest aus aktueller Sicht mindestens einen Nachteil, der es verhindert, dass diese flächendeckend eingesetzt werden. Eine häufige technische Herausforderung ist die Speichermöglichkeit der Kraftstoffe [105], vor allem für Kraftstoffe die unter Standardbedingungen gasförmig vorliegen (z.B.  $\text{H}_2$ ), jedoch gibt es auch Herausforderungen, die den Einsatz im Motor betreffen, so z.B. die Viskosität [106] oder die Löslichkeit in anderen Stoffen [106].

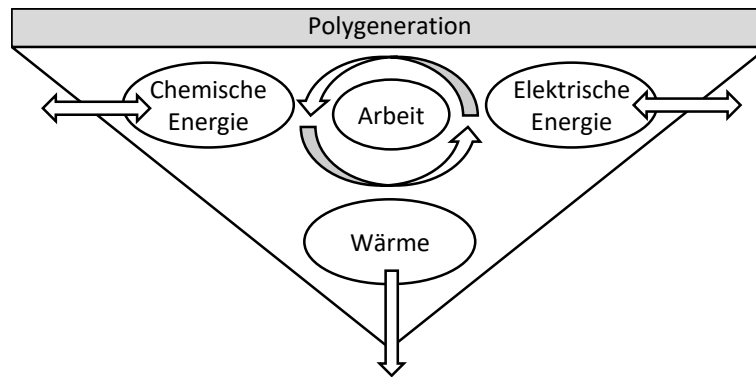
Heutige Kraftstoffe, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden können und die bereits vermehrt im Transportsektor eingesetzt werden, sind z.B. Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) [107] oder Biodiesel [108]. Es werden auch Gase erforscht, die aus Biomasse hergestellt werden [109], begonnen bei  $\text{H}_2$ , das in kleineren Mengen dem Erdgasnetz zugemischt werden kann [110, 111]. Der Anteil an Gasen, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, ist in der EU verglichen zu anderen Energieformen gering [112]. Unter bestimmten Umständen weisen diese Gase ähnliche Eigenschaften wie Erdgas auf, wodurch auch Erdgas wieder in den Fokus rückt, da es durch diese Überschneidung den Übergang zu Kraftstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen vereinfachen kann [17]. Andere Spezies, wie z.B. Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), Dimethylether (DME,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) [113], DEE [34, 114] oder andere sauerstoffhaltige Kraftstoffe, wie z.B. Polyoxymethyldimethylether (OME,  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$ ) [115] werden aktuell erforscht um offene Fragen bzgl. deren Einsatz als Kraftstoff

zu klären. Hierbei werden Forschungsfragen geklärt, die aktuell verwendete Kraftstoffe teilweise nicht erfüllen, wie z.B. die Toxizität. Andere Forschungsfragen, wie in dieser Arbeit, beschäftigen sich mit der chemischen Kinetik des Kraftstoffs. So werden z.B. Zündverzugszeiten, Speziesverläufe oder Flammengeschwindigkeiten gemessen. Diese wiederum helfen nicht nur den Kraftstoff einzuordnen (z.B. Diesel oder Otto-Kraftstoff), sondern ermöglichen auch die Entwicklung und Validierung von Modellen, die das Verhalten des Kraftstoffs wiedergeben. Ein Zentraler Punkt dieser Arbeit ist die Messung von Zündverzugszeiten (Kapitel 4) von ausgewählten Kraftstoffen um Modelle bzgl. der chemischen Kinetik zu entwickeln, validieren und/oder zu verbessern.

## 3.2 Polygeneration

Die Polygeneration bzw. Polywandlung ist in dieser Arbeit ein Prozess, bei dem eine oder mehrere Energieformen als Eingangsgröße in eine oder mehrere Energieformen als Ausgangsgrößen gewandelt werden können. Mögliche Energieformen sind in diesem Fall mechanische, chemische und thermische Energien. Das Ziel ist hierbei, je nach Konstellation aus verfügbaren und benötigten Energieformen, flexibel zu reagieren und die geforderte Energieform bereitzustellen oder zu wandeln. Dieser Umwandlungsprozess soll in Hubkolbenmotoren durchgeführt werden, da diese preiswert, robust und flexibel sind. Die mechanische Energie wird sowohl für die Eingangs- als auch Ausgangsgröße mit dem Kolben zu- bzw. abgeführt und wird in der Regel in einem Generator zu elektrischer Energie gewandelt. Die chemische Energie kann über chemische Spezies zu- und abgeführt werden. Die thermische Energie kann zum einen über die Zylinderwände dem Gas zu- bzw. abgeführt werden, zum anderen über die Gasströmungen, die dem Brennraum zu- oder abgeführt werden. Abbildung 3.1 zeigt diese Energieformen des Polygenerationsprozesses schematisch, wobei die mechanische Energie (Arbeit) die Größe ist, die mit dem Hubkolbenmotor gewandelt wird. Als Eingangsspezies für diesen Prozess wird in dieser Arbeit in der Regel  $\text{CH}_4$  als Basis-Kraftstoff gewählt (Vorteile von  $\text{CH}_4$  können dem Kapitel 4.1.1 entnommen werden). Um die Reaktivität zu erhöhen werden z.B. DME, DEE oder  $\text{O}_3$  verwendet (siehe Kapitel 3.2.1).

In dieser Arbeit wird die Polywandlung in einzelne Umwandlungsprozesse aufgeteilt, die sich aus möglichen Konstellationen aus Verfügbarkeit und Bedarf von Energieformen ergeben können. Diese ausgewählten Konstellationen werden bzgl. ihrer Realisierbarkeit und Grenzen in einer RC(E)M untersucht. Das zugeführte Gas entspricht hierbei einer vorgemischten und gewollten Mischung, welches die geforderten Ausgangsgrößen liefern kann. Das Abgas



**Abbildung 3.1:** Energieformen des Polygenerationsprozesses. Die Systemgrenzen sind in Form eines Dreiecks dargestellt.

kann als eine Zielgröße verstanden werden, welches es zu optimieren bzw. den Einfluss verschiedener Parameter wie z.B. Druck und Temperatur zu untersuchen gilt. Die thermische Energie wird nur indirekt betrachtet, indem die Gasmischung vor der Kompression temperiert wird. Die Nutzgröße thermische Energie und abgeführte mechanische Arbeit, bleiben in dieser Betrachtung außer Acht.

### 3.2.1 Erhöhung der Reaktivität

Unter verschiedenen Aspekten kann eine Erhöhung der Reaktivität von Interesse sein. Die technische Realisierung einer Selbstzündung in einem Kolbenmotor ist oftmals für einige Kraftstoffe (z.B.  $\text{CH}_4$ ) sowie für brennstoffreiche Bedingungen anspruchsvoll. Auch Pyrolyse-Verfahren können mit einer erhöhten Reaktivität höhere Ausbeuten ergeben. Aus diesem Grund werden mehrere Methoden zur Erhöhung der Reaktivität untersucht.

#### Erhöhung der Temperatur

Die untersuchten chemischen Reaktionen sind i.d.R. temperaturabhängig (vgl. Gl. (2.3)); die Reaktivität nimmt mit steigender Temperatur zu, folglich verkürzt sich die ZVZ. Eine Ausnahmen bildet z.B. der NTC-Bereich (negative temperature coefficient) der ZVZ [34]. Diese erhöhten Temperaturen werden durch die Kompression eines Gases erreicht. Im Folgenden werden zwei Möglichkeiten vorgestellt, mit denen die Temperatur, bei der eine Reaktion stattfinden kann, erhöht wird.



**Verdichtungsverhältnis und Starttemperatur:** Bei einer reversiblen und adiabatischen Kompression hängt die Kompressionstemperatur eines perfekten Gases (Isentropenexponent  $\kappa = \text{const.}$ ) von der Starttemperatur  $T_0$ , dem Kompressionsverhältnis  $\epsilon$  und dem Verhältnis der Wärmekapazitäten, dem Isentropenexponenten  $\kappa$ , ab:

$$T_C = T_0 (V_0/V_1)^{(\kappa-1)} = T_0 \epsilon^{(\kappa-1)}. \quad (3.1)$$

Eine Erhöhung der Kompressionstemperatur  $T_C$  durch Erhöhung der Starttemperatur  $T_0$  und/oder des Kompressionsverhältnisses  $\epsilon$  bietet den Vorteil, dass das Gasgemisch nicht angepasst werden muss und so eine gewisse Vergleichbarkeit zu z.B. Literaturdaten gegeben sein kann. Begrenzt werden diese Möglichkeiten beispielsweise durch die Beständigkeit der Dichtungen oder chemische Reaktionen, die vor der Verdichtung beginnen (Starttemperatur) oder konstruktiv durch zu hohe Verdichtungsdrücke ( $p_c = p_0 \epsilon^\kappa$ ) oder einen gegenläufigen Effekt durch hohe Wärmeverluste (Kompressionsverhältnis).

**Verdünnung der Gasmischung mit Edelgasen:** Die Kompressionstemperatur wird nach Gl. (3.1) auch vom Isentropenexponent  $\kappa$  beeinflusst, der druck- und temperaturabhängig sein kann, jedoch auch von der Gaszusammensetzung der Mischungen abhängt. Verallgemeinert gilt, dass langkettige Moleküle einen niedrigen Isentropenexponenten aufweisen, bzw. je weniger chemische Bindungen im Molekül vorhanden sind, der Isentropenexponent einen höheren Wert annimmt, wobei einatomige Gase die höchsten Isentropenexponenten der untersuchten Spezies aufweisen. Ausgehend von einem Brennstoff-Luft-Gemisch kann der Isentropenexponent z.B. erhöht werden, indem die gleiche Menge  $N_2$  durch Ar ersetzt wird. Umgekehrt kann der Isentropenexponent verringert werden, indem z.B.  $N_2$  durch  $CO_2$  ersetzt wird.

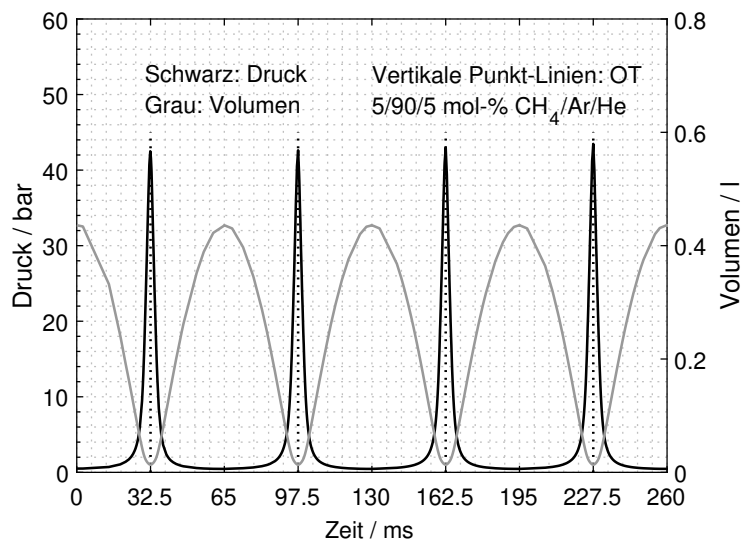
### Reaktionsbeschleuniger

Die ZVZ kann für ein Kraftstoff-Luft-Gemisch bei einem Druck und einer Temperatur verringert werden, indem ein Reaktionsbeschleuniger der Mischung hinzugegeben wird [104]. Hierbei wird eine weitere Spezies der Gasmischung hinzugefügt, die eine höhere Reaktivität als der untersuchte Kraftstoff aufweist. In der vorliegenden Arbeit werden  $CH_4$  als Basis-Kraftstoff und DME, DEE oder  $O_3$  als Reaktionsbeschleuniger verwendet (siehe Kapitel 3.2.1).

### Mehrfachkompression

Bei den untersuchten endothermen Reaktionen, wie z.B. der  $CH_4$  Pyrolyse, wird dem Prozess durch die Kompression Energie zugeführt. Die Reaktion

ist bei hohen Temperaturen ausreichend schnell, wobei die Temperaturen allein durch die Kompression und die zuvor genannten Möglichkeiten (Erhöhung der Starttemperatur, erhöhtes Verdichtungsverhältnis und Verdünnung mit einatomigen Gasen) erreicht werden. Nach Erreichen des OTs sinkt die Temperatur aufgrund von Wärmeverlusten und chemischen Reaktionen. Dies wiederum hat zur Folge, dass in dieser RCM nach ca. 50 ms keine  $\text{CH}_4$  Umwandlung mehr detektiert wird (vgl. *Pyrolyse: Speziesmessung* in Anhang 3). Einerseits ist eine weitere Erhöhung der Kompressionstemperatur schwer zu erreichen, andererseits kann dies auch andere unerwünschte Effekte, wie z.B. Rußbildung, nach sich ziehen. Eine Möglichkeit die Verweilzeit in der Hochtemperaturumgebung zu erhöhen, ist eine zusätzliche Verdichtung des teilweise bereits reagierten, entspannten und abgekühlten Gases. Abb. 3.2 zeigt eine Druck- und Volumenkurve für einen Pyrolyse-Prozess mit mehrfacher Kompression einer Ausgangsmischung bestehend aus 5/95  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  (molar). Das Beispiel zeigt vier Kompression-Expansionszyklen.

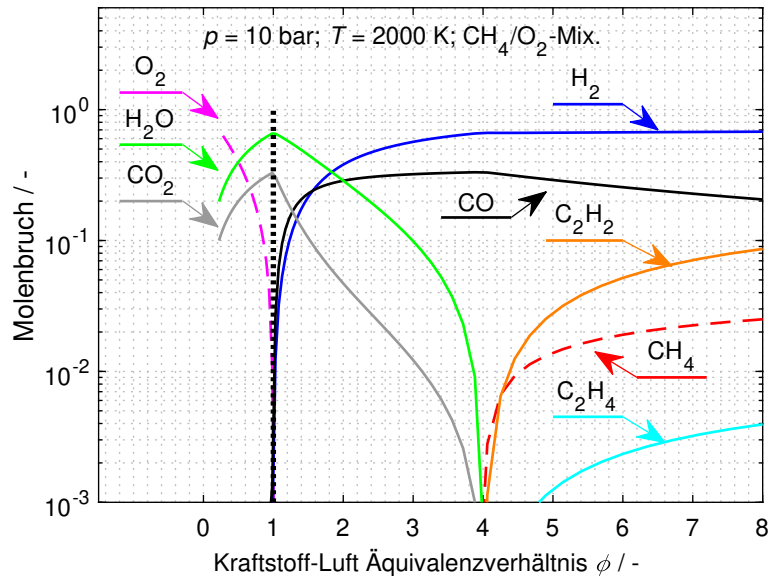


**Abbildung 3.2:** Zeitaufgelöster Druck- und Volumenverlauf über vier Kompression-Expansionszyklen ohne Gasaustausch zwischen den einzelnen Zyklen. Ausgangsmischung: 5/95  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  (molar). Chemische Reaktionen werden mit dem LLNL C1-C4 Reaktionsmechanismus [116] in einem kalibrierten MZM [74] simuliert [117].

### 3.2.2 Richtung und Ziel der Reaktion

Die Produkte eines idealen Verbrennungsprozesses von Kohlenwasserstoffen unter stöchiometrischen Bedingungen ( $\phi = 1$ ) sind  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Mit

zunehmendem Äquivalenzverhältnis  $\phi$  ändert sich die Produktzusammensetzung, was gewinnbringend eingesetzt werden kann. Dies ist beispielhaft in Abb. 3.3 gezeigt. Die Molenbrüche des unreaktierten und reagierten Gases sind über das Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis (des unreaktierten Gases) aufgetragen. Die Gaszusammensetzung nach der Reaktion (Volllinie) wird mit Gleichgewichtsberechnungen bei einem konstanten Druck  $p = 10$  bar und einer konstanter Temperaure  $T = 2000$  K für Äquivalenzverhältnisse von  $\phi = 0,2$  bis 8 ermittelt, ausgehend von  $\text{CH}_4$  und  $\text{O}_2$  (Strichlinien). Bei

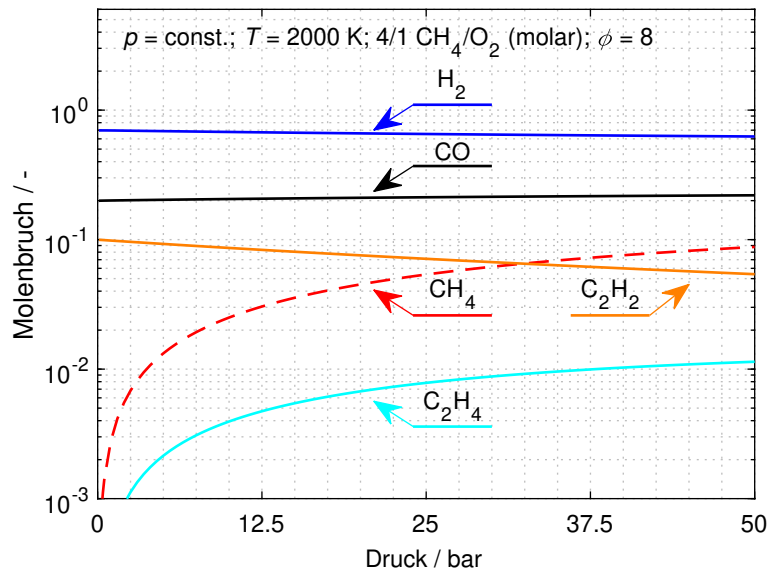


**Abbildung 3.3:** Molenbrüche für ausgewählte Spezies im Gleichgewichtszustand bei  $p = 10$  bar und  $T = 2000$  K. Die untersuchten Gasmischungen bestehen aus einem  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  Gemisch mit entsprechendem Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis. Reaktanten sind mit einer Strichlinie bzw. Produkte mit einer Volllinie gezeichnet.

brennstoffarmen Gemischen  $\phi < 1$  befindet sich  $\text{O}_2$  im reagierten Gas, da zu wenig  $\text{CH}_4$  vorhanden ist um dieses vollständig aufzubreuchen. Mit zunehmendem Äquivalenzverhältnis steigt zuerst der Anteil von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ , Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) bilden sich ab ca.  $\phi = 4$ , im Gegensatz dazu bildet sich fast kein  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  mehr.

Eine weitere Möglichkeit zur Steuerung der Zielprodukte ist die Variation des Drucks. Im Gleichgewichtszustand werden nach dem Prinzip von Le Chatelier die Reaktionen bevorzugt, die weniger Moleküle bilden wenn der Druck erhöht wird, z.B. bei der globalen Reaktion  $\text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$  und steigendem Druck die Reaktanten-Seite. Abbildung 3.4 zeigt dieses

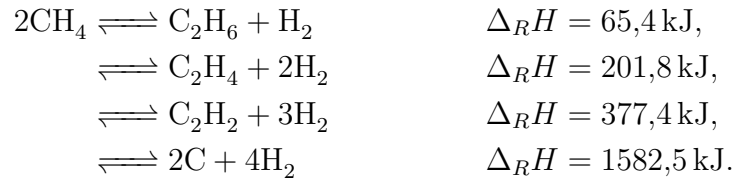
Verhalten anhand Ergebnisse von Gleichgewichtsrechnungen, die für unterschiedliche Drücke durchgeführt wurden. Wie bei den zuvor beschriebenen Gleichgewichtsberechnungen ist ein  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  Gemisch der Ausgangszustand. Das Äquivalenzverhältnis ist für diese Rechnungen konstant,  $\phi = 8$ , der Druck hingegen ist die freie Variable. Mit zunehmendem Druck bildet sich mehr



**Abbildung 3.4:** Molenbrüche ausgewählter Spezies im Gleichgewichtszustand bei  $T = 2000\text{ K}$  ausgehend von  $4/1\text{ CH}_4/\text{O}_2$  (molar), mit  $\phi = 8$ . Das chemische Gleichgewicht wurde jeweils bei einem konstanten Druck und einer konstanter Temperatur bestimmt.

$\text{C}_2\text{H}_4$ , jedoch reagiert auch weniger  $\text{CH}_4$ .  $\text{CH}_4$  reagiert in der Regel zuerst zu  $\text{CH}_3\cdot$  und  $\text{H}$ , und im Anschluss bildet sich  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{H}_2$  [18]. Bei einem vollständigen Umsatz zu  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{H}_2$  entstehen aus zwei  $\text{CH}_4$  Molekülen folglich zwei neue Mole. Jedoch wird  $\text{C}_2\text{H}_6$  in den untersuchten Bedingungen kaum gebildet und reagiert in der Regel weiter zu  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{H}_2$  (drei Moleküle bei vollständiger Reaktion). Bei diesen Temperaturen zerfällt  $\text{C}_2\text{H}_4$  auch zu  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{H}_2$  (vier Moleküle). Diesen Produkten stehen lediglich die zwei  $\text{CH}_4$  Moleküle gegenüber, daher reagiert mit zunehmendem Druck weniger  $\text{CH}_4$ . Dieses Prinzip gilt auch für die Temperatur, mit zunehmender Temperatur

wird die Reaktion bevorzugt, die dieser Erhöhung gegenwärtig. Bei reinem  $\text{CH}_4$  sind dies endotherme Reaktionen:

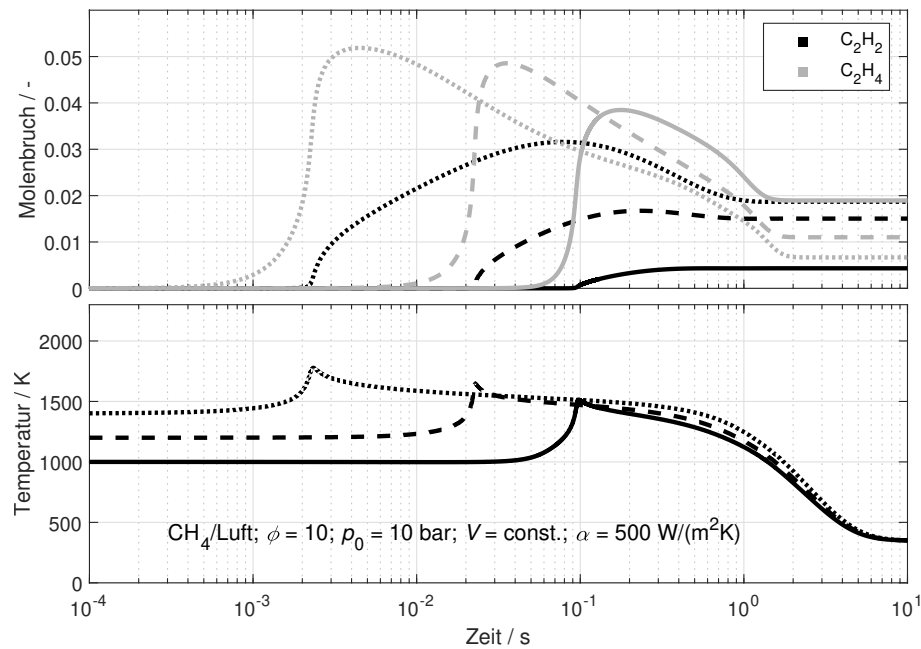


Mit zunehmender  $\text{H}_2$  Produktion und zugehörigem C-Molekül nimmt auch die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  zu, und wirkt so einer Temperaturerhöhung entgegen. Folglich kann z.B. bei einer thermischen Zersetzung von  $\text{CH}_4$  mit einer höheren Temperatur mehr  $\text{C}_2\text{H}_2$  gewonnen werden.

### 3.2.3 Partielle Oxidation von Kolenwasserstoffen

Durch die Kompression (und Zündung) eines Gemischs kann die Temperatur auf Werte steigen, die so hoch sind, dass chemische Reaktionen relativ schnell ablaufen, bzw. chemische Hemmungen weniger bedeutend werden ( $T_I > 1000 \text{ K}$ ). Dies gilt auch für brennstoffreiche Gemische, wobei sich aufgrund des Überschusses an Kraftstoff eine andere Abgaszusammensetzung ergibt als dies unter stöchiometrischen Bedingungen der Fall wäre. Wenn es möglich ist dieses Abgas zu speichern, kann dieser Fall erwünscht sein, da die entstehenden chemischen Spezies oftmals Ausgangsstoffe für weitere Prozesse sind (z.B. Synthesegas bestehend aus  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ ) oder genutzt werden können um Energie zu speichern.

Ergebnisse von vereinfachten Simulationen mit einem brennstoffreichen  $\text{CH}_4/\text{Luft}$  Gemisch ( $\phi = 10$ ), die den Einfluss der Temperatur zeigen, sind in Abb. 3.5 gezeigt. Die Simulationen werden in einem homogenen, isochoren Reaktor mit konstanten Wärmeverlusten durchgeführt, die letzten Zeitschritte nähern sich asymptotisch der Wandtemperatur an. Das Verhältnis von Kraftstoff/Luft ist im Vergleich zum gewöhnlichen Betrieb eines Verbrennungsmotors sehr hoch, jedoch ist es ein typischer Wert für die Polygeneration. Die verschiedenen Linienarten entsprechen jeweils einer Simulation mit unterschiedlicher Starttemperatur  $T_0 = 1000, 1200, 1400 \text{ K}$ . Zu sehen sind die Molenbrüche möglicher Zielspezies ( $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), sowie die Temperatur über der logarithmisch aufgetragenen Zeit. Je höher die Starttemperatur ist, desto früher zündet das Gemisch und die Zielspezies werden gebildet. Es ist klar zu erkennen, dass mit steigender Starttemperatur über die gesamte Zeit weniger  $\text{C}_2\text{H}_4$  (grau) gebildet wird und stattdessen mehr  $\text{C}_2\text{H}_2$  (schwarz) gebildet wird, bzw. die Temperatur die jeweilige Zielspezies am



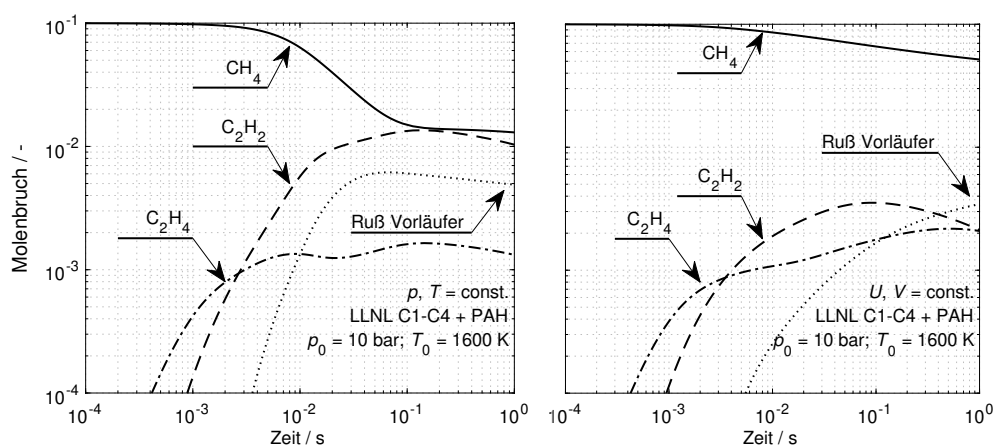
**Abbildung 3.5:** Simulationen mit brennstoffreichen  $CH_4/Luft$ gemischen ( $\phi = 10$ ) für verschiedene Starttemperaturen. Oben: Molenbrüche für  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$ ; Unten: Temperaturverläufe der verschiedenen Simulationen, Starttemperaturen —:  $T_0 = 1000 \text{ K}$ ; - - -:  $T_0 = 1200 \text{ K}$ ; .....:  $T_0 = 1400 \text{ K}$ . Der Wärmeverlust sowie das Volumen sind konstant.

Simulationseende beeinflusst. Je höher die Temperatur ist, desto höher sind auch die Maximalwerte der Molenbrüche der zwei Zielspezies, die chemischen Hemmungen werden weniger bedeutend.

### 3.2.4 Pyrolyse

Aktuelle Verfahren stellen  $C_2H_2$  aus Erdgas und Erdölprodukten her (Petrochemie). Hierbei wird diesen Stoffen Wärme zugeführt, es tritt bei hohen Temperaturen eine thermische Zersetzung ein, bzw. die Reaktanten spalten sich und bilden weitere Spezies [118]. Die Verfahren unterscheiden sich neben der Zusammensetzung der Reaktanten auch durch die Art der Energiezufuhr. Typische Verfahren erhitzen die Reaktanten mittels Lichtbogen [119], einer parallel ablaufenden exothermen Reaktion (Diffusionsflamme, unvollständige Verbrennung) oder über Wärmespeicher/Rekuperatoren. Viele Verfahren haben gemein, dass das reagierte Gas gekühlt werden muss um eine Weiterreaktion zu z.B. Ruß bzw. dessen Vorläufern zu verhindern. Typische Verweilzeiten in der heißen Umgebung sind wenige ms, danach wird

die Reaktion mit z.B. flüssigem oder gasförmigem  $H_2O$  gequenchet (abgebrochen/gestoppt). Abb. 3.6 zeigt exemplarisch diesen Unterschied, indem zwei Simulationen mit gleichen Startbedingungen durchgeführt werden, einmal mit einem homogenen Reaktor-Modell dessen Druck und Temperatur konstant gehalten werden (links), bzw. mit einem isochoren/adiabaten Modell (rechts). Die Annahmen, dass der Druck und die Temperatur während der endother-



**Abbildung 3.6:** Exemplarischer Speziesverlauf bei der  $CH_4$  Pyrolyse für eine 10/90  $CH_4/Ar$  (molar) Gasmischung mit  $p_0 = 10 \text{ bar}$  und  $T_0 = 1600 \text{ K}$ . Simulationen mit dem LLNL C1-C4 + PAH [116] Reaktionsmechanismus. Links: Isobar/Isotherm; Rechts: Isochor/Adiabat.

men Reaktion konstant sind, können z.B. durch einen Wärmeeintrag und gleichzeitiger Expansion realisiert werden. Dieser Prozess lässt sich ansatzweise mit einer Diffusionsflamme oder einem Lichtbogen realisieren. In Abb. 3.6 (links) ist zu sehen, dass nach wenigen ms Rußvorläufer gebildet werden und diese nach weiteren wenigen ms das Maximum von  $C_2H_4$  überschreiten. Im Vergleich hierzu zeigt das Modell mit konstantem Volumen und adiabaten Systemgrenzen (rechts) niedrigere Umsätze / Speziesproduktionen. Sobald der endothermen Reaktion keine weitere Energie zugeführt wird, werden die beteiligten Reaktionen mit abnehmender Temperatur langsamer, was sich aber auch auf die Rußvorläufer auswirkt (Abb. 3.6, rechts), die langsamer gebildet werden. Der Prozess mit einem konstanten Volumen und adiabaten Bedingungen wird für kurze Zeiten von einer RCM nach Erreichen des oberen Totpunkts ansatzweise erfüllt.

### 3.2.5 CO<sub>2</sub> Umwandlung

Mit dem Ausdruck CO<sub>2</sub> Umwandlung ist ein Verfahren bzw. ein Sonderfall der Polygeneration gemeint, bei dem die Nutzgrößen Synthesegas (CO/H<sub>2</sub>), Wärme und unter bestimmten Gesichtspunkten mechanische Arbeit sind. Alternativ zur partiellen Oxidation (brennstoffreiche Gemische) kann Synthesegas auch über die trockene Reformierung (engl. dry reforming) erzeugt werden. Beide Ansätze, trockene Reformierung und partielle Oxidation, unterscheiden sich durch die Art der Reaktion (endotherm bzw. exotherm), als auch durch das CO/H<sub>2</sub> Verhältnis im idealen Fall [120]. Bei der partiellen Oxidation, beispielsweise

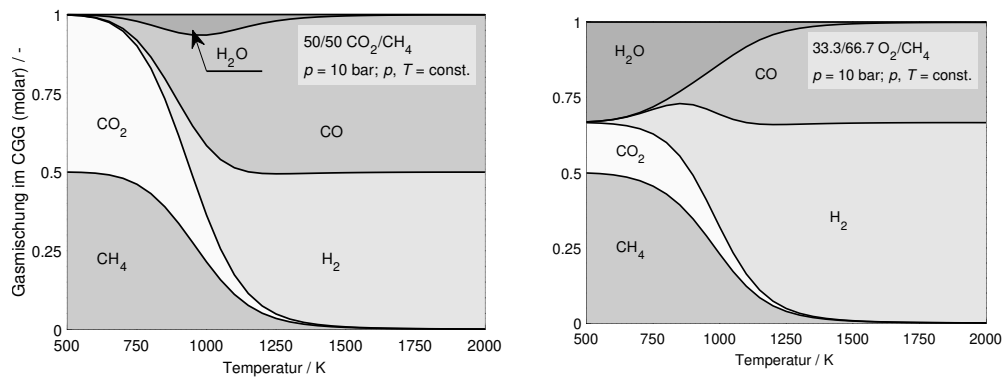


ist das Verhältnis CO/H<sub>2</sub> = 0,5. Die Reaktion ist mit  $\Delta_{\text{R}}H = -1,1 \text{ MJ/kg}$  exotherm. Anstelle von Sauerstoff kann jedoch auch CO<sub>2</sub> als Reaktant gewählt werden,



wobei sich das CO/H<sub>2</sub> Verhältnis im Produkt auf 1 erhöht und die Reaktion endotherm wird ( $\Delta_{\text{R}}H = 4,1 \text{ MJ/kg}$ ). Untersuchungen zeigten, dass mit lediglich CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>, zusätzlich mit Ar verdünnt, keine Umwandlung von CO<sub>2</sub> im verwendeten RCM Aufbau festgestellt werden konnte. Ein Gasgemisch, das so gewählt ist, dass sowohl die Reaktion R1 sowie Reaktion R2 prinzipiell in einem Experiment auftreten könnten, zeigte bei ersten Untersuchungen positive CO<sub>2</sub> Umsätze. Dieser Ansatz wurde daher weiter verfolgt; die Startmischung besteht folglich mindestens aus den Spezies CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und O<sub>2</sub>. Abb. 3.7 zeigt einen Vergleich der zwei verschiedenen Ansätze, wobei für jeweils eine CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>- bzw. CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Mischung unter konstantem Druck und Temperatur das chemische Gleichgewicht berechnet wurde. Die Hauptprodukte sind für beide Ansätze gleich, CO, H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, lediglich deren Anteile variiert mit der Temperatur und der Startmischung. Für die gezeigten Bedingungen ist die Summe aller anderen Spezies jeweils unter 0,6 mol-%.





**Abbildung 3.7:** Gasmischungen im chemischen Gleichgewicht bei konstantem Druck ( $p = 10$  bar) und jeweils konstanter Temperatur für eine CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Mischung (links) und eine CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Mischung (rechts).

# 4 Untersuchung von motorischen Selbstzündungsprozessen

Im folgenden Kapitel werden Kraftstoffe untersucht, die in der motorischen Verbrennung eingesetzt werden, bzw. eingesetzt werden können. Es wurden ZVZ gemessen und diese Daten mit numerischen Modellen verglichen. Mit ZVZ Daten lassen sich Reaktionsmechanismen validieren [28, 121], sie können jedoch auch aus sicherheitstechnischen Aspekten wichtig sein [122]. Der generelle Grund für die Erforschung neuer Kraftstoffe wird in Kapitel 3.1.2 erläutert. Die Motivation für jeden einzelnen Kraftstoff variiert jedoch auch mit dem Anwendungsfeld, weshalb eine explizite Motivation jeweils zu dem zugehörigen Kraftstoff dargelegt wird.

## 4.1 Methan und Erdgasgemische

Im Folgenden werden Mischungen betrachtet, die Erdgaszusammensetzungen ähneln, so genannte Erdgas-Surrogate. Die Zusammensetzungen sind teilweise in der Literatur zu finden [110, 123]. Andere Mischungen wurden gewählt um die verschiedenen Einflüsse der jeweiligen Spezies herauszuarbeiten.

### 4.1.1 Motivation

Erdgas ist ein Energieträger, der andere Energieträger wie Kohle und Erdölprodukte ablösen kann [124]. Erdgas bietet einige Vorteile gegenüber anderen Energieträgern: Die Erdgas-Infrastruktur ist durch die verbreitete Nutzung (dritt häufigster Energieträger weltweit) bereits etabliert [125]. Durch das hohe H/C-Atom-Verhältnis von Erdgas ist der CO<sub>2</sub> Ausstoß bei jeweils gleichem Energieumsatz geringer gegenüber Erdölprodukten oder Kohle [99, 126].

Erdgas ist keine definierte Gasmischung und kann aus verschiedenen Spezies bestehen, vorrangig kurze Kohlenwasserstoffe wie Methan (CH<sub>4</sub>), Ethan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) und Propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), sowie N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> [15]. Ähnliche Gasmischungen, die diese Spezies beinhalten, können auch aus Biomasse hergestellt werden [16]. Daher werden diese Gasmischungen, unabhängig ob diese als fossiler Kraftstoff

(Erdgas) oder aus Biomasse hergestellt werden, als Energieträger gesehen, die wichtig für den Übergang von fossilen zu erneuerbaren Energieträgern ist [17]. Zukünftig werden jedoch nicht nur andere Energieträger eingesetzt, sondern auch andere energieumwandelnde Prozesse. Hierbei stehen vor allem höherer Wirkungsgrade und/oder die Möglichkeit  $\text{CO}_2$  direkt abzutrennen im Vordergrund [86, 127]. Andere Verfahren stellen aus Erdgas Synthesegas [91] oder  $\text{CH}_3\text{OH}$  [128] her, bzw. wandeln unter brennstoffreichen Bedingungen  $\text{CO}_2$  mit  $\text{CH}_4$  zu Synthesegas um [10, 11].

#### 4.1.2 Messung von Zündverzugszeiten

Für die Entwicklung und Validierung der Reaktionsmechanismen werden acht verschiedene Erdgas-Surrogate untersucht, die in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind. Zum einen werden Erdgas-Surrogate ausgewählt, die unter ähnlichen Bedingungen bereits in der Literatur vorhanden sind. Es werden Datensätze erweitert bzw. auch das Experiment verifiziert. Zum anderen werden vor allem brennstoffreiche Bedingungen gewählt, die für die genannten Anwendungsfälle (z.B. Polygeneration) von Interesse sind. Um Rückschlüsse auf den Einfluss von  $\text{C}_2\text{H}_6$  bzw.  $\text{C}_3\text{H}_8$  auf die ZVZ mit  $\text{CH}_4$  zu gewinnen werden auch Erdgas-Surrogate ohne die jeweils andere Spezies gewählt. Neben dem Kraftstoff-Luft-

**Tabelle 4.1:** Zusammensetzung der Erdgas-Surrogate und das zugehörige Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis  $\phi$  [39].

Nr.	Benennung	Erdgaszusammensetzung / mol-%			$\phi$
		$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	
1	$\text{CH}_4$	100	-	-	1
2	NG1	90	9	1	1
3	NG2	95	4,5	0,5	1
4	$\text{CH}_4$	100	-	-	2
5	NG1	90	9	1	2
6	NG2	95	4,5	0,5	2
7	10 $\text{C}_2\text{H}_6$	90	10	-	1
8	10 $\text{C}_3\text{H}_8$	90	-	10	1

Äquivalenzverhältnis ( $\phi = 1$  und  $2$ ) wird der Kompressionsdruck ( $p_C = 10$  und  $15$  bar) und die Kompressionstemperatur variiert ( $T_C = 904 - 1151$  K).

### 4.1.3 Simulation von Zündverzugszeiten

Bei der Entwicklung der genannten Verfahren werden neben experimentellen Untersuchungen auch aufwändige numerische Simulationen durchgeführt. Diese Simulationen erfordern oftmals reduzierte Reaktionsmechanismen oder reduzierte Modelle [20, 129, 130]. Anhand der gemessenen Zündverzugszeiten für die genannten Bedingungen werden zusammen mit Prof. Jyh-Yuan Chen und Miguel Sierra Aznar, Ph.D. (Department of Mechanical Engineering, University of California, Berkeley) zwei reduzierte Reaktionsmechanismen für Erdgas-Surrogate entwickelt [39]. Beide Reaktionsmechanismen basieren auf dem detaillierten Reaktionsmechanismus AramcoMech 3.0 [28], welcher aus 581 Spezies und 3038 Reaktionen besteht; somit sind große und detaillierte Simulationen zeitintensiv. Der AramcoMech 3.0 ist wiederum aus einzelnen Sub-Mechanismen aufgebaut, die in der Regel für magere bis brennstoffreiche Bedingungen validiert sind:

1. H<sub>2</sub> und CO Sub-Mechanismus [80]
2. C1-C2 (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH und CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) Sub-Mechanismus [131]
3. CH<sub>4</sub>/DME [132]
4. Propen (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) [79, 133]
5. Isobuten ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>) [78]
6. n-Buten (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) [81]
7. trans-2-Buten (CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>) [134].

Die reduzierten Reaktionsmechanismen werden in mehreren Stufen entwickelt: Zuerst wird ein reduzierter Reaktionsmechanismus mit der Directed Relation Graph Methode [135, 136] mit Fehlerfortpflanzung [137] (DRGEP) entwickelt. Hierbei werden ausgehend von den wichtigsten Hauptspezies, in diesem Fall die Erdgasbestandteile (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), die wichtigsten Reaktionen und Spezies gefunden. Die Beziehungen der einzelnen Spezies (Direct Interaction Coefficient, DIC) werden mit Geschwindigkeitskoeffizienten, die sich unter RCM-typischen Bedingungen ( $p = 10 - 60$  bar und  $T = 650 - 1200$  K) ergeben, berechnet. Anschließend werden Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammgeschwindigkeit durchgeführt um die wichtigsten Spezies für diese Bedingungen zu finden. Darauf folgend wird der Reaktionsmechanismus mit einer Trial and Error Methode [138] weiter reduziert

indem die ZVZ als Zielgröße verwendet wird. Das Ergebnis der Reduktion sind zwei reduzierte Reaktionsmechanismen für Erdgas-Surrogate. Der erste Reaktionsmechanismus besteht aus 49 Spezies und 332 Reaktionen. Dieser Reaktionsmechanismus soll in der Lage sein die experimentellen Daten abzubilden. Zusätzlich wird ein zweiter Reaktionsmechanismus entwickelt, der aus 57 Spezies und 399 Reaktionen besteht. Dieser Reaktionsmechanismus wird *UCB Chen* Reaktionsmechanismus genannt und soll zusätzlich in der Lage sein, die Niedertemperaturchemie von  $C_3H_8$  abzubilden, die vor allem für Erdgas-Surrogate mit  $X_{C_3H_8} \leq 10$  mol-% wichtig ist.

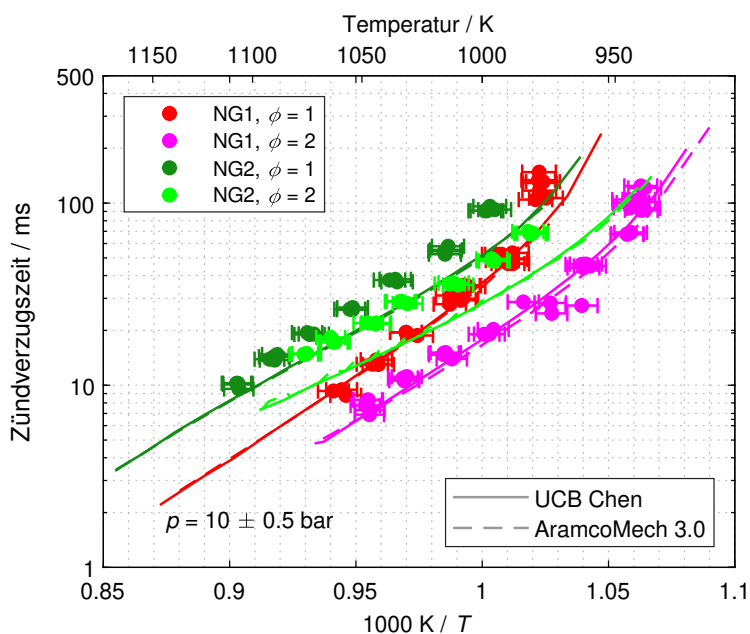
#### 4.1.4 Ergebnisse

Im folgenden Ergebniskapitel werden ZVZ aus Experimenten (RCM und ST) mit Simulationen verglichen. Zu den Simulationen mit dem reduzierten Reaktionsmechanismus wird zusätzlich auch der Vergleich zum detaillierten AramcoMech 3.0 [28] gezeigt.

Für zwei verschiedene Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisse ( $\phi = 1$  und  $\phi = 2$ ) werden ZVZ untersucht. Abbildung 4.1 zeigt ZVZ für NG1 (90/9/1  $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ , molar) und NG2 (95/4,5/0,5  $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ , molar) bei einem Kompressionsdruck von 10 bar und für jeweils beide Äquivalenzverhältnisse. Zusätzlich sind Simulationsergebnisse gezeigt, die mit dem UCB Chen als auch mit dem AramcoMech 3.0 [28] berechnet sind. Beide Reaktionsmechanismen sind in der Lage den Trend der experimentellen Daten wiederzugeben. Zusätzlich werden die ZVZ für NG1 auch bezüglich des absoluten Wertes gut vorhergesagt (rot und magenta). Der Trend der ZVZ für NG2 wird wiedergegeben, jedoch weichen die absoluten Werte vom Experiment stärker ab als bei NG1. In Abbildung 4.1 sind die scheinbaren Aktivierungsenergien der beiden brennstoffreichen Gemische (hellgrün und magenta) kleiner als die der stöchiometrischen Mischungen (dunkelgrün und rot). Die scheinbare Aktivierungsenergie der verschiedenen Mischungen kann durch Minimieren der Fehlerquadrate für die Funktion

$$t = A \exp(E_a/(RT)) \quad (4.1)$$

bestimmt werden. Hierbei ist  $t$  die Zündverzugszeit,  $A$  der präexponentielle Faktor,  $E_a$  die scheinbare Aktivierungsenergie,  $R$  die universelle Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Die scheinbaren Aktivierungsenergien für die vier Mischungen ergeben sich wie folgt, NG1:  $E_a(\phi = 1) = 256,8$  kJ/mol vs.  $E_a(\phi = 2) = 192,8$  kJ/mol und für NG2:  $E_a(\phi = 1) = 178,4$  kJ/mol vs.  $E_a(\phi = 2) = 138,8$  kJ/mol. Bei hohen Temperaturen sind die ZVZ für die



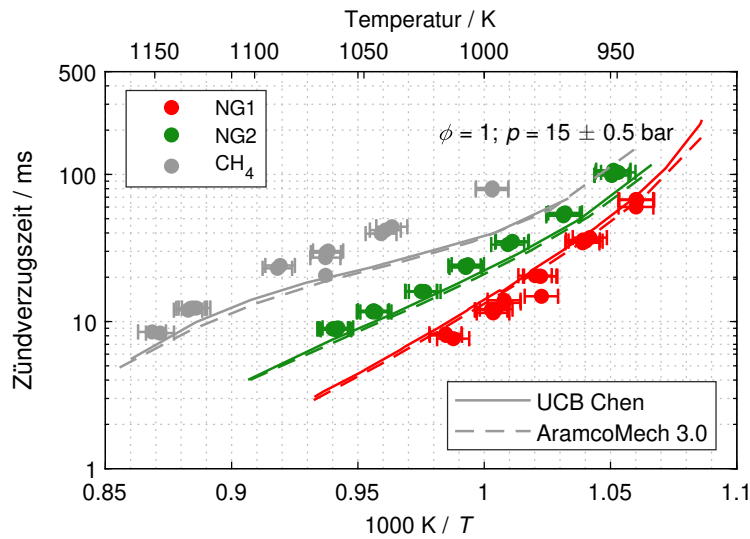
**Abbildung 4.1:** Vergleich von ZVZ für stöchiometrische (rot und dunkelgrün) und brennstoffreiche (magenta und hellgrün) Bedingungen bei einem Kompressionsdruck von 10 bar [39]. Rote/magenta farbene Symbole/Linien sind NG1 (90/9/1  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ ) und dunkel/hellgrüne Symbole/Linien sind NG2 (95/4,5/0,5  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ ). Die Simulationen sind mit dem Reaktionsmechanismus UCB Chen [39] und AramcoMech 3.0 [28] durchgeführt.

stöchiometrischen und brennstoffreichen Bedingungen vergleichbar. Die unterschiedlichen scheinbaren Aktivierungsenergien führen dazu, dass die absoluten Unterschiede zwischen den ZVZ von brennstoffreichen und stöchiometrischen Bedingungen mit abnehmenden Temperaturen größer werden.

Im Folgenden wird der zündbeschleunigende Effekt von  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$  bezüglich  $\text{CH}_4$  untersucht. Als Referenz wird reines  $\text{CH}_4$  gemessen und mit den Erdgas-Surrogaten mit jeweils unterschiedlichen Zusammensetzungen verglichen. Ein Erdgas-Surrogat besteht aus 95 mol-%  $\text{CH}_4$  und drei weitere aus 90 mol-%  $\text{CH}_4$ . Hieraus ergeben sich zwei Mischungen mit einem konstanten molaren  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  Verhältnis (9/1) bei variablen  $\text{CH}_4$  Anteil, sowie zwei Mischungen mit einem konstanten molaren  $\text{CH}_4$  Anteil und zusätzlich nur  $\text{C}_2\text{H}_6$  bzw.  $\text{C}_3\text{H}_8$ . In Tabelle 4.1 sind dies Mischungen Nr. 1, 2, 3, 7 und 8.

Abbildung 4.2 zeigt, wie sich die Zündung beschleunigt, wenn zu  $\text{CH}_4$  5 bzw. 10 mol-%  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  gemischt wird. Das molare Verhältnis von  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$

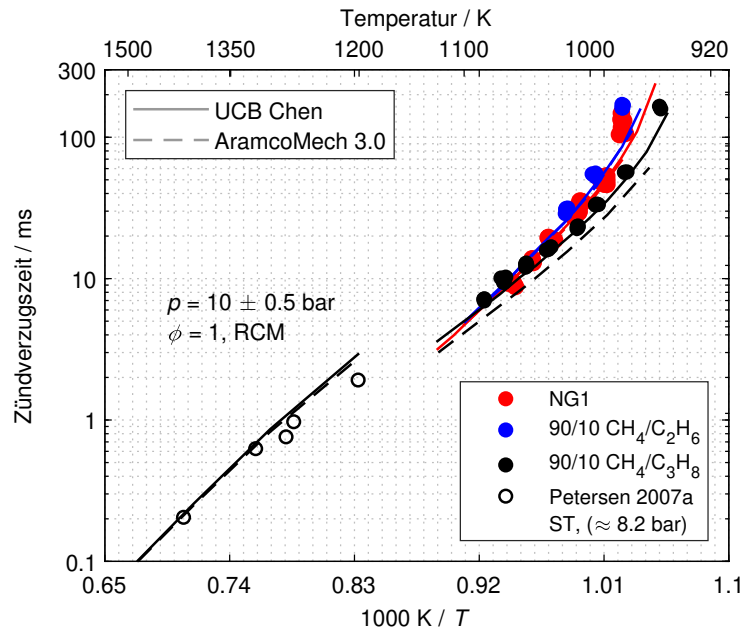
ist hierbei konstant mit 90/10. Der Vergleich der Ergebnisse von Experimenten



**Abbildung 4.2:** Vergleich von  $\text{CH}_4$  und Erdgas-Surrogate bei einem Kompressionsdruck  $p_C = 15$  bar und stöchiometrischen Bedingungen [39]. Erdgas-Surrogate: 90/9/1  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  (molar, NG1) und 95/4,5/0,5  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  (molar, NG2).

mit Simulationen zeigt generell eine gute Übereinstimmung in Bezug auf den Trend und absoluten Wert für die Erdgas-Surrogate bei 15 bar. Für reines  $\text{CH}_4$  und niedrige Temperaturen wird von beiden Reaktionsmechanismen eine kürzere ZVZ als in den Experimenten vorhergesagt. Für höhere Temperaturen stimmen die Experimente und Simulationen gut überein. Je mehr C2- und C3 Alkane hinzugemischt werden, desto schneller zündet die Mischung bei einer konstanten Temperatur, bzw. reines  $\text{CH}_4$  zündet am langsamsten. Für NG1 und NG2 geben die Reaktionsmechanismen die ZVZ gut wieder.

Um den weiteren Einfluss von  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$  zu bestimmen, werden Kraftstoffgemische untersucht, die alle aus 90 mol-%  $\text{CH}_4$  bestehen. Die verbleibenden 10 mol-% sind  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  oder eine Mischung aus beiden Alkanen. Abbildung 4.3 zeigt die ZVZ der verschiedenen Kraftstoffe. Bei höheren Temperaturen zeigen alle drei Kraftstoffe eine ähnliche ZVZ. Bei niedrigen Temperaturen zeigt das Gemisch mit dem größten Anteil von  $\text{C}_3\text{H}_8$  (10 mol-%) die kürzeste ZVZ, gefolgt von NG1 mit 1 mol-%  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Die längsten ZVZ zeigt das Gemisch ohne  $\text{C}_3\text{H}_8$  und stattdessen 10 mol-%  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Somit verkürzt  $\text{C}_3\text{H}_8$  die ZVZ am stärksten bei niedrigeren Temperaturen, begründet durch die Niedertemperaturchemie von  $\text{C}_3\text{H}_8$  bei der durch den unimolekularen



**Abbildung 4.3:** Vergleich von ZVZ gemessen in der RCM (Punkte) bei einem Kompressionsdruck von 10 bar [39]. Die bei verschiedenen Erdgas-Surrogate bestehen jeweils aus 90 mol-%  $\text{CH}_4$  bestehen. NG1: 90/9/1  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ . Die Kreise zeigen ST Ergebnisse von Petersen et al. [121] für eine 90/10  $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$  Gasmischung bei einem Druck  $\approx 8,2$  bar

Zerfall H-Radikale entstehen, wohingegen bei  $\text{C}_2\text{H}_6$  Methylradikale ( $\text{CH}_3$ ) entstehen [139]. Die Reaktionsmechanismen geben die experimentellen Daten gut wieder, zudem wird der Einfluss von  $\text{C}_2\text{H}_6$  bzw.  $\text{C}_3\text{H}_8$  und die unterschiedlich schnelle zündbeschleunigende Wirkung im Niedertemperaturbereich gut wiedergegeben, für reines  $\text{CH}_4$  wird bei niedrigen Temperaturen eine Abweichung festgestellt. Petersen et al. [121] untersuchten ebenfalls das Gemisch 90/10  $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$  unter ähnlichen Bedingungen (8,2 bar) in einem Stoßrohr. Diese Ergebnisse stimmen mit den Simulationen der zwei Reaktionsmechanismen gut überein. Zudem stimmen die in der RCM gemessenen ZVZ mit den in der ST gemessenen ZVZ von Petersen et al. [121] im übergeordneten Verlauf überein.

Im weiteren wird ein ausführlicher Vergleich von experimentellen ZVZ Daten aus der Literatur und Simulationsergebnissen gezeigt. Ein detaillierter Vergleich wie in Abb. 4.3 wird aufgrund der hohen Zahl an Versuchsreihen nicht gezeigt. Stattdessen werden die Ergebnisse in einem Paritätsplot verglichen. Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht von Bedingungen, unter welchen

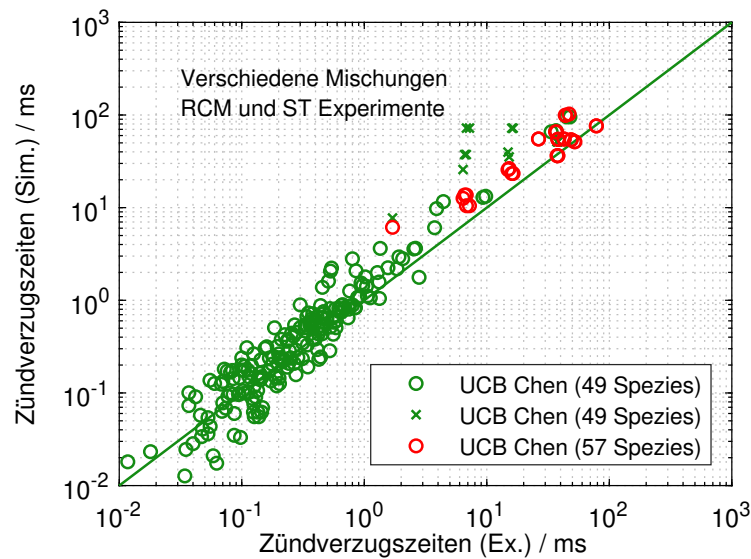


in der Literatur in ST- bzw. RCM-Experimente ZVZ ermittelt wurden. Die zwei reduzierten Reaktionsmechanismen werden zusätzlich mit diesen Daten validiert.

**Tabelle 4.2:** Literaturübersicht mit Messungen von Zündverzugszeiten von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  und  $\text{H}_2$  als Reinstoffe und deren Mischungen. In der Spalte Experimente (Ex.) wird zwischen rapid compression machine (RCM) und shock tube (ST) unterschieden. Abkürzungen für Spezies: C1:  $\text{CH}_4$ ; C2:  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; C3:  $\text{C}_3\text{H}_8$ , [39].

Nr.	Literatur	Ex.	Spezies	$\phi$	$p$ / bar	$T$ / K
1	Lifshitz et al. [140]	ST	C1	0,5	$\approx 9$	1617 – 1749
2	Seery et al. [141]	ST	C1	0,5	$\approx 4$	1348 – 1590
3	Burcat et al. [142]	ST	C1	1,0	$\approx 13$	1504 – 1897
4	Lifshitz et al. [140]	ST	C1	1,0	$\approx 10$	1722 – 2020
5	Seery et al. [141]	ST	C1	1,0	$\approx 2$	1480 – 1724
6	Lifshitz et al. [140]	ST	C1	2,0	$\approx 10$	1680 – 2025
7	Seery et al. [141]	ST	C1	2,0	$\approx 2$	1560 – 1721
8	Petersen et al. [143]	ST	C1	3,0	36 – 56	1191 – 1536
9	Seery et al. [141]	ST	C1	5,0	$\approx 4$	1531 – 1735
10	de Vries et al. [144]	ST	C2	1,0	$\approx 1$	1334 – 1776
11	Burcat et al. [142]	ST	C3	1,0	$\approx 12$	1240 – 1702
12	Spadaccini et al. [15]	ST	C1, C2	1,2	$\approx 7$	1445 – 1669
13	Petersen et al. [110]	ST	C1, C2	0,5	$\approx 22$	1281 – 1429
14	Petersen et al. [110]	ST	C1, C2	0,5	18 – 26	1091 – 1437
15	Lifshitz et al. [140]	ST	C1, C3	1,1	7 – 10	1377 – 1722
16	Petersen et al. [121]	ST	C1, C3	1,0	$\approx 8$	1201 – 1465
17	Petersen et al. [121]	ST	C1, C3	1,0	$\approx 16$	1142 – 1253
18	Petersen et al. [121]	ST	C1, C3	1,0	$\approx 24$	1117 – 1193
19	Lifshitz et al. [140]	ST	C1, $\text{H}_2$	1,0	$\approx 10$	1645 – 1732
20	Petersen et al. [110]	ST	C1, $\text{H}_2$	0,5	20 – 31	1132 – 1409
21	Spadaccini et al. [15]	ST	C1, C3	1,1	$\approx 6$	1351 – 1571
22	Healy et al. [145]	ST	C1-C3	2	$\approx 15$	1155 – 1405
23	Healy et al. [145]	RCM	C1-C3	2	$\approx 21$	916 – 981
24	Herzler et al. [146]	ST	C1/C2/ $\text{H}_2$	1	$\approx 4$	1186 – 1560
25	Herzler et al. [146]	ST	C1/C2/ $\text{H}_2$	1	$\approx 15$	1102 – 1472
26	Schuh et al. [38]	RCM	C1, C3	0,5	$\approx 100$	834 – 898
27	Burcat et al. [142]	ST	C2	1,0	$\approx 11$	1204 – 1652
28	Gallagher et al. [147]	RCM	C3	1	$\approx 27 - 30$	679 – 961

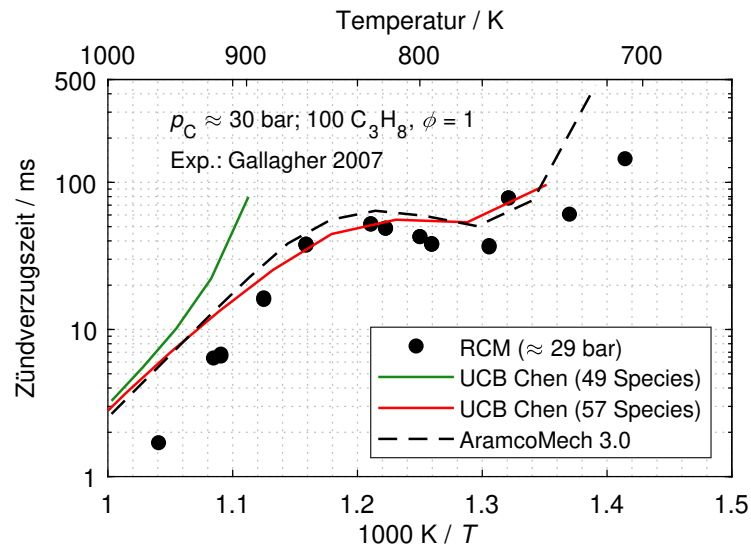
Das Ergebnis der Validierung ist in einem Paritätsplot in Abb. 4.4 zusammengefasst. Auf der Abszisse sind die ZVZ der jeweiligen Experimente



**Abbildung 4.4:** Vergleich von ZVZ aus Experimenten ([15, 38, 110, 121, 140–147]) und Simulationen mit dem UCB Chen Reaktionsmechanismen [39].

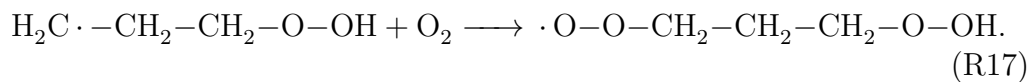
aufgetragen und auf der Ordinate die mit den reduzierten Reaktionsmechanismen berechneten ZVZ für die jeweiligen Bedingungen. Die RCM-Daten werden mit dem adiabaten Kernmodell simuliert. Hierfür wird jeweils ein effektiver Volumenverlauf aus den RCM typischen Druckkurven bestimmt. Die Ergebnisse des Reaktionsmechanismus mit 49 Spezies sind als grüne Kreise dargestellt. Dieser Reaktionsmechanismus kann die Datensätze 26 - 28 aus Tabelle 4.2 nicht gut reproduzieren, diese sind zusätzlich als grüne Kreuze dargestellt, sofern ein Vergleich möglich ist. Für z.B. den Datensatz von [147] (RCM Messungen, reines  $C_3H_8$ ,  $p_c \approx 27 - 30$  bar) zeigen sowohl die Experimente, als auch Simulationen mit dem AramcoMech 3.0 und dem UCB Chen Reaktionsmechanismus mit 57 Spezies ein NTC Verhalten. Der UCB Chen Reaktionsmechanismus mit 49 Spezies kann dies nicht reproduzieren, ein Vergleich ist daher unterhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr möglich, da keine Zündung mehr eintritt, wie in Abb. 4.5 zu erkennen ist. Der UCB Chen Reaktionsmechanismus mit 57 Spezies kann diese Datensätze reproduzieren. Diese Ergebnisse sind als rote Kreise gezeigt.

Ein Hauptunterschied der zwei Reaktionsmechanismen (UCB Chen mit 49 Spezies vs. 57 Spezies) sind Reaktionen, die die  $C_3H_8$  Chemie bei niedrigen Temperaturen beeinflussen. Dies kann mit einer Sensitivitätsanalyse für Bedingungen aus Abb. 4.5 gezeigt werden. Die Sensitivitätsanalyse wird



**Abbildung 4.5:** In einer RCM gemessene Zündverzugszeiten von  $C_3H_8$  unter stöchiometrischen Bedingungen und einem Kompressionsdruck  $p_C \approx 27 - 30$  bar. Experimente aus Gallagher et al. [147]. Simulationen mit dem AramcoMech 3.0 [28] und den UCB Chen Reaktionsmechanismen [39].

für niedrige Temperaturen und bis 90 % der ZVZ durchgeführt. Die dritt sensitivste Reaktion bzgl. der OH Konzentration ist nicht im UCB Chen Reaktionsmechanismus mit 49 Spezies vorhanden:



Die entstehende Spezies  $\cdot O-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-OH$  bildet über zwei weitere Reaktionen zum einen OH, zum anderen  $HO_2$ . Die  $HO_2$  bildende Reaktion verlangsamt die Zündung, hingegen beschleunigt die OH bildende Reaktion die Zündung. Zusätzlich entsteht mit OH ein weiteres Radikal, das unter anderem zu OH zerfällt.

Zusätzlich sind in Abb. 4.4 bei vor allem sehr niedrigen ZVZ höhere Abweichung zwischen Experiment und Simulation zu erkennen. Dies betrifft vor allem Bedingungen mit sehr hohen Temperaturen. Hier ist wichtig, wie die ZVZ definiert wird (Druckanstieg, OH oder CH Radikale). Zusätzlich wirken sich bei diesen sehr kurzen ZVZ Unterschiede oder Messfehler sehr stark aus.

### 4.1.5 Schlussfolgerung

Die gemessenen ZVZ werden als Datenbasis verwendet um zwei reduzierte Reaktionsmechanismen für Erdgas-Surrogate zu entwickeln. Der detaillierte AramcoMech 3.0 [28] Reaktionsmechanismus wird hierbei auf 49 Spezies und 332 Reaktionen bzw. 57 Spezies und 399 Reaktionen (UCB Chen) reduziert. Der UCB Chen Reaktionsmechanismus ist in der Lage die untersuchten Daten (stöchiometrische und brennstoffreiche ( $\phi = 2$ ) Gemische) gut zu reproduzieren. Darüber hinaus ist der UCB Chen Reaktionsmechanismus anhand von experimentell bestimmten ZVZ aus der Literatur in einem Temperaturbereich von  $T = 916$  bis  $2025$  K und Druckbereich zwischen  $p = 1$  und  $56$  bar für verschiedene Erdgas-Surrogate validiert worden.

Die Erdgas-Surrogate sind mit reinem  $\text{CH}_4$  verglichen und die Auswirkung der Zugabe von  $\text{C}_2\text{H}_6$  und/oder  $\text{C}_3\text{H}_8$  auf die Zündung wird untersucht. Es zeigt sich, dass die ZVZ mit zunehmendem Anteil der C2- und C3-Alkane abnimmt. Bei niedrigen Temperaturen hat  $\text{C}_3\text{H}_8$  einen größeren Effekt als  $\text{C}_2\text{H}_6$ , wohingegen bei hohen Temperaturen die beschleunigende Wirkung bei gleichem molaren Anteil im Kraftstoff, vergleichbar ist. Bei niedrigen Temperaturen zünden die brennstoffreichen Erdgasgemische schneller als die stöchiometrischen. Mit zunehmender Temperatur nähern sich die ZVZ von stöchiometrischen und brennstoffreichen Bedingungen einander an. Bei zunehmender Temperatur wird die Zündung von der Bildung von OH- und O-Radikalen bestimmt und ist nicht mehr von Radikalen die von dem Kraftstoff gebildet werden abhängig.

## 4.2 Ethanol

Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ist eine weit verbreitete Spezies, die aus nachwachsenden Rohstoffen, z.B. Mais, durch alkoholische Gärung hergestellt werden kann [148, 149]. Im Folgenden werden ZVZ von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  untersucht und der zuvor eingeführte Reaktionsmechanismus UCB Chen [39] wird mit einem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  Sub-Mechanismus erweitert.

### 4.2.1 Motivation

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  wird z.B. in der chemischen Industrie als Ausgangsstoff für die Ethylen- ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )- und DEE-Produktion durch Dehydratisierung verwendet [150, 151]. Zudem wird  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  als "Bio-Kraftstoff" betrachtet [107] und kann in Otto-Motoren mit einem Benzin/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  Gemisch oder auch reines  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  als Kraftstoff eingesetzt werden [152–155]. Dies ist möglich, da durch

die Zugabe von  $C_2H_5OH$  die wesentlichen Kraftstoffeigenschaften gegenüber Benzin nicht verändert oder sogar verbessert werden. Dirrenberger et al. [52] untersuchten die Flammgeschwindigkeit von handelsüblichem Benzin, einem angepassten Benzin-Surrogat und den Einfluss der Zugabe von 15 mol-%  $C_2H_5OH$ . Ein Ergebnis ist, dass  $C_2H_5OH$  einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Flammgeschwindigkeit von Benzin hat. Auf der anderen Seite hat sich die Zugabe von  $C_2H_5OH$  positiv auf die Klopfgrenzen ausgewirkt [85, 156]. Zudem werden die Schadstoffe durch die Zugabe von  $C_2H_5OH$  reduziert, indem durch eine reduzierte Flammentemperatur sich vergleichsweise weniger  $NO$ -Emissionen bilden [157]. Im stationären Betrieb werden weniger unverbrannte Kohlenwasserstoffe und  $CO$ -Emissionen gebildet [101, 158], sowie im Kaltstart [159] oder auch bei Direkteinspritzung [160].

[161, 162] und RCMs [163–165].

### 4.2.2 Messung von Zündverzugszeiten

Die ZVZ sind unter stöchiometrischen und brennstoffreichen Bedingungen gemessen. Das molare Verhältnis von Inertgas/ $O_2$  als Verdünnung  $D$  bildet mit  $D \approx 3,76$  Luft nach. Zudem wird ein Gas mit doppelter Stoffmenge des Inertgas gewählt ( $D \approx 7,6$ ). Die Zusammensetzungen der Gasmischungen wurden nach den Vorgaben des 4<sup>th</sup> *International RCM Workshop* (Dublin, Irland, 27.07.2018) gewählt. Durch die höhere Verdünnung ( $D \approx 7,6$ ) sinkt der Partialdruck von  $C_2H_5OH$ . Dies kann die Herstellung und Aufbewahrung der Mischungen vereinfachen, da die Temperatur des Experiments reduziert werden kann, ohne dass  $C_2H_5OH$  kondensiert. Auch Unregelmäßigkeiten, die durch Kondensation des  $C_2H_5OH$  verursacht werden könnten, könnten frühzeitig erkannt werden. Die sich ergebenden Gasmischungen sind mit weiteren untersuchten Bedingungen in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Im folgenden Ergebniskapitel werden die ZVZ, die in der RCM und in einer ST gemessen sind, gezeigt. Die experimentellen ST Daten sind von Dr. Jürgen Herzler und Natascha Schlösser (Universität Duisburg-Essen, Institut für Verbrennung und Gasdynamik - Reaktive Fluide) ausgewertet bzw. gemessen.

### 4.2.3 Simulation von Zündverzugszeiten

Die ZVZ werden mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus AramcoMech 3.0 [28] simuliert, der in Voruntersuchungen diese experimentellen Daten gut wiedergegeben hat. Zudem wird der reduzierte Reaktionsmechanismus UCB Chen [39] (vgl. Kapitel 4.1.3) mit einem  $C_2H_5OH$  Sub-Mechanismus

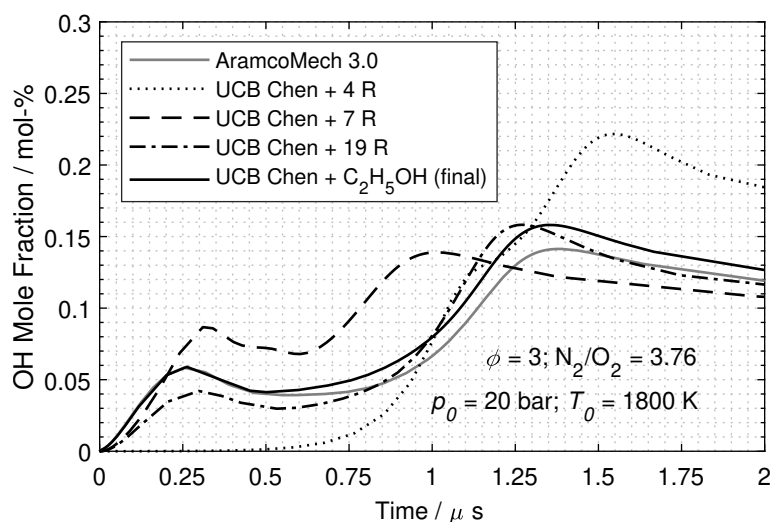
**Tabelle 4.3:** Zusammensetzung der C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/O<sub>2</sub>/Inertgas-Mischungen.  $\phi$  repräsentiert das Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis. Experimente sind wie folgte abgekürzt: Rapid compression machine (RCM), shock tube (ST) [166].

Mix.	Gasmischung (mol-%)				$D$	$\phi$	Ex.
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar			
1	6,54	19,63	73,82	-	3,76	1	RCM
2	3,72	11,17	85,11	-	7,62	1	RCM
3	12,02	18,04	69,94	-	3,88	2	ST
4	12,29	18,43	-	69,29	3,78	2	RCM

erweitert, der aus weiteren wichtigen Reaktionen des AramcoMech 3.0 besteht. Neben diesen zwei Reaktionsmechanismen für C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH werden drei weitere Reaktionsmechanismen ausgewählt, um die Ergebnisse zu vergleichen und Unterschiede hervorzuheben: SanDiego (Version 2016-12-14) Reaktionsmechanismus [167] (58 Spezies, 270 Reaktionen), Heghes/Warnatz (C1-C4) Reaktionsmechanismus [168] (61 Spezies, 412 Reaktionen) und Cai/Pitsch (Version NO<sub>x</sub> Chemie vom GRI-Mech 3.0) Reaktionsmechanismus [169] (335 Spezies, 1613 Reaktionen).

Die Reaktionen, die dem C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH Sub-Mechanismus hinzugefügt werden, werden mit Sensitivitätsanalysen identifiziert. Hierzu wurde der C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH Sub-Mechanismus schrittweise um einzelne Reaktionen aus dem AramcoMech 3.0 erweitert.

Für die Zündung sind vor allem Radikale wichtig, daher werden neben zeitlichen Druck- und Temperaturverläufen zusätzlich OH- und CH-Radikal-Verläufe betrachtet. Abbildung 4.6 zeigt beispielhaft am zeitlichen Verlauf des OH-Profiles verschiedene Versionen des C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Reaktionsmechanismus. Die gezeigten Bedingungen ( $p = 20$  bar,  $T = 1800$  K,  $\phi = 3$ ) wird gewählt, weil das OH-Radikal zwei Maxima aufweist und daher mit Fortschreiten der Zeit besonders viele Reaktionen wichtig werden. Die verschiedenen Versionen der reduzierten Reaktionsmechanismen (Strich/Punkt-Linien) sind durch die Anzahl der hinzugefügten Reaktionen zu erkennen (z.B. + 4 R: Vier Reaktionen sind zum UCB Chen-Reaktionsmechanismus hinzugefügt). Die finale Version (schwarze Volllinie) wird mit dem Ergebnis des AramcoMech 3.0 (graue Volllinie) verglichen. Anhand gefundener Unterschiede werden weitere Sensitivitätsanalysen für die jeweiligen Bedingungen durchgeführt. Für die Bedingungen aus Abb. 4.6 ist im Anhang 1 eine beispielhafte Sensitivitätsanalyse gezeigt. Die Entwicklung des reduzierten Reaktionsmechanismus wird



**Abbildung 4.6:** Zeitlicher OH Verlauf (Molenbrüche) für verschiedene Reaktionsmechanismen. Strich/Punkt-Linien zeigen Entwicklungsstufen des  $C_2H_5OH$  Sub-Mechanismus [166].

beendet, wenn die Zielgröße mit einer Genauigkeit von 10 % wiedergegeben wird.

Der  $C_2H_5OH$  Sub-Mechanismus besteht aus 4 Spezies und 27 Reaktionen, die in Tabelle 4.4 aufgeführt sind. Werden diese Reaktionen zum UCB Chen Reaktionsmechanismus mit 57 Spezies hinzugefügt, ergibt sich ein Reaktionsmechanismus mit 61 Spezies und 426 Reaktionen. Der entwickelte Reaktionsmechanismus ist in Tabelle 4.4 dargestellt.

#### 4.2.4 Ergebnisse

Im Folgenden werden zuerst die ZVZ einer stöchiometrischen Mischung erläutert, gefolgt von einer brennstoffreichen Mischung mit einem Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 2$ .

##### Stöchiometrische Bedingungen

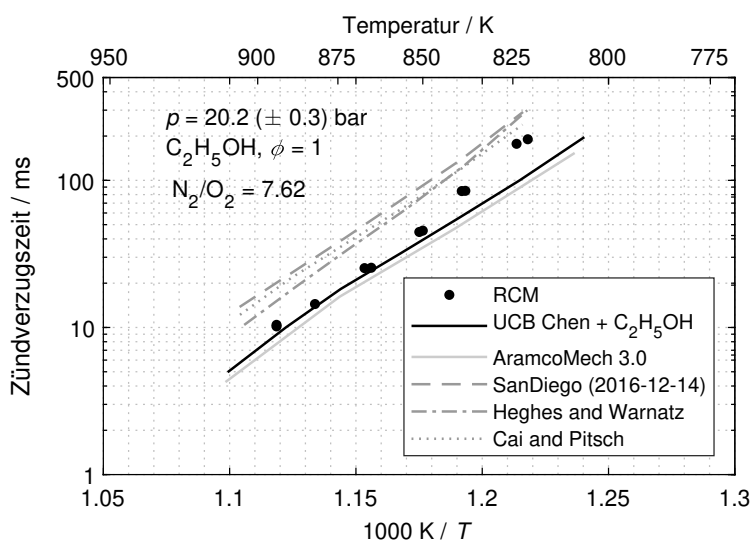
ZVZ sind in einer RCM unter stöchiometrischen Bedingungen für zwei verschiedene Mischungen gemessen, die sich im molaren Verhältnis von  $N_2/O_2$  unterscheiden; ein Verhältnis ähnlich zu Luft  $N_2/O_2 = 3,67$  und ein verdünnteres Gasmischung ( $N_2/O_2 = 7,62$ ). Die ZVZ-Ergebnisse der Mischung mit einem höheren Inertgas-Anteil ( $D \approx 7,62$ ) sind in Abb. 4.7 dargestellt. Alle fünf Reaktionsmechanismen geben den Trend der ZVZ wieder, der Aramco-

**Tabelle 4.4:** Reduzierter Sub-Mechanismus für C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH [166].

Nr.	Reaktion
R01	$C_2H_5OH + O_2 \rightleftharpoons HO-CH\cdot-CH_3 + HO_2$
R02	$C_2H_5OH + O_2 \rightleftharpoons HO-CH_2-CH_2\cdot + HO_2$
R03	$C_2H_5OH + H \rightleftharpoons C_2H_5O + H_2$
R04	$C_2H_5OH + H \rightleftharpoons HO-CH_2-CH_2\cdot + H_2$
R05	$C_2H_5OH + H \rightleftharpoons HO-CH\cdot-CH_3 + H_2$
R06	$C_2H_5OH + O \rightleftharpoons C_2H_5O + OH$
R07	$C_2H_5OH + O \rightleftharpoons HO-CH_2-CH_2\cdot + OH$
R08	$C_2H_5OH + O \rightleftharpoons HO-CH\cdot-CH_3 + OH$
R09	$C_2H_5OH + OH \rightleftharpoons C_2H_5O + H_2O$
R10	$C_2H_5OH + OH \rightleftharpoons HO-CH_2-CH_2\cdot + H_2O$
R11	$C_2H_5OH + OH \rightleftharpoons HO-CH\cdot-CH_3 + H_2O$
R12	$C_2H_5OH + HO_2 \rightleftharpoons C_2H_5O + H_2O_2$
R13	$C_2H_5OH + HO_2 \rightleftharpoons HO-CH_2-CH_2\cdot + H_2O_2$
R14	$C_2H_5OH + HO_2 \rightleftharpoons HO-CH\cdot-CH_3 + H_2O_2$
R15	$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2O$
R16	$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5 + OH$
R17	$C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3 + CH_2OH$
R18	$C_2H_5OH + CH_3 \rightleftharpoons HO-CH_2-CH_2\cdot + CH_4$
R19	$C_2H_5OH + CH_3O_2 \rightleftharpoons HO-CH\cdot-CH_3 + CH_3O_2H$
R20	$C_2H_3OH + H \rightleftharpoons HO-CH_2-CH_2\cdot$
R21	$C_2H_3OH + OH \rightleftharpoons CH_2CHO + H_2O$
R22	$C_2H_4 + OH \rightleftharpoons C_2H_3OH + H$
R23	$C_2H_4 + OH \rightleftharpoons HO-CH_2-CH_2\cdot$
R24	$C_2H_3OH \rightleftharpoons CH_3CHO$
R25	$HO-CH\cdot-CH_3 + O_2 \rightleftharpoons CH_3CHO + HO_2$
R26	$HO-CH\cdot-CH_3 \rightleftharpoons C_2H_3OH + H$
R27	$HO-CH\cdot-CH_3 \rightleftharpoons CH_3CHO + H$

Mech 3.0 und der reduzierte UCB Chen+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Reaktionsmechanismus unterschätzen die ZVZ gegenüber dem Experiment leicht. Die anderen drei Reaktionsmechanismen erzeugen längere ZVZ als die experimentell bestimmten ZVZ. Von mittleren bis hohen Temperaturen sind die simulierten ZVZ mit dem AramcoMech 3.0 und dem UCB Chen+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Reaktionsmechanismus



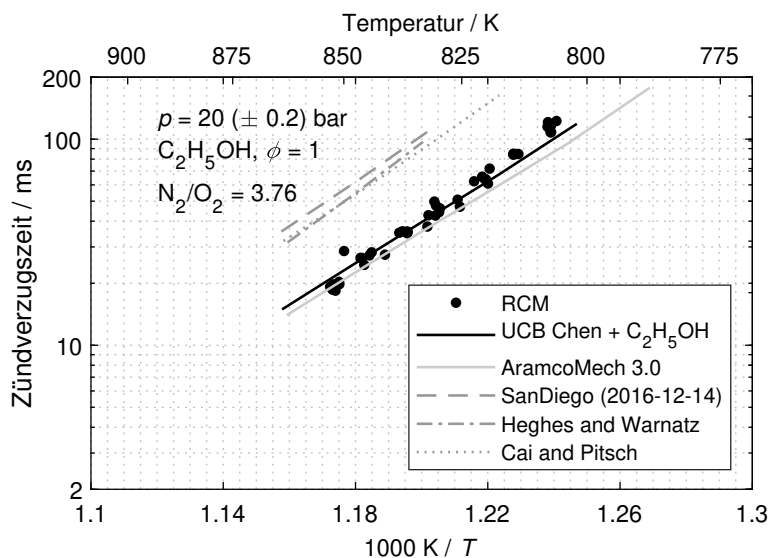


**Abbildung 4.7:** Zündverzugszeiten einer stöchiometrischen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  Mischung mit  $\text{N}_2/\text{O}_2 = 7,6$ , molar [166]. Punkte: RCM-Experimente, Linien: Zugehörige Simulationen mit verschiedenen Reaktionsmechanismen: AramcoMech 3.0 [28], UCB Chen [39], SanDiego (2016-12-14) [167], Heghes/Warnatz [168] und Cai/Pitsch [169].

annähernd gleich den Experimenten. Bei niedrigen Temperaturen sagen diese zwei Reaktionsmechanismen zu kurze ZVZ voraus. Mit allen fünf Reaktionsmechanismen wird jeweils eine Sensitivitätsanalyse für die OH-Konzentration durchgeführt. Die Simulationen werden für einen zündenden, homogenen, adiabaten Reaktor ( $p_0 = 20$  bar,  $T_0 = 875$  K) bis zur Zeit 90% der ZVZ für den jeweiligen Reaktionsmechanismus durchgeführt. Es zeigt sich, dass für alle Reaktionsmechanismen die gleichen Reaktionen am wichtigsten sind: a)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{HO}-\text{CH}\cdot-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ , (R14, im reduzierten Sub-Mechanismus, Tabelle 4.4) mit  $\text{HO}-\text{CH}\cdot-\text{CH}_3$  als  $\text{CH}_3-\cdot\text{CH}-\text{OH}$  und b)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{OH} + \text{M}$ . Reaktion R14 ist Teil des reduzierten Sub-Mechanismus und die Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )-Reaktion ist Teil des UCB-Chen-Reaktionsmechanismus [39]. Der Geschwindigkeitskoeffizient von Reaktion R14 wurde von Mittal et al. [170] modifiziert und ist in gleicher Modifikation in den AramcoMech 3.0 [28] übernommen (und damit auch in den reduzierten UCB Chen +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  Reaktionsmechanismus [39]).

Abbildung 4.8 zeigt die ZVZ eines stöchiometrischen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ /Luft Gemischs. Die ZVZ des AramcoMech 3.0 [28] und des reduzierten Reaktionsmechanismus stimmen im untersuchten Temperaturbereich gut überein. Zudem stimmen die Ergebnisse dieser zwei Reaktionsmechanismen mit den

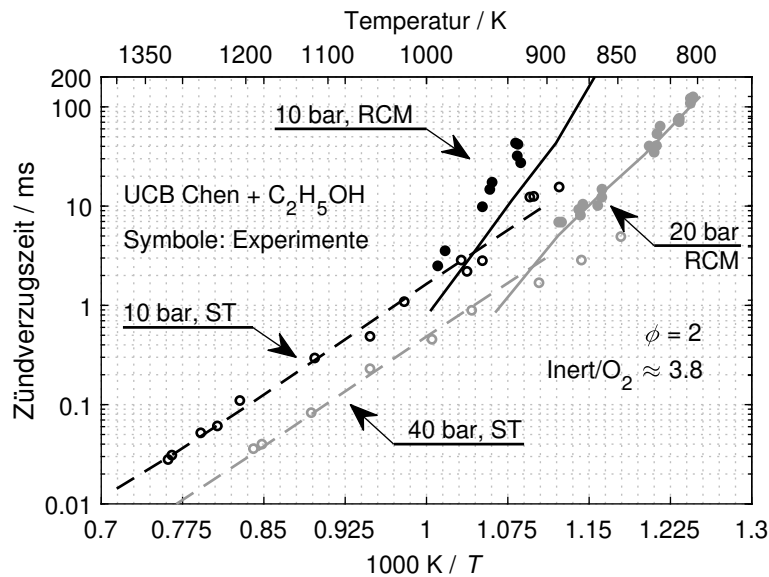
RCM-Experimenten überein. Die mit den SanDiego-, Heghes/Warnatz- und Cai/Pitsch-Reaktionsmechanismen berechneten ZVZ sind vergleichbar, jedoch etwa um Faktor zwei länger als die ZVZ der anderen zwei Reaktionsmechanismen bzw. der RCM-Experimente. Für die untersuchten Bedingungen ist, wie für das stärker verdünnte Gasgemisch, Reaktion R14 wichtig.



**Abbildung 4.8:** Zündverzugszeiten einer stöchiometrischen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  Mischung mit  $\text{N}_2/\text{O}_2 = 3,76$ , molar [166]. Punkte: RCM-Experimente, Linien: Zugehörige Simulationen mit AramcoMech 3.0 [28], UCB Chen [39], SanDiego (2016-12-14) [167], Heghes/Warnatz [168] und Cai/Pitsch [169].

### Brennstoffreiche Bedingungen

ZVZ werden für ein  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Luft}$ - und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Ar}/\text{O}_2$ -Gemisch bei einem Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 2$  in einer RCM bzw. einer ST gemessen. Abb. 4.9 zeigt die ZVZ der zwei verschiedenen Experimente bei verschiedenen Drücken. Die Simulationsergebnisse sind mit dem reduzierten Reaktionsmechanismus UCB Chen +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  berechnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden ZVZ, die mit dem AramcoMech 3.0 berechnet sind, in Abb. 4.9 nicht gezeigt. Die Unterschiede zwischen dem AramcoMech 3.0 und dem UCB Chen +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  Reaktionsmechanismus sind für die untersuchten Bedingungen gering, ein Vergleich ist im Anhang 1 in detaillierter Form gegeben. Für die Erdgas-Surrogate wurde gezeigt, dass verschiedene Kraftstoffe unterschiedliche scheinbare Aktivierungsenergien aufweisen, die



**Abbildung 4.9:** Zündverzugszeiten einer brennstoffreichen  $C_2H_5OH$  Mischung mit einem Inert/ $O_2 \approx 3,8$  Verhältnis, molar [166]. Punkte: RCM-Experimente, Kreise; ST Experimente, Linien: Zugehörige Simulationen mit reduzierten Reaktionsmechanismus.

im Arrhenius-Diagramm durch unterschiedliche Steigungen der Geraden ersichtlich sind (vgl. Kapitel 4.1.4, Gl. (4.1)).

In Abb. 4.9 zeigen die ZVZ-Ergebnisse, die mit der RCM gemessen sind untereinander (10 bar gegen 20 bar) sowie im Vergleich zu den ZVZ-Ergebnissen, die im ST gemessen sind, jeweils eine andere scheinbare Aktivierungsenergie. Die unterschiedlichen scheinbaren Aktivierungsenergien lassen sich nicht wie bei den Erdgas-Surrogaten durch unterschiedliche Kraftstoffe bzw. Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis erklären.

Der Unterschied zwischen der RCM und ST lässt sich zum einen durch die Art der jeweiligen Experimente und die damit auftretenden Wärmeverluste erklären, zum anderen durch das jeweils verwendete Inertgas (ST:  $N_2$  bzw. RCM: Ar). Wadkar et al. [165] untersuchten die Effekte verschiedener Experimente (verschiedene RCMs) als auch verschiedene Inertgase bzgl. der ZVZ. Es wurde gezeigt, dass in RCM-Experimenten die Wärmeverluste bei Verwendung von Ar als Inertgas höher sind als bei  $N_2$ . Aus diesem Grund sind ZVZ, die in RCMs gemessen werden, mit Ar länger als mit  $N_2$  unter ansonsten gleichen Bedingungen [171]. Dieser Effekt ist für ST Experimente umgekehrt, hier sind ZVZ, die mit Ar gemessen werden, in der Regel kürzer, als diese mit  $N_2$  unter ansonsten gleichen Bedingungen. Dieser Effekt wird von den

Simulationen (schwarze Strich- und Voll-Linie) wiedergegeben. Das effektive Volumenprofil, welches für die RCM Simulation mit einer Druckkurve (nicht-reagierende Gasmischung) bestimmt wird, gibt diese Wärmeverluste ebenfalls wieder. Somit werden die unterschiedlichen Wärmeverluste mit den jeweiligen effektiven Volumenprofilen indirekt abgebildet. Bei den Simulationen werden die unterschiedlichen Volumenprofile mit einbezogen, weshalb dieser Effekt gut wiedergegeben werden kann.

Zusätzlich gibt es einen Bereich, für den sowohl RCM- als auch ST-Daten vorhanden sind (10 bar und ca. 900 - 990 K). Bei ca. 960 K sind die ZVZ der RCM und ST Experimente gleich, unterhalb dieser Temperatur sind die ZVZ der RCM länger, oberhalb sind die ZVZ der RCM kürzer. Die längeren ZVZ in der RCM lassen sich anhand der Wärmeverluste erklären. Nach Erreichen des OTs (minimales Volumen), tritt in den Simulationen, bedingt durch das adiabate bzw. isentrope Kern-Modell, eine Expansion ein. Diese Expansion reduziert den Druck und die Temperatur und verlängert somit die ZVZ. Im RCM Experiment werden Druck und Temperatur durch Wärmeverluste reduziert, was ebenfalls die ZVZ verlängert. Das Stoßrohr wird mit einem adiabaten, isochoren Reaktor simuliert. Die Temperatur reduziert sich lediglich minimal durch die ersten Reaktionen, jedoch nicht durch eine Volumenzunahme. Auch das ST Experiment ist annähernd adiabatisch weshalb nach den ersten einleitenden Reaktionen die Temperatur steigt. Wird in der RCM und dem ST eine gleiche Kompressionstemperatur erreicht, ist in beiden Experimenten der weitere zeitliche Temperaturverlauf somit gegenläufig.

Mit zunehmender Kompressionstemperatur reduziert sich die ZVZ. In der RCM ist die ZVZ die zeitliche Differenz zwischen der Zündung und dem Kompressionsende. Folglich haben die Wärmeverluste bei hohen Temperaturen einen geringeren Einfluss, da weniger Zeit für diesen Vorgang vorhanden ist. Zusätzlich kann bei hohen Temperaturen in der RCM eine Reaktion in der Kompressionsphase eintreten und Reaktionen starten vor dem Messbeginn der ZVZ. Im Experiment wird dies durch z.B. einen Knick in der Druckkurve (Zündung in der Kompression) bemerkt, folglich ist der Kompressionsdruck auch bedeutend höher. Bei ST-Experimenten ist die Temperaturerhöhung für die untersuchten Temperaturen im Vergleich zur chemischen Reaktion hinreichend schnell. Dieser Effekt wird auch bei Simulationen festgestellt. Bei ST Simulationen beginnt die ZVZ Messung, bedingt durch das Modell, mit dem Start der Simulation, wodurch die RCM-Simulationen bei hohen Temperaturen kürzere ZVZ vorhersagen als die ST-Simulationen, da die Reaktion ebenfalls in der Kompressionsphase stattfinden kann.

Die unterschiedlichen Steigungen für die RCM Simulationen mit 10 bzw. 20 bar lassen sich nicht mit dem Inertgas erklären, da die RCM-Experimente

jeweils mit Ar durchgeführt wurden. Die unterschiedlichen scheinbaren Aktivierungsenergien lassen sich jedoch mit den unterschiedlichen Wärmekapazität der Gase erklären. Der Druckabfall bei fixiertem Kolben am OT ist bei der 10 bar Druckkurve größer als bei der 20 bar Messung. Für beide Messungen wird  $O_2$  durch  $N_2$  ersetzt, somit können chemische Reaktionen vernachlässigt werden; die nicht-reagierende Gasmischung besteht somit aus  $Ar/N_2/C_2H_5OH$ . Neben den gleichen Mischungen werden für beide Kompressionsdrücke das gleiche Verdichtungsverhältnis gewählt, der jeweilige Kompressionsdruck wird durch angepasste Startdrücke erreicht. Durch unterschiedliche Startdrücke  $p_0$  sind die Massen im Brennraum unterschiedlich, folglich hat der annähernd konstante Wärmeverlust, der unabhängig von der Gasmasse ist, unterschiedliche Auswirkungen auf die innere Energie des Gases. Dieser Effekt wird auch durch die Simulationen mit den zugehörigen effektiven Volumenprofilen reproduziert.

#### 4.2.5 Schlussfolgerung

Im vorliegenden Kapitel sind ZVZ von  $C_2H_5OH$  untersucht worden. Hierbei werden verschiedene Drücke ( $p_C \approx 10$  bar und 20 bar) in RCM-Experimenten untersucht. Es werden stöchiometrische und brennstoffreiche  $\phi = 2$  Bedingungen untersucht. Zusätzlich wird mit diesen Daten ein  $C_2H_5OH$  Sub-Mechanismus entwickelt, indem für die  $C_2H_5OH$  Chemie wichtige Reaktionen in dem AramcoMech 3.0 [28] gefunden werden. Der UCB Chen Reaktionsmechanismus [39] wird mit dem  $C_2H_5OH$  Sub-Mechanismus erweitert und validiert. Die wichtigen Reaktionen werden mit Sensitivitätsanalysen für teilweise untypische Bedingungen ( $T = 1800$  K und  $\phi = 3$ ) gefunden. Somit werden wichtige Reaktionen gefunden, die unter stöchiometrischen Bedingungen kaum einen Einfluss auf das Ergebnis haben. Zusätzlich wurden Reaktionen hinzugefügt, die in der Literatur genauer untersucht wurden und deren Bedeutung hervorgehoben wurde, z.B. bzgl. des  $H_2O$ -Verlaufs in einem zündendem System. Der Sub-Mechanismus besteht aus 27 Reaktionen und vier Spezies. ZVZ Daten aus RCM- und ST-Experimenten werden mit Simulationen verglichen, die mit dem UCB Chen +  $C_2H_5OH$  Sub-Mechanismus durchgeführt werden. Es wird eine gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation festgestellt. In [166] wird dieser Reaktionsmechanismus zusätzlich auch für Speziesverläufe aus einem plug flow reactor, Flammengeschwindigkeiten und ZVZ aus der Literatur validiert.

## 4.3 Polyoxymethyldimethylether

Eine Anforderung an Dieselmotorkraftstoffe ist eine hohe Cetan-Zahl. Diese ist vereinfacht gesagt ein Maß, wie gut ein Kraftstoff in einem Dieselmotor selbst zündet [172]. DME ist ein möglicher Diesel-Kraftstoff, der in der Literatur bereits unter verschiedensten Gesichtspunkten untersucht ist [13, 37, 173]. Nachteilig ist, dass DME unter Standardbedingungen gasförmig vorliegt. Polyoxymethyldimethylether sind ebenfalls vielversprechende Stoffe, deren Erforschung weniger weit vorangeschritten ist. Im Folgenden werden zwei dieser Polyoxymethyldimethylether bzgl. ihrer Selbstzündung in einer RCM untersucht.

### 4.3.1 Motivation

Polyoxymethyldimethylether (OMEs,  $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_n\text{-CH}_3$  mit  $n \geq 1$ ) sind vielversprechende synthetische Kraftstoffe für Dieselmotoren, entweder in Reinform oder als Zusätze zu anderen Dieselmotorkraftstoffen.  $\text{OME}_1$  (auch Dimethoxymethan, DMM) kann aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  hergestellt werden [174, 175]. Vertin et al. [176] untersuchten Dieselmotorkraftstoff/ $\text{OME}_1$  Gemische in einem Dieselmotor. Hierbei zeigt sich, dass  $\text{OME}_1$  aufgrund der geringen Schmiereigenschaften als Dieselmotorkraftstoff bzw. Zusatz wenig geeignet ist. Omari et al. [102] untersuchten ebenfalls Dieselmotorkraftstoff/ $\text{OME}_1$  Gemische bezüglich der Schadstoffbildung. Die CO- als auch die NO-Emissionen nehmen mit zunehmendem  $\text{OME}_1$  Anteil im Kraftstoff ab. Härtl et al. [115] untersuchten die Wirkung mehrerer voroxidierten Kraftstoffe bzgl. der Rußreduzierung, wobei  $\text{OME}_1$  den Rußanteil reduziert. Die Cetan-Zahl für  $\text{OME}_1$  hat je nach Quelle einen Wert zwischen 25 und 50 (CN 25 [102], CN 30 [177], CN 37,6 [115], CN 38 [174] und CN 50 [178]). Dieser relativ niedrige Wert in Kombination mit der hohen Flüchtigkeit und der niedrigen Viskosität schließt  $\text{OME}_1$  als Alternative zu aktuellen Dieselmotorkraftstoffen aus [115].

Längerkettige OME-Kraftstoffe mit  $n > 1$ , wie z.B.  $\text{OME}_2$  und  $\text{OME}_3$ , haben einen höheren Siedepunkt und höhere Cetan-Zahlen, weshalb diese sich als Dieselmotorkraftstoff eignen könnten. Iannuzzi et al. [179] zeigten experimentell in einem isochoren Reaktor, dass  $\text{OME}_2$  zu Dieselmotorkraftstoff gemischt, ebenfalls Ruß reduziert und bei reinem  $\text{OME}_2$  im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff fast kein Ruß entsteht. Der entstehende Ruß hängt hierbei nicht linear von dem  $\text{OME}_2$ /Diesel-Verhältnissen ab; bereits bei niedrigen  $\text{OME}_2$ /Diesel-Verhältnissen ist die Rußreduzierung bereits sehr hoch. Gemische verschiedener OME-Kraftstoffe ( $\text{OME}_3$  bis  $\text{OME}_5$ ) mit Dieselmotorkraftstoff in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen, wurde von Pellegrini et al. [180] in

einem Einzylinder- und einem Mehrzylindermotor untersucht. Es stellt sich heraus, dass die Verwendung von OME-Kraftstoffen eine Anpassung des Einspritzsystems erfordert. Burger et al. [181] untersuchten ein Konzept für die großtechnische Produktion höherer OME-Kraftstoffe ( $n > 1$ ). Hierbei reagiert OME<sub>1</sub> mit Trioxan (C-O-Ring, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) unter Bildung von OME<sub>*n*</sub> mit  $n > 1$  in einem Batch-Reaktor. Die Produkte werden anschließend in einer Destillationskolonne getrennt. Burger et al. [182] untersuchten die Reaktionen von OME-Kraftstoffen und entwickelt ein Modell, das das chemische Gleichgewicht der Hauptprodukte bis einschließlich OME<sub>8</sub> beschreibt. Zur Entwicklung und Validierung von Reaktionsmechanismen werden in dieser Arbeit ZVZ in einer RCM gemessen, die z.B. die Daten von He et al. [183] bzw. von Cai et al. [184] erweitern. Diese haben ZVZ unter stark verdünnten Bedingungen oder in einem ST gemessen.

### 4.3.2 Messung von Zündverzugszeiten

OME<sub>2</sub> und OME<sub>3</sub> die aus OME<sub>1</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> unter Verwendung eines heterogenen Ionenaustauschkatalysators hergestellt wurden [185], wurden dankenswerterweise von Dr. Niklas Schmitz und Prof. Jakob Burger (TU Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik) zur Verfügung gestellt. Der Druck des Gasgemischs in der Mischkammer beträgt 1 bar. Für die Gasmischung wird ein molares N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 3,76 Verhältnis gewählt. Es werden stöchiometrische Bedingungen untersucht. Die Partialdrücke der Gasmischungen mit OME<sub>2</sub> ( $p_{\text{OME}_2} = 40,31 \text{ hPa}$ ) bzw. OME<sub>3</sub> ( $p_{\text{OME}_3} = 33,82 \text{ hPa}$ ) sind jeweils höher als die entsprechenden Sättigungsdampfdrücke bei Raumtemperatur. Um eine homogene Gasmischung herstellen zu können und ein Auskondensieren der Kraftstoffe zu verhindern, werden die Mischkammer sowie die Rohrleitungen auf  $T_{M,\text{OME}_2} = 330 \text{ K}$  bzw.  $T_{M,\text{OME}_3} = 340 \text{ K}$  beheizt. Der OME-Kraftstoff wird flüssig in die beheizte Mischkammer eingespritzt, bis der gewünschte Partialdruck erreicht ist. Tabelle 4.5 zeigt die verschiedenen Gemische, die bzgl. ihrer ZVZ untersucht werden. Die Zusammensetzung von Mischung Nr. 3 ist von He et al. [183] übernommen, die für diese Mischung ebenfalls ZVZ in einer RCM gemessen haben und einen Reaktionsmechanismus für OME<sub>3</sub> entwickelt haben. Aufgrund der hohen Reaktivität wird ein niedriges Verdichtungsverhältnis zwischen  $\epsilon = 7,2 - 12,1$  gewählt. Die Starttemperaturen werden so gewählt, dass der Sättigungsdampfdruck des jeweiligen OME-Kraftstoffs größer als der jeweilige Partialdruck des OME-Kraftstoffs ist.

**Tabelle 4.5:** Zusammensetzung der OME<sub>2</sub> bzw. OME<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Mischungen [35].

Nr.	Gasmischung / mol-%				N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (molar)
	X <sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>N<sub>2</sub></sub>	X <sub>OME<sub>2</sub></sub>	X <sub>OME<sub>3</sub></sub>	
1	20,15	75,82	4,03	-	3,67
2	20,29	76,33	-	3,38	3,67
3	6,18	92,78	-	1,03	15

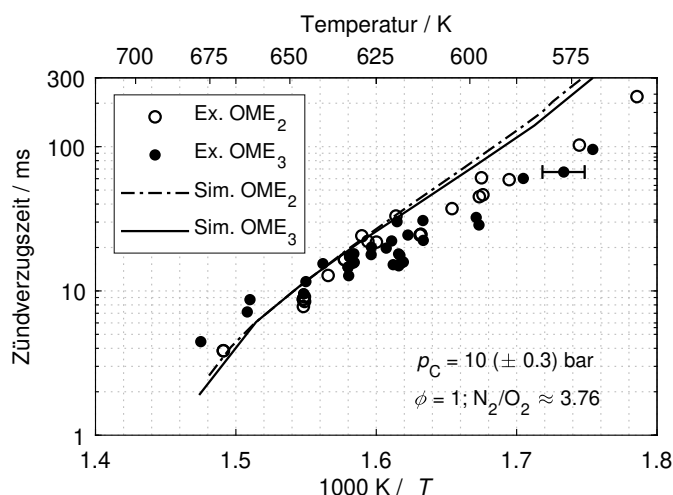
### 4.3.3 Simulation von Zündverzugszeiten

Die ZVZ wurden mit einem OME<sub>3</sub> Reaktionsmechanismus von He et al. [183] simuliert, der aus 225 Spezies und 1082 Reaktionen besteht. He et al. [183] validieren diesen Reaktionsmechanismus mit ZVZ von OME<sub>3</sub> in einer RCM sowie mit HCCI-Motorendaten. Der Reaktionsmechanismus ist hierarchisch aufgebaut [186] und beinhaltet auch OME<sub>2</sub> als Spezies, wobei dieser Reaktionsmechanismus für OME<sub>2</sub> als Kraftstoff in [183] nicht validiert wurde.

### 4.3.4 Ergebnisse

ZVZ wurden für OME<sub>2</sub> und OME<sub>3</sub> für einen Kompressionsdruck von 10 bar unter stöchiometrischen Bedingungen gemessen. Abbildung 4.10 zeigt ZVZ beider Kraftstoffe. Die Messungen und Simulationen wurden mit einer Verdünnung N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 3,76 (molar) durchgeführt (Mischung Nr. 1 und 2). Die ZVZ für OME<sub>2</sub> und OME<sub>3</sub> zeigen im Arrhenius-Diagramm für den untersuchten Temperaturbereich kein NTC Verhalten, wie es Simulationen mit einem homogenen, isochoren und adiabaten Reaktor Modell für diesen Bedingungen zeigen. Aufgrund der Wärmeverluste im RCM Experiment ist die mittlere Temperatur niedriger als in den genannten Simulationen, daher wird der NTC Bereich, der in den Simulationen bei höheren Temperaturen auftritt, nicht erreicht. Die Unsicherheit der berechneten Kompressionstemperatur beträgt ca. ±5 K, angedeutet mit Fehlerbalken an einem Messpunkt für OME<sub>3</sub>. OME<sub>2</sub> (schwarze Kreise) und OME<sub>3</sub> (schwarze Punkte) zeigen ähnliche ZVZ für eine konstante Temperatur und folglich auch den gleichen Trend im Arrhenius-Diagramm. Dieses Verhalten wird ebenfalls vom Reaktionsmechanismus wiedergegeben, obwohl der Reaktionsmechanismus von He et al. [183] nicht für OME<sub>2</sub> entwickelt bzw. validiert wurde. Bei langen ZVZ bzw. niedrigeren Temperaturen weichen die Experimente von den Simulatio-

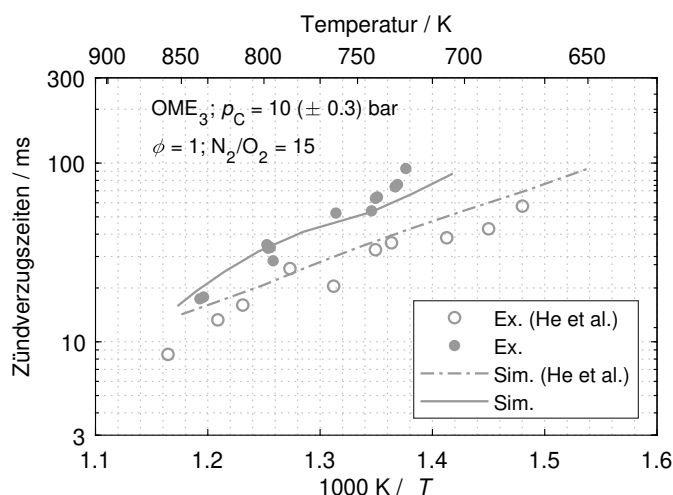




**Abbildung 4.10:** Zündverzugszeiten für stöchiometrische  $\text{OME}_2$  und  $\text{OME}_3$  Mischungen in  $\text{O}_2/\text{N}_2$  für einen Kompressionsdruck  $p_C = 10$  bar [35]. Symbole: Experimente, Linien: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von He et al. [183].

nen um einen Faktor von ca. zwei ab, der gesamte Verlauf wird jedoch gut reproduziert.

Abbildung 4.11 zeigt  $\text{OME}_3$  Messungen, die mit einem stark verdünnten Gas durchgeführt wurden ( $\text{N}_2/\text{O}_2 = 15$ ; molar). Die grauen Kreise und Strich-Punkt-Linie sind aus [183] übernommen; die grauen Punkte und Volllinie sind eigene Ergebnisse [35]. Die Experimente sind nominell unter den gleichen Bedingungen in verschiedenen RCMs durchgeführt worden. Die experimentellen Ergebnisse der verschiedenen Arbeiten als auch simulierten Ergebnisse weichen voneinander ab, jedoch nicht mehr als es bei verschiedenen RCM-Experimenten der Fall ist [21]. Ein Hauptgrund hierfür sind unterschiedliche Wärmeverluste, bedingt durch unterschiedliche Oberflächen/Volumenverhältnisse im Brennraum. Der Effekt der Wärmeverluste wird über eine nicht-reagierende Mischung, aus der wiederum ein effektives Volumenprofil berechnet wird, in der Simulation einbezogen [21] (vgl. adiabater Kern Modell Kap. 2.1.3). Hierbei können die Simulationsergebnisse von He et al. [183] mit der bereitgestellten Volumenkurve reproduziert werden. Die Simulationsergebnisse, die die jeweils verschiedenen Wärmeverluste der unterschiedlichen RCM-Experimente berücksichtigen, stimmen mit den jeweils zugehörigen Experimenten überein. Durch diese Übereinstimmung und den längeren ZVZ bei einer Temperatur im Vergleich zu He et al. [183], kann angenommen werden, dass die hier verwendete RCM höhere Wärmeverluste



**Abbildung 4.11:** Zündverzugszeiten für stöchiometrische  $\text{OME}_3$  Mischungen unter stark verdünnten Bedingungen ( $\text{N}_2/\text{O}_2 = 15$ , molar) und einem Kompressionsdruck  $p_C = 10$  bar [35]. Die untersuchten Bedingungen sind vergleichbar zu Daten aus der Literatur (graue Kreise und Strich-Punktlinie) [183]. Symbole: Experimente, Linien: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von He et al. [183].

aufweist. Mit zunehmender Temperatur und kürzer werdenden ZVZ, nähern sich die Ergebnisse beider Untersuchungen an; mit abnehmender ZVZ wird der Effekt der Wärmeverluste geringer. Im Vergleich der ZVZ der verdünnten Mischung zu der in Luft benötigt es höhere Temperaturen für eine gleichbleibende ZVZ. Aufgrund der hohen Verdünnung nimmt die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion ab bzw. sinkt die  $\text{O}_2$  und  $\text{OME}_3$  Konzentration.

#### 4.3.5 Schlussfolgerung

Die durchgeführten ZVZ-Messungen in der RCM erweitern den Datensatz von stöchiometrischen  $\text{OME}_2$ - und  $\text{OME}_3$ /Luft Mischungen in der Literatur [35]. Aufgrund der hohen Reaktivität sind die Messungen bei niedrigen Verdichtungsverhältnissen durchgeführt. Der Startdruck ist so gewählt, dass ein Kompressionsdruck von  $p_C = 10$  bar erreicht wird. Die ZVZ sind bei diesem Druck für beide OME-Kraftstoffe annähernd gleich und es wird für beide Kraftstoffe kein NTC Bereich beobachtet. ZVZ-Messungen aus der Literatur können sowohl im Experiment als auch in der Simulation reproduziert werden, hierbei stimmen die Ergebnisse der verschiedenen Experimente im Rahmen üblicher Abweichungen gut überein. Durchgeführte Simulationen mit dem

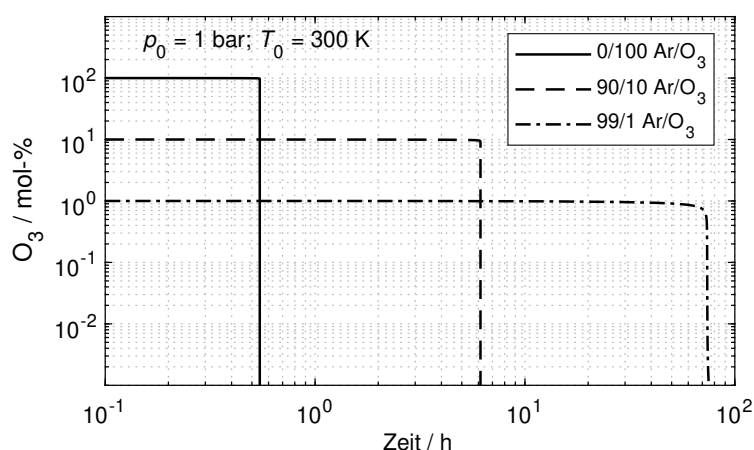
Reaktionsmechanismus von He et al. [183] geben die Experimente gut wieder. Ein Vergleich zwischen experimentellen und numerischen Ergebnissen zeigt, dass der Reaktionsmechanismus von He et al. [183] bei 10 bar auch für OME<sub>2</sub> geeignet ist, obwohl dieser nicht für diesen Kraftstoff entwickelt wurde.

# 5 Untersuchung von Selbstzündungsprozessen mit Reaktionsbeschleunigern

Wie in Kapitel 4.1 gezeigt wird, zünden Erdgas-Surrogate unter vergleichbaren Bedingungen (Druck  $p$ , Kraftstoff/Luft Äquivalenzverhältnis  $\phi$ , Verdünnung  $D$ ) erst bei relativ hohen Temperaturen im Vergleich zu z.B.  $C_2H_5OH$  oder  $OME_2/OME_3$ . Dies gilt vor allem für reines  $CH_4$  [104]. Die Reaktivität kann jedoch mit Zusätzen oder Additiven erhöht werden. Verschiedene Reaktionsbeschleuniger wurden hierbei in vorangegangenen Arbeiten bereits untersucht, wie z.B. DME [6, 37] oder n-Heptan [6, 187]. Im Folgenden werden zwei weitere Reaktionsbeschleuniger vorgestellt, die im Rahmen des Polygeneration-Prozesses untersucht wurden.

## 5.1 Ozon

Ozon ( $O_3$ ) wird in dem verwendeten Experiment über die Koronaentladung hergestellt [73]. Hierbei werden die  $O_2$  Moleküle mit einem elektrischen Funken in O-Atome gespalten, die mit weiteren  $O_2$  Molekülen  $O_3$  bilden [73].  $O_3$  zerfällt, im Vergleich zu anderen Spezies, die in in dieser Arbeit untersucht werden, sehr schnell. Dieser Zerfall ist in Abb. 5.1 exemplarisch für drei verschiedene Ar/ $O_3$  Mischungen dargestellt. Reines  $O_3$  (Volllinie) ist bereits nach ca. 30 min abgebaut, mit zunehmender Verdünnung wird dieser Prozess verlangsamt, jedoch nicht gestoppt. Die 99/1 Ar/ $O_3$  (molar) Mischung beinhaltet nach ca. 4 Tagen praktisch kein  $O_3$  mehr ( $< 0,1$  ppm). Alle drei Szenarien zeigen, dass  $O_3$  nicht stabil ist und somit nicht über längere Zeit gespeichert werden kann. Diese Simulationen sind idealisiert und vereinfacht (adiabat, kein Kraftstoff, ohne Oberflächenreaktionen), jedoch lassen Sie eine erste Abschätzung zu. Herzler et al. [188] stellten z.B. eine Abnahme von  $0,3\%/min$  der  $O_3$  Konzentration bei  $550 \pm 50$  ppm  $O_3$  in der Startmischung fest. Liao et al. [189] fanden für 1000 bzw. 2000 ppm  $O_3$  in der Startmischung nach 15 min noch  $94,1\%$  des  $O_3$  ( $O_3$  Abnahme von ca.



**Abbildung 5.1:** Simulationen für Ar/O<sub>3</sub> Gemische bei  $p_0 = 1$  bar und  $T_0 = 300$  K in einem adiabaten, homogenen Reaktor mit dem Reaktionsmechanismus von Zhao et al. [27].

0,4%/min). Hieraus wird ersichtlich, dass mit einer höheren Verdünnung der O<sub>3</sub> Zerfall verlangsamt wird. Es ist eine exponentielle Zunahme der Verweilzeit zu beobachten, wenn die O<sub>3</sub> Konzentration logarithmisch abnimmt ( $X_{O_3,0} = 100; 10; 1$  mol-%). Für die folgenden Untersuchungen wird O<sub>3</sub> erst kurz vor dem Versuch hinzugemischt.

### 5.1.1 Motivation

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt, kann für den Polygenerationsprozess ein Reaktionsbeschleuniger nötig sein. Hierbei kann das Verhältnis Reaktionsbeschleuniger/Erdgas relativ hoch sein (5 - 20 mol-%) [6, 8, 190], wodurch der Beschleuniger eine bedeutende energetische und finanzielle Stellung im Gesamtprozess einnimmt. Als eine Alternative hierzu wird O<sub>3</sub> betrachtet, dessen Vorteile unter anderem die einfache und gleichzeitig schnelle bzw. bedarfsgesteuerte Herstellung sind.

### 5.1.2 Messung von Zündverzugszeiten

Wie bereits für die Temperatur  $T = 300$  K gezeigt, ist O<sub>3</sub> nicht stabil, jedoch hilft eine Verdünnung den Zerfall zu verlangsamen. Die Experimente werden daher unter stark verdünnten Bedingungen ( $D = 17,3 - 18$  mit je 90 mol-% Ar) durchgeführt. Im Experiment ist die O<sub>3</sub> Konzentration mit  $X_{O_3,0} < 1000$  ppm; hingegen ist experimentell bedingt die Starttemperatur

höher (maximal 373 K). Eine vorbereitete Mischung, wie bei den anderen Experimenten üblich, ist mit langen Verweil- und Mischungszeiten nicht möglich. Im Experiment wird  $O_3$  daher kurz vor dem Experiment zugegeben. Zusätzlich wird das Gas im Brennraum gemischt, was mit dem kleineren Volumen im Vergleich zur Mischkammer auch kürzere Mischungszeiten erlaubt. Nach einer Wartezeit von ca. 5 min. wird die  $O_3$  Konzentration in der Mischung erneut gemessen. Hierbei wird experimentell kein  $O_3$  Zerfall festgestellt, was auch durch Simulationen bestätigt wird. Einen ähnlichen Ansatz zur Herstellung der Gasmischung verfolgen auch Song et al. [191], Herzler et al. [188] und Liao et al. [189].

Die ZVZ werden für einen Kompressionsdruck von ca. 20 bar in einem Temperaturbereich von 515 bis 925 K gemessen. Die zündbeschleunigende Wirkung von  $O_3$  wird für brennstoffreiche Bedingungen ( $\phi = 2$ ) mit  $CH_4$  und mit einem Erdgas-Surrogat (NG1: 90/9/1  $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ , molar) untersucht. In der Gasmischung mit  $CH_4$  werden ca. 910 ppm  $O_3$  hinzugemischt, zu der Gasmischung mit dem Erdgas-Surrogat NG1 werden ca. 315 ppm zugemischt.

### 5.1.3 Simulation von Zündverzugszeiten

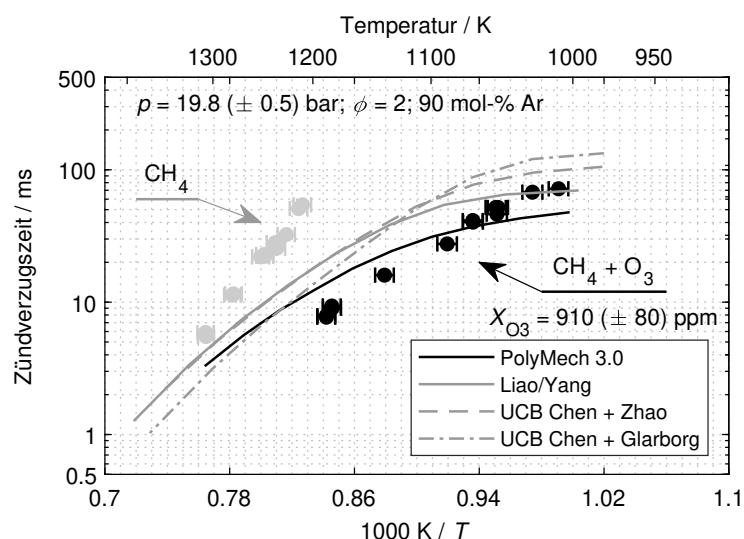
In der Literatur finden sich  $O_3$  Sub-Mechanismen, die lediglich für die  $O_3$  Chemie wichtige Reaktionen beinhalten, als auch Reaktionsmechanismen die über die  $O_3$  Chemie hinaus Reaktionen, wie z.B. die Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder der thermischen Zersetzung von Molekülen, beinhalten (Reaktionsmechanismen die diese Reaktionen auch beinhalten werden  $O_3 + C_xH_y$  abgekürzt). Die  $O_3$  Sub-Mechanismen können relativ einfach mit weiteren Reaktionsmechanismen kombiniert werden, die keine  $O_3$  Chemie beinhalten (hier  $C_xH_y$  abgekürzt). Die verwendeten Reaktionsmechanismen mit weiteren Eigenschaften sind in Tabelle 5.1 aufgelistet, zuerst werden die verwendeten  $O_3$  Sub-Mechanismen gezeigt, gefolgt von Reaktionsmechanismen die sowohl die  $O_3$  Reaktionen als auch Reaktionen bzgl. Kohlenwasserstoffen modellieren, gefolgt von Reaktionsmechanismen die keine  $O_3$  Chemie beinhalten. Der Jian/Glarborg [192] Reaktionsmechanismus beinhaltet auch einen detaillierten  $H_2$  Reaktionsmechanismus. Der Liao/Yang [189] Reaktionsmechanismus wurde für  $C_2H_5OH/O_3$  ZVZ entwickelt und beinhaltet keine Spezies mit mehr als zwei C Atomen, daher sind Simulationen mit NG1 nicht möglich.

**Tabelle 5.1:** Übersicht von Reaktionsmechanismen die, die  $O_3$  Chemie beinhalten (Typ  $O_3$  und  $O_3-C_xH_y$ ) sowie Reaktionsmechanismen, die mit einem  $O_3$  Sub-Mechanismus erweitert werden können ( $C_xH_y$ ).

Mechanismus	Typ	Spezies	Reaktionen	Literatur
Zhao	$O_3$	17	11	[27]
Jian/Glarborg	$O_3+H_2$	12	37	[192]
Liao/Yang	$O_3-C_xH_y$	98	632	[189]
PolyMech 3.0	$O_3-C_xH_y$	156	1480	[29]
AramcoMech 3.0	CH	581	3038	[28]
UCB Chen	CH	49	332	[39]

### 5.1.4 Ergebnisse

In Abb. 5.2 sind ZVZ von reinem  $CH_4$  und von  $CH_4$  mit  $O_3$  als Reaktionsbeschleuniger, für einen Kompressionsdruck  $p_C \approx 20$  bar und brennstoffreichen Bedingungen  $\phi = 2$ , gezeigt. Alle Simulationen sind für die  $CH_4/O_3$  Mischung

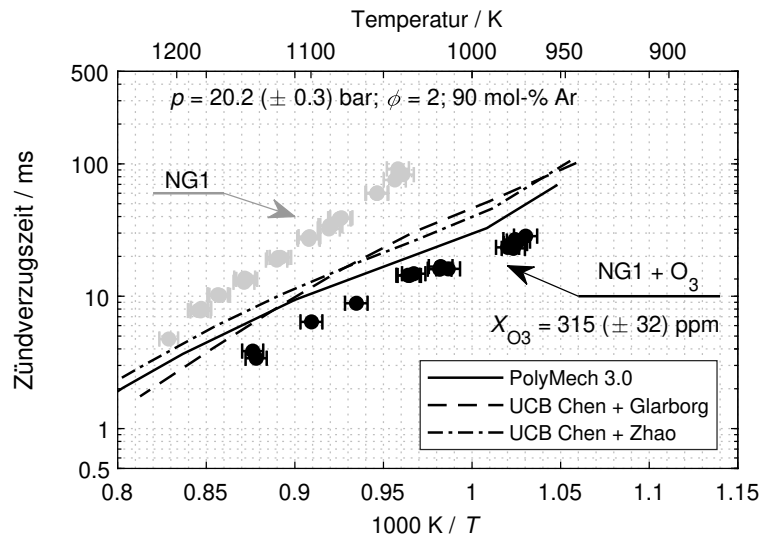


**Abbildung 5.2:** Zündverzugszeiten von  $CH_4$  und  $CH_4/O_3$  bei  $p_C \approx 20$  bar und  $\phi = 2$  [29]. Alle gezeigten Simulationen sind  $CH_4/O_3$  Ergebnisse. Reaktionsmechanismen: PolyMech 3.0 [29], Liao/Yang [189]; UCB Chen [39], Zhao et al. [27], Jian/Glarborg [192].

durchgeführt; Vergleiche von Simulationen und Experiment für die reinen  $CH_4$  Daten sind im Anhang 2.2 in Abb. 4 zu finden. Die Simulationen werden mit dem PolyMech 3.0 [29] und Liao/Yang [189] Reaktionsmechanismus durchge-

führt, die einen  $O_3$  Sub-Mechanismus bereits beinhalten. Der UCB Chen [39] Reaktionsmechanismus wird mit den  $O_3$  Sub-Mechanismen von Zhao et al. [27] bzw. Jian/Glarborg [192] erweitert. Ergebnisse mit dem AramcoMech 3.0 [28] und einem  $O_3$  Sub-Mechanismus sind annähernd gleich denen mit dem UCB Chen Reaktionsmechanismus und daher nur im Anhang 2.2 gezeigt. Die Zugabe von ca. 910 ppm  $O_3$  zu der gesamten Mischung (das entspricht ca. 98/2  $CH_4/O_3$ , molar), verkürzt die ZVZ bei einer konstanten Temperatur um den Faktor 1/7. Bei niedrigen Temperaturen geben die Reaktionsmechanismen die ZVZ gut wieder, mit zunehmender Temperatur überschätzen die Reaktionsmechanismen, abgesehen vom PolyMech 3.0, die ZVZ.

Abbildung 5.3 zeigt ZVZ für NG1 (90/9/1  $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ , molar) und für NG1 mit  $O_3$ . Das Erdgas-Surrogat NG1 wird ohne  $O_3$  in Kap. 4.1 untersucht. Die ZVZ in Abb. 5.3 wurden mit einem höheren Inert/ $O_2$  Verhältnis ( $D \approx 18$ , molar) gemessen, weshalb diese ZVZ nicht direkt mit denen aus Kap. 4.1 vergleichbar sind. Die ZVZ der NG1 Experimente werden mit  $315 \pm 32$  ppm



**Abbildung 5.3:** Zündverzugszeiten von NG1 (90/9/1  $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ , molar) und NG1/ $O_3$  bei  $p_C \approx 20$  bar und  $\phi = 2$  [29]. Alle gezeigten Simulationen sind NG1/ $O_3$  Ergebnisse. Reaktionsmechanismen: PolyMech 3.0 [29], Liao/Yang [189]; UCB Chen [39], Zhao et al. [27], Jian/Glarborg [192].

$O_3$  um den Faktor 1/5 reduziert. Im Vergleich hierzu werden die ZVZ der  $CH_4$  Experimente mit  $910 \pm 80$  ppm  $O_3$  um den Faktor 1/7 reduziert. Die zündbeschleunigende Wirkung von  $O_3$  bezüglich dem Erdgas-Surrogat ist



vergleichbar zu der mit  $\text{CH}_4/\text{O}_3$  (1/5 vs. 1/7). Der  $\text{O}_3$  Anteil bei den NG1 Experimenten ist mit 315 ppm niedriger als zuvor bei den  $\text{CH}_4 + \text{O}_3$  Experimenten. Hieraus kann eine Tendenz abgeleitet werden, dass  $\text{O}_3$  die Zündung von  $\text{C}_2\text{H}_6$  bzw.  $\text{C}_3\text{H}_8$  stärker beschleunigt als von  $\text{CH}_4$ . Simulationen mit einem homogenen Reaktor Modell zeigen ebenfalls dieses Verhalten.

Wie bei den  $\text{CH}_4$  Ergebnissen überschätzen die Reaktionsmechanismen mit zunehmender Temperatur die ZVZ. Alle Reaktionsmechanismen geben den Trend mit z.B. der veränderten scheinbaren Aktivierungsenergie gut wieder. Sowohl in den Experimenten als auch in den Simulationen mit je  $\text{CH}_4/\text{O}_3$  bzw. NG1/ $\text{O}_3$  wird festgestellt, dass  $\text{O}_3$  während der Kompressionsphase reagiert. In den Simulationen ist  $\text{O}_3$  vor dem OT vollständig reagiert. Im Experiment wird die  $\text{O}_3$  Reaktion während der Kompressionsphase mit einem erhöhten Kompressionsdruck festgestellt. Im reaktiven Experiment ist der Kompressionsdruck höher als für ein Experiment mit einer nicht reagierenden Mischung unter ansonsten gleichen Bedingungen. Einen erhöhten Kompressionsdruck im Experiment stellt Liao et al. [189] ebenfalls fest.

### 5.1.5 Schlussfolgerung

Im vorliegenden Kapitel sind ZVZ von  $\text{CH}_4$  bzw. einem Erdgas-Surrogat mit  $\text{O}_3$  als Reaktionsbeschleuniger untersucht worden. Die Messungen werden für einen Kompressionsdruck von  $p_C \approx 20$  bar und einem Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis  $\phi = 2$  durchgeführt.  $\text{O}_3$  hat auf die Zündung eine beschleunigende Wirkung und verkürzt somit die ZVZ. Mit den gemessenen RCM ZVZ war es möglich den PolyMech 2.0 [190] weiter zu entwickeln [29] (PolyMech 3.0). Im Vergleich von Experiment und Simulationen überschätzen die Reaktionsmechanismen die ZVZ leicht, mit dem PolyMech 3.0 für die  $\text{CH}_4/\text{O}_3$  Ergebnisse als Ausnahme. Der Trend und auch die sich durch die  $\text{O}_3$  Zugabe veränderte scheinbare Aktivierungsenergie werden gut wiedergegeben. Im Experiment erhöht sich der Kompressionsdruck um ca. 5 % durch die Zugabe von  $\text{O}_3$  im Vergleich zu einer nicht reagierenden Mischung. Diesen Effekt geben die Reaktionsmechanismen nur bedingt wieder. Dies könnte eine Erklärung für die Überschätzung der ZVZ sein.

## 5.2 Diethylether als Zündbeschleuniger für Methan

Diethylether (DEE,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$ ) ist ein Ether bestehend aus zwei Ethylgruppen. DEE wird aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  zusammen mit Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) hergestellt, wobei  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Katalysator dient [193].

### 5.2.1 Motivation

DEE ist ein Referenzstoff für die Sicherheitstechnik [194–196], der im Vergleich zu anderen Kraftstoffen bei bereits niedrigen Temperaturen unter ansonsten gleichen Bedingungen zündet (niedrige Selbstzündtemperatur) [104]. DEE wurde als Zusatzstoff für motorische Anwendungen untersucht [197], aufgrund der hohen Cetan-Zahl ( $\approx 158$ , [114]) eignet sich dieser Stoff vor allem für Prozesse mit Selbstzündung [89, 198]. Mit der vorhandenen C-O-C-Atom-Bindung reduziert DEE die Rußbildung in Kombination mit Diesel [199]; die O-Atom-Bindung ist auch bei dieser Spezies der Grund für eine niedrigere Energiedichte im Vergleich zu anderen Kohlenwasserstoffen ( $E_{\text{DEE}} \approx 34,1 \text{ MJ/kg}$  vs.  $E_{\text{CH}_4} \approx 50,0 \text{ MJ/kg}$ , berechnet mit Thermo-Daten von [122]).

### 5.2.2 Messung von Zündverzugszeiten

Untersucht wird DEE als Zusatzstoff zu  $\text{CH}_4$  um die Selbstzündung zu beschleunigen. Es werden zwei Mischungsverhältnisse (95/5 und 90/10  $\text{CH}_4/\text{DEE}$ , molar), unter stöchiometrischen und brennstoffreichen Bedingungen ( $\phi = 2$ ) untersucht. Die Mischungen sind in Tabelle 5.2 aufgelistet; alle Mischungen weisen ein molares Inert/ $\text{O}_2$  Verhältnis  $D$  von Luft auf ( $D = 3,76$ ). Der untersuchte Temperaturbereich ist 515 bis 925 K.

### 5.2.3 Simulation von Zündverzugszeiten

Die experimentell ermittelten ZVZ werden mit Simulationen verglichen, die mit zwei verschiedenen Reaktionsmechanismen aus der Literatur durchgeführt werden: Eble et al. [122] (133 Spezies und 792 Reaktionen) und Sakai et al. [200] (341 Spezies und 1867 Reaktionen). Beide Reaktionsmechanismen sind für die Selbstzündung von stöchiometrischen DEE/Luft-Gemischen entwickelt (Eble et al. [122]: 500 bis 900 K / 3 bis 5 bar und 900 bis 1300 K / 10 bis 40 bar; Sakai et al. [200]: 500 bis 1300 K / 1 bis 40 bar). Die Reaktionsmechanismen wurden nicht für die verwendeten  $\text{CH}_4/\text{DEE}/\text{Gemische}$  mit dem

**Tabelle 5.2:** Untersuchte CH<sub>4</sub>/DEE Mischungen (Molenbrüche in %) [104].

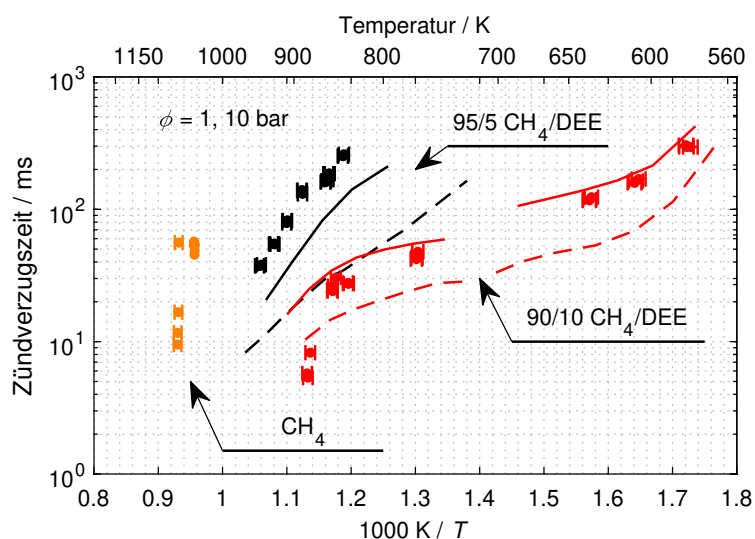
Nr.	$p_C$ / bar	$\phi$	CH <sub>4</sub> /DEE	CH <sub>4</sub>	DEE	O <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
1a	10	1	95/5	8,28	0,436	19,17	57,69	14,42	0,00
1b	20	1	95/5	8,28	0,436	19,17	0,00	72,12	0,00
2a	10	1	90/10	7,24	0,805	19,31	0,00	36,32	36,32
2b	10	1	90/10	7,24	0,805	19,31	58,11	14,53	0,00
3a	10	2	95/5	15,23	0,802	17,63	53,07	13,27	0,00
3b	10	2	95/5	15,23	0,802	17,63	0,00	66,34	0,00
4a	10	2	90/10	13,40	1,489	17,87	53,79	13,45	0,00
4b	10	2	90/10	13,40	1,489	17,87	0,00	33,62	33,62

gewählten DEE/CH<sub>4</sub> Verhältnis entwickelt bzw. validiert; jedoch beinhalten beide Reaktionsmechanismen einen C0-C2-Sub-Mechanismus und wurden deshalb gewählt.

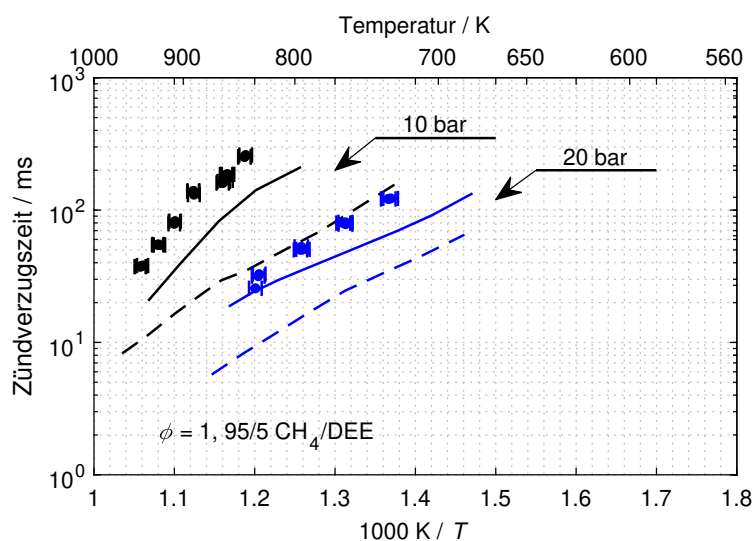
### 5.2.4 Ergebnisse

Abbildung 5.4 zeigt die zündbeschleunigende Wirkung von DEE in CH<sub>4</sub> gegenüber reinem CH<sub>4</sub> unter stöchiometrischen Bedingungen (Tab. 5.2 1a, 2a und 2b). Bei einer konstanten Temperatur sind die ZVZ der 90/10 CH<sub>4</sub>/DEE-Mischungen ca. eine Größenordnung kleiner als die ZVZ der 95/5 CH<sub>4</sub>/DEE-Mischungen, zudem tritt eine messbare Selbstzündung der 90/10 CH<sub>4</sub>/DEE-Mischungen bei bereits deutlich niedrigeren Temperaturen auf. Auch der direkte Vergleich der 95/5 CH<sub>4</sub>/DEE Mischung zu reinem CH<sub>4</sub> zeigt einen deutlichen Einfluss des DEEs. Durch die Zugabe von 5 mol-% DEE im Kraftstoff, werden im Vergleich zu reinem CH<sub>4</sub>, Selbstzündungen bei deutlich niedrigeren Temperaturen gemessen. Die scheinbare Aktivierungsenergie wird reduziert und es können ZVZ über  $t_I \approx 60$  ms gemessen werden. Der Vergleich von Experimenten und Simulationen zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Sakai et al. Reaktionsmechanismus [200]. Bei beiden Mechanismen wird eine bessere Übereinstimmung für die 90/10 CH<sub>4</sub>/DEE Mischung im Vergleich zur 95/5 CH<sub>4</sub>/DEE Mischung festgestellt.

Abbildung 5.5 zeigt den Einfluss des Drucks auf die ZVZ, exemplarisch für die 95/5 CH<sub>4</sub>/DEE Mischung (Tab. 5.2 1a und 1b). Ein erhöhter Druck beschleunigt die Zündung. In Abb. 5.4 und Abb. 5.5 ist zu sehen, dass vor allem unter stöchiometrischen Bedingungen und hohen Temperaturen die ZVZ vom Eble et al. [122] Reaktionsmechanismus überschätzt werden. Um die Unterschiede dieser zwei Reaktionsmechanismen bei diesen Bedingungen

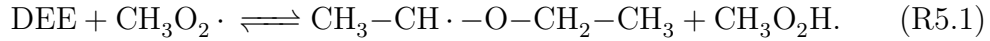


**Abbildung 5.4:** Zündverzugszeiten für  $\text{CH}_4$ , 95/5 und 90/10  $\text{CH}_4/\text{DEE}$  Mischungen (molar) [104]. Symbole: RCM-Experimente; —: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von Sakai et al. [200]. - - -: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von Eble et al. [122].



**Abbildung 5.5:** Einfluss des Kompressionsdrucks auf die Zündverzugszeiten einer 95/5  $\text{CH}_4/\text{DEE}$  Mischungen (molar) [104]. Symbole: RCM-Experimente; —: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von Sakai et al. [200]. - - -: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von Eble et al. [122].

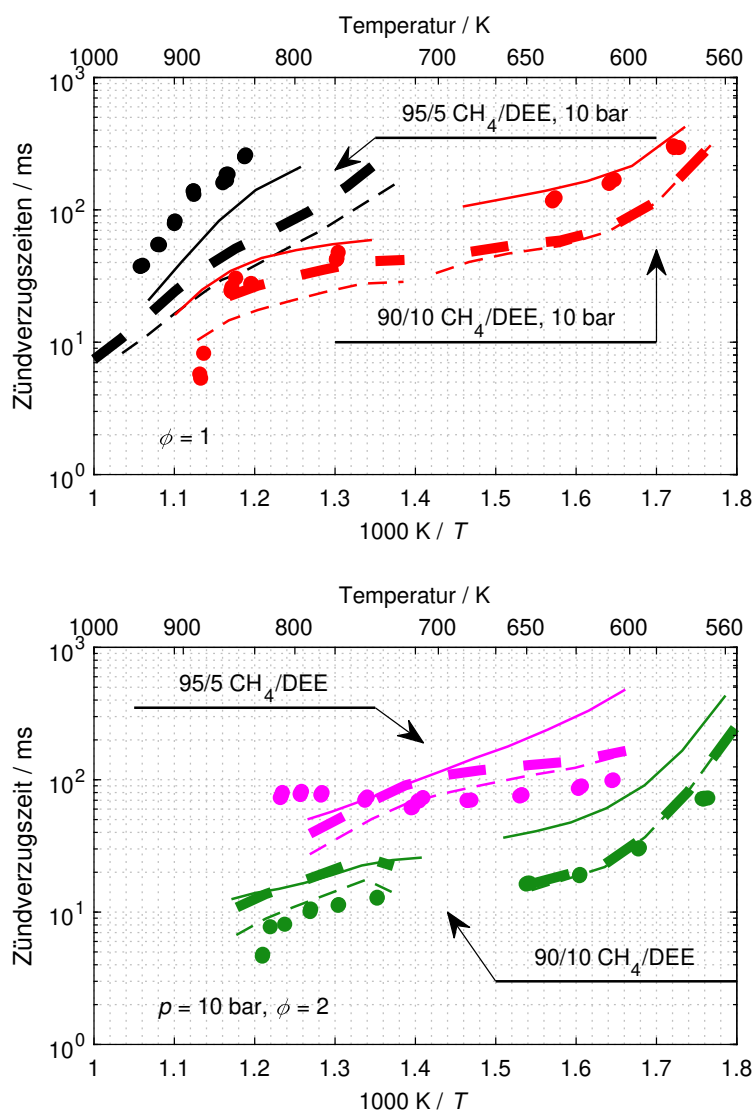
herauszufinden, wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt (10 bar, 800 K, 95/5 CH<sub>4</sub>/DEE, molar). Hierbei werden die sensitiven Reaktionen zur Zeit kurz vor der Zündung bestimmt (90 % der ZVZ des jeweiligen Reaktionsmechanismus). Die Reaktionen mit der höchsten Sensitivität, die in den zwei Reaktionsmechanismen vorhanden ist und unterschiedlich modelliert wird, ist



Die Arrhenius-Parameter dieser Reaktion werden vom Sakai et al. [200] auf den Eble et al. [122] Reaktionsmechanismus übertragen. Hierbei verbessert sich das Ergebnis für stöchiometrische Bedingungen im Temperaturbereich 700 bis 900 K, wie in Abb. 5.6 (oben, dicke Strichlinien zeigen Ergebnisse des modifizierten Reaktionsmechanismus) gezeigt ist. Im unteren Temperaturbereich bis 700 K hat die Anpassung dieser Reaktion kaum einen Einfluss. Abbildung 5.6 (unten) zeigt zusätzlich ZVZ für CH<sub>4</sub>/DEE Mischungen mit einem Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis von  $\phi = 2$ . Im Vergleich zu den stöchiometrischen Mischungen weisen die brennstoffreichen Bedingungen eine kürzere ZVZ auf. Reines DEE zeigt dieses Verhalten ebenfalls [34]. Die Reaktionsmechanismen geben den Verlauf der 90/10 CH<sub>4</sub>/DEE Mischung gut wieder, wobei der Eble et al. [122] Reaktionsmechanismus für diese Bedingungen eine höhere Übereinstimmung zeigt. Die Modifikation der Reaktion R5.1 hat den höchsten Einfluss für die 90/10 CH<sub>4</sub>/DEE Ergebnisse bei einer Temperatur ab ca. 750 K. Das Ergebnis ist für diese Bedingungen gleich dem des Sakai et al. [200] Reaktionsmechanismus.

### 5.2.5 Schlussfolgerung

Im vorliegenden Kapitel sind ZVZ von CH<sub>4</sub> mit DEE als Zündbeschleuniger untersucht worden. Hierbei werden verschiedene Drücke ( $p_C \approx 10$  bar und 20 bar) und verschiedene Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnisse betrachtet ( $\phi = 1$  und 2). Bereits 5 mol-% DEE im Kraftstoff hat eine starke zündbeschleunigende Wirkung. Die beschleunigende Wirkung wird weiter verstärkt, indem der Anteil an DEE erhöht wird (10 mol-%). Ein Vergleich von Experimenten und Simulation zeigt, dass vor allem der Reaktionsmechanismus von Sakei et al. [200] die Experimente sehr gut wiedergeben kann. Der Reaktionsmechanismus von Eble et al. [122] gibt den Trend der ZVZ Experimente gut wieder. Beide Reaktionsmechanismen wurden nicht für diese Bedingungen entwickelt, reproduzieren die Experimente jedoch überwiegend gut. Der Reaktionsmechanismus von Eble et al. [122] kann durch Anpassung einer Reaktion für die untersuchten Bedingungen verbessert werden.



**Abbildung 5.6:** Zündverzugszeiten von stöchiometrischen (oben) und brennstoffreichen (unten) 95/5 bzw. 90/10 CH<sub>4</sub>/DEE (molar) Mischungen bei 10 bar [104]. Links: Stöchiometrische Bedingungen; Rechts: Brennstoffreiche Bedingungen. Symbole: RCM-Experimente, —: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von Sakai et al. [200]; - - -: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von Eble et al. [122]; - · - ·: Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus von Eble et al. [122] und aktualisierter Reaktion R5.1.

# 6 Untersuchung ausgewählter Beispiele zur Polywandlung

## 6.1 CO<sub>2</sub> Umwandlung

Die Simulationen in dem Unterkapitel 6.1 wurden von Dr. Hendrik Gossler (Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie) und Dr. Robert Schießl (Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Thermodynamik) durchgeführt, die Ergebnisse wurden in [10] veröffentlicht.

### 6.1.1 Motivation

Im Folgenden wird die Trockenreformierung von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> zu Synthesegas ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) betrachtet. Ziel dieser Untersuchung ist die Reduzierung von CO<sub>2</sub> und gleichzeitig die Gewinnung von Synthesegas, das eine wichtige Gasmischung für die Herstellung von Kunststoffen, deren Ausgangsstoffen oder anderen Kraftstoffen sein kann [201, 202]. CO<sub>2</sub> ist eine der Hauptspezies in der Abgaszusammensetzung bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Jedoch können auch CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Zusammensetzungen als Produkte direkt vorkommen, z.B. bei Biomasse-Anlagen [96] oder der Stahlproduktion [203, 204]. Die Reaktion hin zu Synthesegas erfolgt bei dem untersuchten Prozess ohne Katalysator und daher bei hohen Temperaturen. Diese hohen Temperaturen zu erreichen stellt eine Herausforderung an diesen Prozess dar [10]. Im Folgenden wird die Umsetzbarkeit dieses Prozesses untersucht.

### 6.1.2 Messung der CO<sub>2</sub> Umwandlung

Vereinfachte Simulationen eines homogenen Reaktors haben gezeigt, dass die CO<sub>2</sub> Umwandlung mit CH<sub>4</sub> (Trockenreformierung) hohe Temperaturen erfordert. Diese hohen Temperaturen sind selbst im idealen Fall mit nur einer Kompression und hohen Starttemperaturen kaum zu erreichen. Aus diesem

Grund wird die  $\text{CO}_2$  Umwandlung durch eine parallel ablaufende exotherme Reaktion unterstützt, die die Temperatur durch eine Zündung zusätzlich erhöht. Wie in Kap. 4.1 gezeigt wurde, zündet  $\text{CH}_4$  erst bei vergleichsweise hohen Kompressionstemperaturen. Diese hohen Kompressionstemperaturen können aufgrund der Gaszusammensetzung, bestehend aus  $\text{CO}_2$  und den brennstoffreichen Bedingungen, nicht ohne weiteres erreicht werden. Der zuvor untersuchte Kraftstoff DME zeigt gute Eigenschaften als Zündbeschleuniger und wird daher gewählt um die Reaktion zu beschleunigen. Als molares  $\text{CH}_4/\text{DME}$ -Verhältnis wird 90/10 gewählt [12]. Experimentell wird bei diesen Untersuchungen ein inertes Gas für die spätere Auswertung im GC benötigt. Mit einem inerten Gas kann die Änderung der Stoffmenge mit einbezogen werden, und es können Rückschlüsse auf die Änderung der Stoffmenge einer Spezies geschlossen werden.

### 6.1.3 Simulation der $\text{CO}_2$ Umwandlung

Die Simulationen zur Untersuchung der  $\text{CO}_2$  Umwandlung in diesem Kapitel werden mit dem PolyMech (Version 1.0 [37]) durchgeführt. Der Reaktionsmechanismus besteht aus 558 Elementarreaktionen und 58 Spezies [37]. Der PolyMech 1.0 wurde unter anderem für brennstoffreiche  $\text{CH}_4/\text{DME}$  Gemische entwickelt [37], die bei diesem Prozess, mit den gewählten Randbedingungen, wichtig sind.

Für die numerischen Untersuchungen wird ein 0D-Motorenmodell mit einer Zone und Wärmeübergang verwendet (vgl. Kapitel 2.5.3). Dieses 0D-Modell wiederum wird von einem Optimierer aufgerufen, der die  $\text{CO}_2$  Umwandlung  $C$  maximiert, indem er die Argumente variiert und anpasst. Diese Argumente sind in diesem Fall die Anteile der Spezies in der Gasmischung zu Beginn (Startmischung  $X_{i,0}$ ) der jeweiligen Simulation,

$$\max (C(X_{i,0})) . \tag{6.1}$$

Die Startmischung  $X_{i,0}$  kann in diesem Fall die Spezies  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  beinhalten. Wie bereits gezeigt wurde, tritt diese Umwandlung bei hohen Temperaturen auf, daher wird Ar als Spezies zusätzlich hinzugefügt. Zur weiteren Temperaturerhöhung kann zusätzlich eine exotherme Reaktion auftreten, indem zu dem bereits vorhanden  $\text{CH}_4$  auch  $\text{O}_2$  und DME (zur Erhöhung der



Reaktivität) zugemischt werden. Die Optimierung findet unter bestimmten Nebenbedingungen statt; diese sind:

$$\begin{aligned} X_{\text{Ar},0} &> 0,02 \\ 90/10 \text{ CH}_4/\text{DME} & \text{ (molar)} \\ X_{\text{CO}_2,0} &> 0,1 \end{aligned}$$

Gewählt werden diese Bedingungen da die  $\text{CO}_2$  Umwandlung im Grenzfall  $X_{\text{CO}_2,0} \rightarrow 0$  maximal wird. Zusätzlich wird im Experiment eine inerte Spezies benötigt (siehe oben). Zur Reduktion der freien Parameter wird ein festes  $\text{CH}_4/\text{DME}$  Verhältnis gewählt [10].

### 6.1.4 Ergebnisse

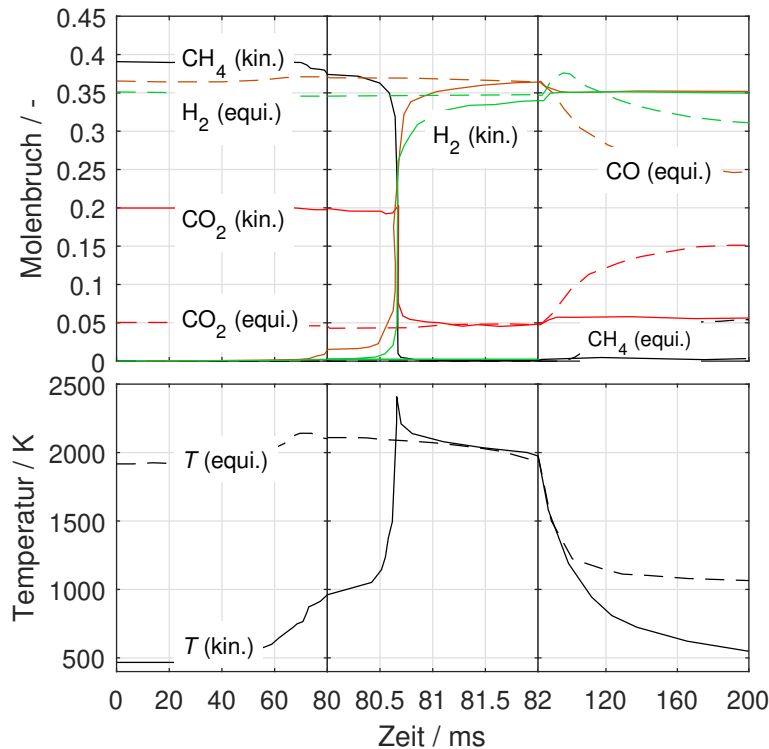
In Voruntersuchungen, die aus chemischen Gleichgewichtsrechnungen und Simulationen mit einem homogenen Reaktor bestehen, wurde gezeigt, dass die  $\text{CO}_2$  Umwandlung in der RCM möglich ist. Anschließend wurden in weiteren Voruntersuchungen erste Gasmischungen im Experiment untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die  $\text{CO}_2$  Umwandlung sehr stark von der Gasmischung abhängig ist. Wichtige Parameter sind hierbei das Verhältnis von  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , das Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis  $\phi$  sowie der Anteil der Spezies Ar und DME in der gesamten Gasmischung, um eine Selbstzündung zu erreichen. Mit numerischen Simulationen und Optimierungen können effizient Gasmischungen gefunden werden, die hohe  $\text{CO}_2$  Umwandlungen erwarten lassen. Die gefunden Gasmischungen werden anschließend im Experiment untersucht.

#### Numerische Untersuchungen

Beginnend werden die zeitlich abhängigen Speziesverläufe numerisch untersucht. Diese Simulationen wurden von Dr. Hendrik Gossler (Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie) und Dr. Robert Schießl (Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Thermodynamik) durchgeführt, die Ergebnisse wurden in [10] veröffentlicht. Die Simulationen wurden mit einer Volumenkurve der RCM durchgeführt. Die Wärmeverluste werden nach Woschni et al. [82] modelliert, wobei die Parameter so gewählt wurden, dass der Druckverlauf eines RCM Experiments mit reinem Ar wiedergegeben werden kann.

Abbildung 6.1 zeigt die Verläufe für ausgewählte Spezies und die Temperatur, zum einen für detaillierte chemische Berechnungen (Volllinien, Simulationen von Dr. Hendrik Gossler) und zum anderen für das zum jeweiligen

Zeitpunkt berechnete chemische Gleichgewicht (Strichlinien, Simulationen von Dr. Robert Schießl). Die Zeitachse hat zwei Brüche bzw. drei verschieden skalierte Bereiche, um die Selbstzündung, die bei der detaillierten Rechnung eintritt, besser darzustellen ( $t \approx 80,7$  ms). Für die Simulationen mit den zwei Modellen werden die gleichen optimierten Gasmischungen mit einem  $\text{CO}_2$  Startmolenbruch von jeweils 20 mol-% verwendet.



**Abbildung 6.1:** Zeitlich abhängige Speziesverläufe (oben) für  $\text{CH}_4$  (schwarz),  $\text{CO}_2$  (rot),  $\text{H}_2$  (grün) und  $\text{CO}$  (orange) Temperaturverläufe (unten) [10]. Vergleich von Simulationen mit chemischer Kinetik (Volllinie, Simulationen von Dr. Hendrik Gossler) und dem chemischen Gleichgewicht zum jeweiligen Zustand (Strichlinie, Simulationen von Dr. Robert Schießl). Beide Betrachtungen beziehen das zugrundeliegende RCM-Volumenprofil mit ein.

Bedingt durch die Kompression und die Wärmeverluste ändert sich zu jedem Zeitschritt der Druck und die Temperatur (Zustand). Dieser Zustand wird für jeden Zeitschritt für die Start-Gasmischung bestimmt, chemische Reaktionen werden hierbei noch nicht modelliert und das Gas ändert seine Zusammensetzung noch nicht. Ausgehend von den jeweiligen Zuständen (Druck und Temperatur sowie der Gasmischung  $X_{i,0}$ ) wird für jeden Zustand das chemische Gleichgewicht bestimmt. Ergebnisse mit dieser chemischen

Gleichgewichtsrechnungen sind in Abb. 6.1 als Strichlinien dargestellt. Mit dem ersten Zeitschritt  $t = 0$  ist bereits eine hohe Temperatur gegenüber der Starttemperatur erreicht. Durch die Kompression steigt die Temperatur weiter an, die Maximaltemperatur ist jedoch niedriger als bei der Simulation mit der detaillierter Kinetik da der Wärmeverlust durch die höhere Mitteltemperatur ebenfalls höher ist. Bedingt durch die hohe Temperatur ist bei dieser Modellannahme der  $\text{CO}_2$  Umsatz bereits mit dem ersten Zeitschritt höher als bei der detaillierten Chemie. Im chemischen Gleichgewicht hat zu Beginn das komplette  $\text{CH}_4$  reagiert. Mit der Kompression ändert sich die Temperatur nur geringfügig, daher ändert sich die Spezieszusammensetzung gegenüber dem ersten Zeitschritt auch nur geringfügig.

Diesen Ergebnissen stehen die Simulationen mit detaillierter chemischer Kinetik gegenüber (Volllinien). Für den Zeitpunkt  $t = 0$  bzw. für den ersten Zeitschritt ist die Temperatur der Gasmischung gleich der Temperatur der Starttemperatur. Die Temperatur beginnt bei ca.  $t = 40$  ms, bedingt durch die Kompression, zu steigen. Bei  $t \approx 75$  ms tritt eine erste Stufe der Selbstzündung ein und die Hauptzündung nach ca. 80,7 ms. Während der Zündung reagieren die Reaktanten in wenigen ms und bilden jeweils ca. 35 mol-%  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ , diese Werte sind zu dieser Zeit vergleichbar mit denen des chemischen Gleichgewichts. Die Temperatur sinkt nach der Zündung durch die exotherme Reaktion von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  sowie durch Wärmeverluste und nähert sich asymptotisch der Zylinderwandtemperatur (Simulationszeit von 200 ms). Die Speziesverläufe der detaillierten Rechnungen ändern sich nach ca. 82 ms nur noch marginal. Mit abnehmender Temperatur werden die Reaktionen langsamer, was zur Folge hat, dass der hohe Anteil an  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  nicht zurückreagiert. Bei der detaillierten chemischen Kinetik laufen nach der Zündung die chemischen Reaktionen aufgrund der hohen Temperatur relativ schnell ab. Ab  $T \approx 1500$  K sind die wichtigen chemischen Reaktionen gegenüber den Wärmeverlusten zu langsam, folglich bleiben die Molenbrüche bei dem Modell mit der detaillierten chemischen Kinetik annähernd konstant (die Rückreaktion von Synthesegas zu  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ist exotherm). Das System kann sich während dieser Abkühlphase nicht mehr an die veränderten Bedingungen anpassen. Bei dem chemischen Gleichgewicht sind die Reaktionen in jedem Zustand zeitunabhängig, folglich ist das Ergebnis nicht mehr von der Geschwindigkeit einzelner chemischer Reaktionen abhängig.  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  bilden sich wieder aus den Zielspezies  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ .

Die Ergebnisse der zwei verschiedenen Modelle sind stark unterschiedlich. Hieraus lässt sich die Erkenntnis gewinnen, dass nach der Zündung eine hinreichend schnelle Reduktion der Temperatur wichtig ist. Bei hohen Temperaturen bei denen die Reaktionen schnell ablaufen, sind die Ergebnisse der

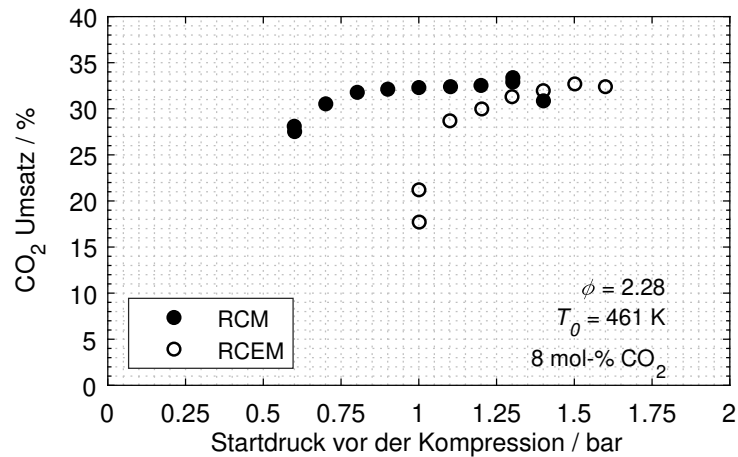
detaillierten chemischen Kinetik und der chemischen Gleichgewichtsberechnungen vergleichbar. Bei niedrigen Temperaturen sind die  $\text{CO}_2$  produzierenden Rückreaktionen zu langsam, es wird kein chemisches Gleichgewicht erreicht. Im Vergleich der Modelle ist ersichtlich, dass die Abnahme der Temperatur durch die endotherme Reaktion und die Wärmeverluste ausreichend ist.

### **$\text{CO}_2$ Umwandlung in RCM und RCEM**

Die  $\text{CO}_2$  Umwandlung ist unter anderem von der Gaszusammensetzung, insbesondere dem  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  Verhältnis, und von der Temperatur abhängig. Die Kompressionstemperatur der Gasmischung ist wiederum von der Starttemperatur  $T_0$ , dem Verdichtungsverhältnis  $\epsilon$ , der Gaszusammensetzung  $X_{i,0}$  und den Wärmeverlusten abhängig. Durch die Selbstentzündung erhöht sich die Temperatur des Gasgemisches und  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  können zu Synthesegas reagieren. Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass nach der Zündung und der Bildung von Synthesegas eine Rückreaktion eintreten kann und das Synthesegas wieder zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  reagieren. Diese Rückreaktion kann durch eine schnelle Reduktion der Temperatur nach der Reaktion verlangsamt werden. Die Temperatur kann durch eine Expansion reduziert werden und so eine Rückreaktion verhindern. Eine zu frühe Expansion kann jedoch auch eine Zündung verhindern oder die Reaktion zu Synthesegas quenchen.

Daraus ergibt sich die Frage, inwieweit RCM-Ergebnisse (ohne Expansion) auf reale Motorbedingungen übertragbar sind, und welche Auswirkungen eine Expansion auf den  $\text{CO}_2$ -Umsatz hat. Beim RCEM Betrieb ohne Haltezeiten des Kolbens am OT entspricht die Volumenkurve in erster Näherung der eines Hubkolbenmotors. Um den Einfluss der Expansion bzw. deren Zeitpunkt auf die  $\text{CO}_2$  Umwandlung zu untersuchen, wird der Zündzeitpunkt bei gleichbleibender Volumenkurve variiert. Eine Zündung kann vor dem OT während der Kompressionsphase eintreten, am OT oder nach dem OT während der Expansionsphase. Tritt die Zündung vor dem OT ein, wirkt die Kompression einer unmittelbaren Temperaturabnahme nach der Zündung durch die Wärmeverluste entgegen. Der Zündzeitpunkt wird über den Startdruck gesteuert. Abbildung 6.2 zeigt den  $\text{CO}_2$  Umsatz als Funktion des Startdrucks, der in diesem Fall den Zündzeitpunkt beeinflusst, sowie einen Vergleich beider Betriebsarten. Die RCM-Experimente sind als schwarze Punkte und die RCEM-Experimente als schwarze Kreise dargestellt. Für alle Messungen ist die Starttemperatur und die Gasmischung konstant.

Die RCM-Experimente zeigen bereits bei niedrigeren Startdrücken einen  $\text{CO}_2$  Umsatz. Bedingt durch den isochoren Zustand am OT tritt auch nach längeren Zeiten eine Selbstzündung bei niedrigeren Startdrücken ein. Die



**Abbildung 6.2:** Vergleich von CO<sub>2</sub> Umsätzen mit bzw. ohne Entspannung (RCEM bzw. RCM) nach Erreichen des oberen Totpunkts abhängig vom Startdruck [10]. Für die RCEM Experimente tritt erst ab einem Startdruck von 1 bar eine Selbstzündung ein.

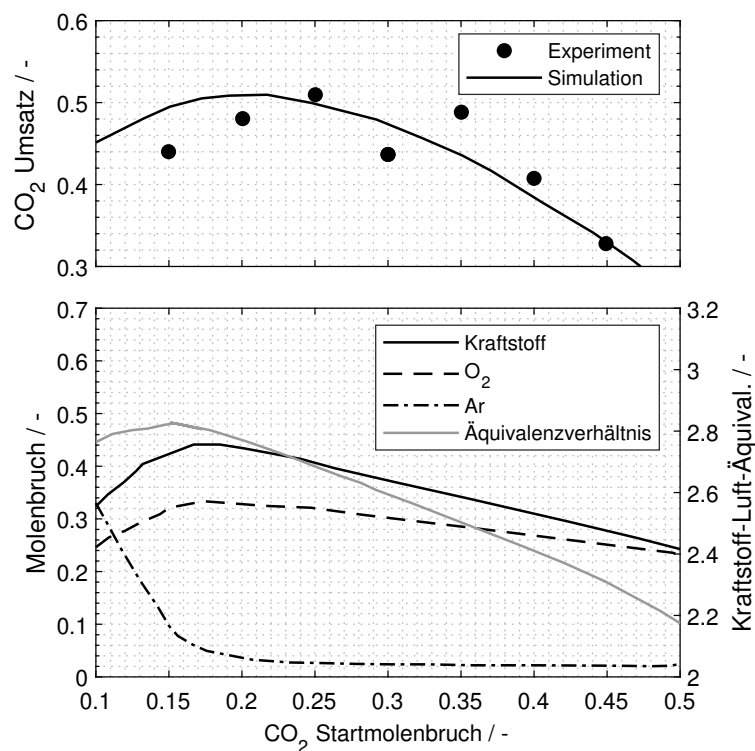
ZVZ nimmt mit zunehmendem Startdruck ab, ist die ZVZ hinreichend kurz, ist der CO<sub>2</sub> Umsatz nicht mehr von dem Startdruck abhängig.

Bei den RCEM-Experimenten tritt bei diesen niedrigen Startdrücken keine Selbstzündung ein und somit wird kein CO<sub>2</sub> umgewandelt. Mit zunehmendem Startdruck/kürzer werdenden ZVZ tritt eine Selbstzündung bereits um den OT ein und CO<sub>2</sub> reagiert. Bei den Messungen mit einem Startdruck von 1 bar tritt die Zündung während der Expansion ein, der CO<sub>2</sub> Umsatz ist verhältnismäßig gering. Mit zunehmendem Druck verschiebt sich die Zündung zunehmend in Richtung OT bzw. darüber hinaus in die Kompressionsphase. Mit zunehmendem Startdruck nähert sich der CO<sub>2</sub> Umsatz einem konstanten Wert  $C \approx 0,32$  an. Tritt die Selbstzündung hinreichend früh ein, nähert sich das Ergebnis des RCEM-Experiments dem des RCM-Experiments an (Startdrücke über 1,2 bar).

Ein Unterschied bzgl. des CO<sub>2</sub> Umsatzes der zwei Experimente ergibt sich somit nur für niedrige Drücke. Folglich bieten im Experiment eine Expansion während oder nach der Zündung, sowie ein früherer Zündzeitpunkt während der Kompression, keine wesentlichen Vorteile. Wenn eine Selbstzündung eintritt, sind die CO<sub>2</sub> Umsätze für die RCM- und RCEM-Experimente vergleichbar. Tritt eine Zündung erst während der Expansion ein, nimmt der CO<sub>2</sub> Umsatz wiederum ab. RCM-Daten können somit auch als Information für die Machbarkeit des Prozesses unter Motorbedingungen herangezogen werden.

### CO<sub>2</sub> Umwandlung von optimierten Gasmischungen

Die Optimierung der Gasmischungen erfolgt mit dem Ein-Zonenmodell/Motorenmodell (vgl. Kapitel 2.5.3) und einem numerischen Optimierer [10]. Die Optimierungen werden von Dr. Hendrik Gossler durchgeführt. Der CO<sub>2</sub> Startmolenbruch wird als Nebenbedingung in die Optimierung implementiert. Dies reduziert die Anzahl der Variablen um eins, mit dem weiteren Vorteil, die Abhängigkeit des CO<sub>2</sub> Umsatzes bezüglich des CO<sub>2</sub> Startmolenbruchs zu identifizieren. Im untersuchten Fall werden optimale Gasmischungen für CO<sub>2</sub> Startmolenbrüche im Bereich  $X_{\text{CO}_2,0} = 0,1$  bis 0,5 gefunden. Abb. 6.3 zeigt für definierte CO<sub>2</sub> Startmolenbrüche den CO<sub>2</sub> Umsatz (oben), sowie die Zusammensetzung der optimierten Gasmischungen (unten). Nach der



**Abbildung 6.3:** CO<sub>2</sub> Umsatz für optimierte Gasmischungen mit definiertem CO<sub>2</sub> Startmolenbrüchen [10]. Vergleich von Experiment und Simulation (oben) und die jeweiligen Gaszusammensetzungen der Startmischung (unten, schwarze Linien) sowie das sich daraus ergebende Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis (unten, graue Linie).

Auswahl eines CO<sub>2</sub> Startmolenbruchs können die anderen Spezies der Gasmischungen aus dem unteren Teil der Abb. 6.3 gelesen werden (Kraftstoff,

O<sub>2</sub>- und Ar-Startmolenbrüche: linke Y-Achse als schwarze Linien dargestellt). Der Kraftstoff-Molenbruch besteht aus einem CH<sub>4</sub>/DME Gemisch mit einem molaren Verhältnis von 90/10. Das sich ergebende Kraftstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis kann zusätzlich auf der rechten Y-Achse abgelesen werden (graue Linie). Sowohl die Experimente als auch Simulationen die in Abb. 6.3 gezeigt werden, sind Ergebnisse der optimierten Gasmischungen. Die maximale CO<sub>2</sub> Umwandlung  $C \approx 0,51$  wird im Experiment als auch bei der Simulation bei einem Startmolenbruch von  $X_{\text{CO}_2,0} = 0,2$  bis  $0,25$  erzielt. Für CO<sub>2</sub> Startmolenbrüche höher 50 mol-% wurde im Experiment keine Zündung und auch keine CO<sub>2</sub> Umsätze festgestellt. Sowohl qualitativ als auch quantitativ stimmen die CO<sub>2</sub> Umwandlungen des Experiments mit den Simulationsergebnissen gut überein.

Spätestens während der Zündung treten im Experiment starke Inhomogenitäten auf, die von den Simulationen mit einem Ein-Zonenmodell nicht abgebildet werden können. Trotz dieses Unterschieds zwischen Experiment und Simulation stimmen die Ergebnisse gut überein. Eine Erklärung hierfür ist, dass die CO<sub>2</sub> Umwandlung nach der Zündung nur wenig von Wärmeverlusten abhängig ist und das Ergebnis stark von der chemischen Kinetik bestimmt wird. Es wird festgestellt, dass Temperaturunterschiede von ca. 200 K eine geringe Auswirkung auf das Gesamtergebnis haben. Weitere wichtige Erkenntnisse sind, dass zum einen eine Zündung eintreten muss um die hohen Temperaturen zu erreichen, die für die Trockenreformierung wichtig sind, zum anderen, dass nach der Zündung genug CH<sub>4</sub> im Gemisch vorhanden sein muss um mit CO<sub>2</sub> zu reagieren.

### 6.1.5 Schlussfolgerung

Es wurde gezeigt, dass die Trockenreformierung mit CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> als Reaktanten zu CO und H<sub>2</sub> in einer Kolben-Zylinder-Einheit ähnlich einem Kolbenmotor durchgeführt werden kann. Bei geeigneter Wahl des Ausgangsgasgemischs, das bereits CO<sub>2</sub> enthält, kann etwa die Hälfte von diesem CO<sub>2</sub> umgewandelt werden. Dabei entsteht ein Synthesegas, das annähernd zu gleichen molaren Teilen aus CO und H<sub>2</sub> besteht. Für die Untersuchungen wurde ein numerisches Modell an das Experiment angepasst. Mit diesem numerischen Modell wurden optimale Ausgangsgasmischung ermittelt. Diese Gasmischungen wurden in einem Experiment ähnlich einem Kolbenmotor (RCM) untersucht, hierbei wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Simulationen und Experimenten festgestellt. Wichtige Voraussetzungen und Erkenntnisse zur CO<sub>2</sub> Umwandlung sind, dass

- das Gas eine ausreichend hohe Maximaltemperatur erreicht, um kinetische Barrieren zu überwinden und sich dem chemischen Gleichgewicht zu nähern,
- die Abkühlphase schnell genug ist, um den Zustand, der bei den hohen Temperaturen erreicht wurde, zu erhalten,
- die Wärmeverluste und die endotherme Reaktion ausreichend sind um die Temperatur zu reduzieren und die Rückreaktion ausreichend zu verlangsamen,
- eine Expansion keinen Einfluss auf die  $\text{CO}_2$  Umwandlung hat, solange die Selbstzündung kurz vor dem OT eintritt.

Die hohen Temperaturen konnten durch reine Kompression nicht erreicht werden. Eine parallele exotherme Reaktion ist für die experimentellen Bedingungen notwendig, um die Temperatur ausreichend zu erhöhen. In diesen Untersuchungen wurde diese exotherme Reaktion mit  $\text{CH}_4$ , DME und  $\text{O}_2$  realisiert. Trotz der dann stattfindenden Reaktion von  $\text{CH}_4/\text{DME}$  mit  $\text{O}_2$  wurde eine positive netto  $\text{CO}_2$  Umwandlung bis ca. 50 % ausgehend von der  $\text{CO}_2$  Startmasse festgestellt. Aufgrund der hohen Temperaturen (ca. 2400 K) nähert sich die Gaszusammensetzung schnell dem chemischen Gleichgewicht mit einem hohen Anteil an  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ . Berechnungen des chemischen Gleichgewichts zeigen, dass eine zu langsame Abkühlung eine Rückreaktion zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  zur Folge hat. Die Temperatur muss folglich hinreichend schnell sinken, um die Rückreaktionen zu quenchen. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die Temperaturreduktion durch Wärmeverluste und endothermen Reaktionen der Synthesegasproduktion ausreichend sind um diese Rückreaktionen zu verlangsamen. Die  $\text{CO}_2$  Umandlung bzw. Synthesegasproduktion wird durch eine Expansion, die zu einer schnelleren Temperaturreduktion führt, nicht weiter beeinflusst. Unter den typischen Motorenbedingungen ist der Zündzeitpunkt entscheidend um die nötigen hohen Temperaturen zu erreichen, eine Kompression ohne Zündung war für die untersuchten Bedingungen nicht ausreichend um die hohen Temperaturen zu erreichen.

## 6.2 Pyrolyse in einem Kolbenmotor

Im folgenden Kapitel wird der Kolbenmotor als chemischer Reaktor betrachtet. Hierbei ist das Ziel,  $\text{CH}_4$  durch thermische Zersetzung in andere Spezies zu wandeln. Die neu gebildeten Spezies haben gegenüber  $\text{CH}_4$  Vorteile wie z.B.



eine höhere Energiedichte, bzw. können diese bei Raumtemperatur unter hohem Druck flüssig sein. Die globale Reaktion ist endotherm, folglich muss dem gesamten Prozess Energie zugeführt werden.

### 6.2.1 Motivation

Bei Pyrolyse-Reaktionen handelt es sich um Reaktionen von Kohlenwasserstoffen ohne Oxidationsmittel. Eine Spezies wird hierbei unter hohen Temperaturen thermisch zersetzt und es bilden sich neue Spezies. Die Pyrolyse von  $\text{CH}_4$  wurde bereits theoretisch bzw. numerisch untersucht [205, 206] sowie experimentell in Strömungsreaktoren [207–210] oder in Stoßrohren [211]. Auch andere Spezies, wie z.B.  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  [212, 213] oder DME [173] wurden untersucht. Die Hauptprodukte der  $\text{CH}_4$  Pyrolyse sind  $\text{H}_2$  und kurze Kohlenwasserstoffe (z.B.  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$ ).  $\text{H}_2$  ist eine vielversprechende Spezies für die Energiespeicherung [214], und kann in das Erdgasnetz eingeleitet werden [4, 215].  $\text{H}_2$ /Erdgasmischungen werden auch für technische Anwendungen, z.B. Gasturbinen [110], untersucht.  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  sind wichtig für die chemische Industrie [216, 217]. Die entstehenden Spezies haben i.d.R. eine höhere Enthalpie als  $\text{CH}_4$ , weshalb das Verfahren nicht nur für die Speziesproduktion interessant ist, sondern auch zur Speicherung von Energie. Die thermische Zersetzung von  $\text{CH}_4$  vor dem Hintergrund der Energiespeicherung wurde in [211, 218] untersucht. Hierbei verwendet Atakan [218] mathematische Optimierungen um den Einfluss von Startbedingungen auf die gespeicherte Energie/Exergie zu untersuchen. Es wurden Bedingungen gefunden, bei denen die Exergie des Gases durch den Eintrag von Arbeit erhöht wurde. Eine kinetische Untersuchung zur  $\text{CH}_4$ - und  $\text{C}_2\text{H}_6$  Pyrolyse wurde von [9] durchgeführt. Hierbei stellt sich heraus, dass ca. 70 % der zugeführten Arbeit gespeichert werden kann.

Die Pyrolyse von kurzen Alkananen ohne Katalysator erfordert, insbesondere für  $\text{CH}_4$ , hohe Temperaturen, die z.B. mit einer schnellen Kompression erreicht werden können. Kolbenkompressoren wurden bezüglich Pyrolyse numerisch untersucht und vielversprechende Umsätze und Ausbeuten gefunden [9, 218]. Im Folgenden werden experimentelle Ergebnisse vorgestellt, die in dem Kolbenmotor ähnlichen Experiment (RCEM) durchgeführt werden. Die Zielprodukte dieses Prozesses sind einerseits die Produktion wertvoller Spezies und andererseits die Energiespeicherung; wobei der Fokus dieser Arbeit auf der Speziesproduktion liegt. Die untersuchten Parameter sind hierbei Druck, Temperatur, Verdünnung und die Anzahl an Kompression-Expansions-Zyklen.

Die thermische Zersetzung von  $\text{CH}_4$  in einem Kolbenmotor ist zum einen durch die Reaktionszeit und zum anderen den Temperaturen, bei denen die

Reaktionen stattfinden, begrenzt. Die maximalen Temperaturen sind durch mehrere Faktoren begrenzt (z.B. Rußproduktion, technische Limits). Bei niedrigeren Temperaturen wird weniger Ruß produziert, jedoch nimmt der  $\text{CH}_4$  Umsatz ab. Je niedriger die Temperatur ist, desto schneller wird, bedingt durch Wärmeverluste, eine Temperatur erreicht, bei der die Reaktionen zu langsam werden. Diese zwei gegensätzlichen Eigenschaften können mit einer mehrmaligen Kompression einer Ausgangsgasmischung umgangen werden. Hierzu wird eine Startmischung komprimiert und danach entspannt. Im nachfolgenden Takt wird die reagierte Gasmischung, entgegen der typischen Betriebsweise, erneut komprimiert und entspannt. Dieser Prozess hat hierbei das Ziel, die Verweilzeit des Gases in der Hochtemperaturumgebung zu verlängern.

### 6.2.2 Messung der $\text{CH}_4$ Pyrolyse

In diesem Kapitel wird die Pyrolyse bzw. thermische Zersetzung von  $\text{CH}_4$  untersucht. Dazu wird  $\text{CH}_4$  mit einatomigen Gasen (Ar und He) verdünnt, um möglichst hohe Kompressionstemperaturen zu erreichen. Die untersuchten Gasmischungen bestehen aus 1, 5 und 10 mol-%  $\text{CH}_4$ , mit jeweils 5 mol-% He als messbares Inertgas, sowie Ar. Hierbei stellt 1 mol-%  $\text{CH}_4$  eine Grenze dar, um Messfehler gering zu halten. Mit zunehmendem Anteil von  $\text{CH}_4$  nimmt jedoch auch die  $\text{CH}_4$  Umwandlung ab, 10 mol-%  $\text{CH}_4$  wurde hierbei als Grenze gefunden. Die hohe Verdünnung mit Ar hat hierbei den Vorteil, dass die Stoffmenge, die an chemischen Reaktionen teilnehmen kann, relativ gering ist und somit sich der Isentropenexponent nur geringfügig ändert.

Um die Kompressionstemperaturen weiter zu erhöhen, wird auch das Kompressionsverhältnis erhöht. Hierzu werden die Totvolumina reduziert, insbesondere die Wirbelfalle wird entfernt und Leitungen zu Ventilen reduziert bzw. entfernt. Mit diesen Umbauten ergibt sich ein Verdichtungsverhältnis bis zu  $\epsilon \approx 30$ .

Die Experimente wurden sowohl im RCM-Modus als auch im RCEM-Modus durchgeführt. Im RCEM-Modus wurde untersucht, wie sich eine mehrmalige Kompression eines Gases auf die  $\text{CH}_4$  Umwandlung auswirkt. Die untersuchten Bedingungen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

### 6.2.3 Ergebnisse

Die  $\text{CH}_4$  Prolyse wird im Folgenden bzgl. verschiedener Parameter untersucht, die einen Einfluss auf die  $\text{CH}_4$  Umwandlung haben können.

**Tabelle 6.1:** Untersuchte Bedingungen bzgl. der CH<sub>4</sub> Pyrolyse. Druck und Temperatur beziehen sich auf den Zustand nach der Kompression [117, 219].

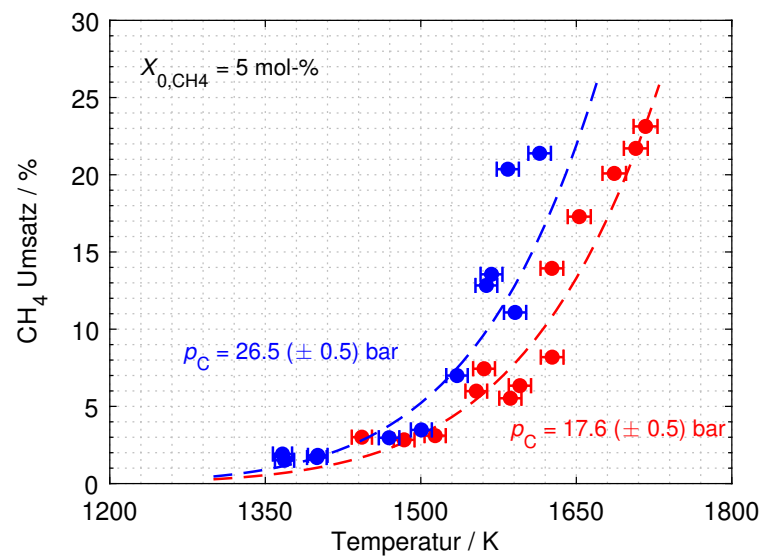
$X_{0,\text{CH}_4}$ / mol-%	Druck / bar	Temperatur / K	Kompressionen / -
1	13 – 26	1710(±64)	1
5	17 – 27	1366 – 1717	1
10	17 – 26	1482(±38)	1
5	25(±0, 2)	1849(±7)	5
5	28(±0, 5)	1702(±9)	5
5	29(±0, 8)	1642(±16)	10

### Kompressionstemperatur

Abbildung 6.4 zeigt den CH<sub>4</sub> Umsatz als Funktion der Kompressionstemperatur für jeweils einen Kompressionsdruck  $p_C = 18$  bzw.  $27$  bar. Die Experimente unterscheiden sich bei einem konstanten Kompressionsdruck lediglich durch eine variierte Starttemperatur. Die Temperaturen am OT mit  $T_C = 1360$  K bis  $1700$  K werden lediglich durch Kompression erreicht, eine exotherme Reaktion tritt nicht auf. Für beide Drücke sind jeweils Linien eingezeichnet, die den Trend wiedergeben. Ausgehend von allen Datensätzen der CH<sub>4</sub> Pyrolyse dieser Arbeit, wurden die Parameter  $A, n, m$  und  $E$  in der folgenden Gleichung gefittet:

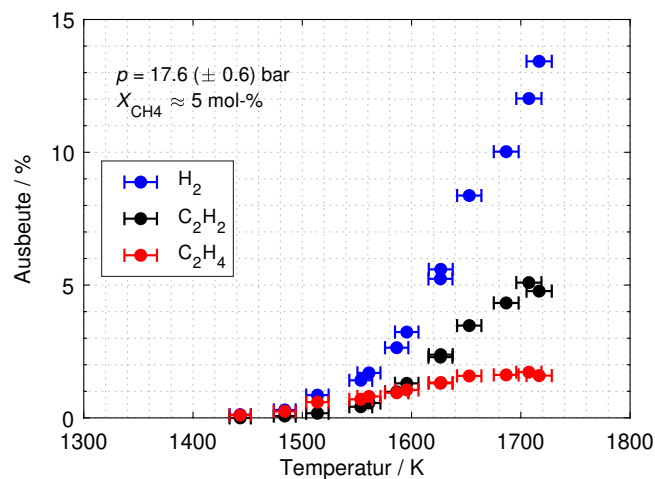
$$U = A \left( \frac{p_C}{10^6 \text{ Pa}} \right)^n \left( \frac{X_{0,\text{CH}_4}}{0,05} \right)^m \exp \left( \frac{E \cdot 1200 \text{ K}}{T_C} \right). \quad (6.2)$$

Der CH<sub>4</sub> Umsatz  $U$  ist vom Kompressionsdruck  $p_C$ , dem Startmolenbruch von CH<sub>4</sub>  $X_{0,\text{CH}_4}$  und der Kompressionstemperatur  $T_C$  abhängig. Diese drei Parameter werden jeweils auf die gleiche Größenordnung normiert. Für beide gezeigten Kompressionsdrücke wird für Temperaturen  $T_C > 1500$  K ein nennenswerter CH<sub>4</sub> Umsatz beobachtet, während niedrigere Temperaturen zu einem vernachlässigbaren geringen Umsatz führten. Höhere Kompressionstemperaturen führen zu einem höheren CH<sub>4</sub> Umsatz, der jeweils nicht-linear mit der Kompressionstemperatur zunimmt. Mit zunehmender Temperatur werden zwar die Wärmeverluste größer, jedoch wird auch die Verweilzeit bei einer hohen Temperatur verlängert. Die Reaktion kann vor dem Kompressionsende beginnen und je höher die Starttemperatur ist, desto früher beginnt die Reaktion während der Kompressionsphase. Der CH<sub>4</sub> Umsatz nimmt mit einer längeren Verweilzeit des Gases in der Hochtemperaturumgebung zu.



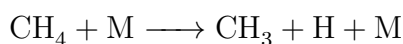
**Abbildung 6.4:**  $\text{CH}_4$  Umsatz in Abhängigkeit der Kompressionstemperatur für zwei Drücke [219]. Symbole: Experimente, Linien: Ergebnisse der gefitteten Funktion nach Gl. (6.2) mit  $A = 1,15 \cdot 10^5$ ;  $n = 1,22$ ;  $m = -0,365$ ;  $E = -19,74$ .

Der Temperatureinfluss bzgl. den Ausbeuten von  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  ist in Abb. 6.5 für das 5 mol-%  $\text{CH}_4$  Gemisch bei  $p_C \approx 17,6$  bar dargestellt. Die

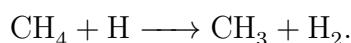


**Abbildung 6.5:** Einfluss der Temperatur auf den Ertrag der Zielspezies  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{H}_2$  [219]. Der Kompressionsdruck nach Kompressionsende wird konstant auf  $p \approx 17,6$  bar gehalten.

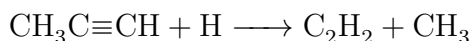
Ausbeute von  $\text{H}_2$  steigt mit zunehmenden Temperaturen schneller als die von  $\text{C}_2\text{H}_2$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4$ .  $\text{C}_2\text{H}_2$  zeigt auch ein Zunahme mit der Temperatur, allerdings ist der Effekt weniger stark ausgeprägt als bei  $\text{H}_2$ . Mit der Bildung eines  $\text{C}_2\text{H}_2$  Moleküls werden im idealen Fall drei  $\text{H}_2$  Moleküle gebildet ( $2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ ). Dieses Verhältnis wird im Experiment, abgesehen von zwei Werten bei niedrigen Temperaturen und sehr geringen Ausbeuten, in erster Näherung auch festgestellt (Faktor 2,3 - 3,4). Simulationen zeigen, dass  $\text{C}_2\text{H}_2$  mit zunehmender Temperatur ebenfalls reagiert, und mehr  $\text{H}_2$  und z.B.  $\text{C}_6\text{H}_6$  oder PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) gebildet werden [220, 221]. Die Ausbeute von  $\text{C}_2\text{H}_4$  nimmt zuerst mit steigender Temperatur zu, bei hohen Temperaturen ist jedoch eine Sättigung erreicht. Naiket al. [222] untersuchten die Pyrolyse von  $\text{C}_2\text{H}_6$  bei Drücken  $p = 340 - 1000$  bar und fand ein ähnliches Verhalten für die Ausbeute von  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Happel und Kramer [208] untersuchten die thermische Zersetzung von  $\text{CH}_4$  und fanden eine maximale Ausbeute an  $\text{C}_2\text{H}_4$  zwischen  $T = 1250 - 1300$  K. Wird die Temperatur weiter erhöht, zersetzt sich  $\text{C}_2\text{H}_4$  nach der Reaktion  $\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$  [223]. Mit dem AramcoMech 3.0 [28] wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, um die Reaktionen zu identifizieren, die die Ausbeuten der jeweiligen Spezies am stärksten beeinflussen. Das Modell besteht aus einem homogenen, isochoren und adiabaten Reaktor. Die Startbedingungen orientieren sich an einem Zustand nach der Kompression (10 bar, 1600 K, Endzeit 20 ms). Im Experiment sind nach ca. 40 bis 50 ms keine zeitlichen Änderungen bzgl. der Ausbeute mehr messbar. Bzgl. der Bildung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  sind die Parameter der Reaktion



für alle drei Zielspezies wichtig. Die Bildung von  $\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  ist zusätzlich sensitiv bzgl. der Parameter der Reaktion



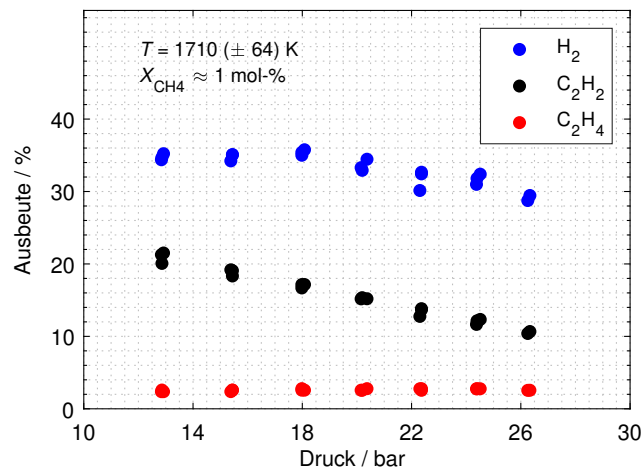
Für die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_2$  ist die Reaktion von Propin ( $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ )



sowie die Reaktion von  $\text{C}_2\text{H}_4$  zu  $\text{H}_2\text{CC}$  und  $\text{H}_2$  wichtig.

### Kompressionsdruck

Während der  $\text{CH}_4$  Umsatz nur eine schwache Druckabhängigkeit zeigt, weisen die Ausbeuten der Zielspezies eine größere Druckabhängigkeit auf, wie in



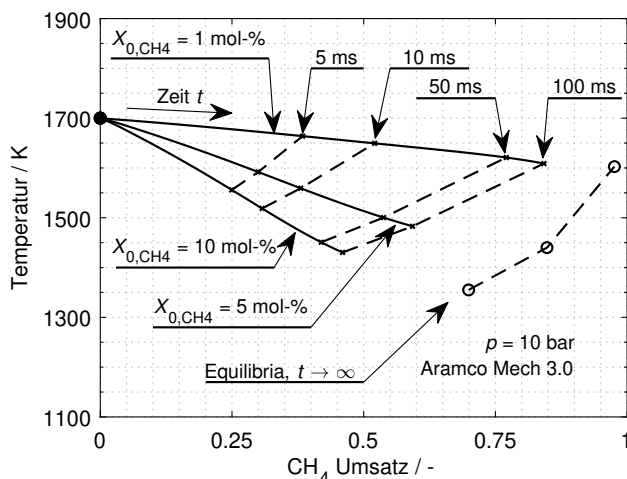
**Abbildung 6.6:** Einfluss des Drucks auf die Produktion der Zielspezies C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> für eine 1 mol-% CH<sub>4</sub> Mischung [219]. Die Verdichtungstemperatur nach Ende der Verdichtung beträgt  $T \approx 1710$  K.

Abb. 6.6 für die 1 mol-% CH<sub>4</sub> Mischung zu sehen ist. Die Ausbeuten aller drei Zielspezies (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>) zeigen eine Druckabhängigkeit, wobei die relative Änderung für C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> am größten ist. H<sub>2</sub> zeigt ebenfalls eine ähnlich starke Druckabhängigkeit, mit zunehmendem Druck nimmt die Ausbeute ab. Die Ausbeute von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ist wenig vom Druck abhängig, wobei diese mit zunehmendem Druck leicht zunimmt. Ein erhöhter Druck verschiebt das chemische Gleichgewicht der Reaktion  $C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$  auf die linke Seite und verringert daher die Ausbeute von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. Insgesamt nimmt daher die Ausbeute von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> mit zunehmendem Druck ab. Dies wird auch für die anderen Gasmischungen mit 5 bzw. 10 mol-% CH<sub>4</sub> beobachtet, wobei die Druckabhängigkeit und die Ausbeute bei der Mischung mit 1 mol-% CH<sub>4</sub> am ausgeprägtesten bzw. höchsten sind. Die maximalen Ausbeuten mit der 1 mol-% CH<sub>4</sub> Mischung betragen 35 % H<sub>2</sub>, 22 % C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und 3 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

### Verdünnung

Neben einer Druck- und Temperaturabhängigkeit wird auch ein Einfluss des CH<sub>4</sub>/Inertgas-Verhältnisses bei ansonsten konstanten Parametern festgestellt. Diese Abhängigkeit wird im folgenden numerisch untersucht. Hierzu werden Simulationen mit einem homogenen, adiabaten und isochoren Reaktor durchgeführt. Die Simulationen unterscheiden sich lediglich durch das Verhältnis CH<sub>4</sub>/Ar, mit je 1, 5 bzw. 10 mol-% CH<sub>4</sub>. Der Startdruck (10 bar) und die Starttemperatur (1700 K) sind für alle Simulationen konstant. In Abb. 6.7 sind

die Ergebnisse von den drei Simulationen dargestellt (Volllinien). Zeitpunkte sind exemplarisch für die  $X_{0,\text{CH}_4} = 1 \text{ mol-}\%$  Gasmischung eingezeichnet. Fünf Zeiten sind als Isochrone eingezeichnet (Strichlinien), wovon eine Stichlinie die chemischen Gleichgewichte ( $t \rightarrow \infty$ ) darstellt. Bei allen drei Simulationen nimmt der  $\text{CH}_4$  Umsatz mit der Zeit zu.



**Abbildung 6.7:** Simulationen mit einem homogenen Reaktor Modell für einen Anfangszustand von  $p = 10 \text{ bar}$ ;  $T = 1700 \text{ K}$  berechnet mit dem Reaktionsmechanismus AramcoMech 3.0 [28]. Dargestellt sind drei verschiedene Verdünnungen, mit 1, 5 und 10 mol-%  $\text{CH}_4$  in Ar. —: Temperaturabfall während des Umwandlungsprozesses von  $\text{CH}_4$ ; - - -: konstante Zeiten (Isochronen); ■: Startzustand; ○: chemische Gleichgewichte.

Die Reaktion von  $\text{CH}_4$  ist eine endotherme Reaktion, und der Umwandlungsprozess senkt die Temperatur der Mischung. Die Gasmischung mit der höchsten Verdünnung hat die niedrigste Temperaturreduktion in Folge von chemischen Reaktionen. Die  $\text{CH}_4$  Umwandlung erfordert eine bestimmte Energie pro Masse  $\text{CH}_4$ , die im heißen Gasmischung zwischengespeichert wird. Diese Energie ist für alle drei Fälle in der gleichen Größenordnung; der Anteil an  $\text{CH}_4$  ändert sich jedoch um eine Größenordnung. Im Vergleich zum 1/99  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Gemisch müssen für das 10/90  $\text{CH}_4/\text{Ar}$ -Gemisch etwa zehnmals mehr  $\text{CH}_4$  Moleküle reagieren, um den gleichen  $\text{CH}_4$  Umsatz zu erreichen. Je stärker die Gasmischung verdünnt wird, desto höher ist die zeitlich gemittelte Temperatur (Isochronen als Strichlinie). Die höhere gemittelte Temperatur führt zu einem schnelleren und höheren  $\text{CH}_4$  Umsatz. Zum einen ist mit einer hohen Verdünnung das Verhältnis von Energie/ $\text{CH}_4$  Moleküle höher, zum anderen ist der  $\text{CH}_4$  Partialdruck niedriger. Folglich führt, bei einem konstan-

ten Kompressionsdruck und einer konstanten Kompressionstemperatur, eine höhere Verdünnung zu einem höheren  $\text{CH}_4$  Umsatz.

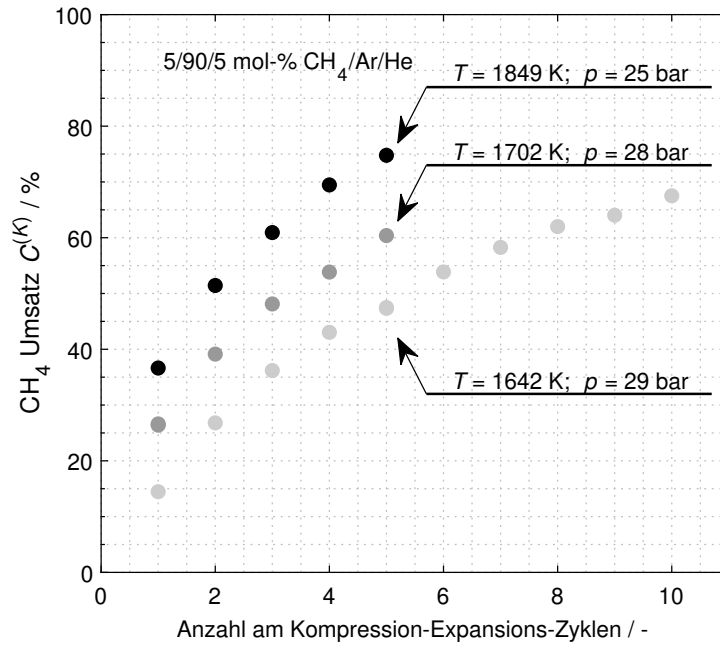
### Anzahl der Kompression-Expansion-Zyklen

In den vorigen Abschnitten wurde gezeigt, dass der  $\text{CH}_4$  Umsatz von der Temperatur abhängig ist, diese jedoch nach einer Kompression durch endotherme Reaktionen und Wärmeverluste abnimmt. Wird eine Gasmischung mehrmals komprimiert und expandiert, erhöht sich die Verweilzeit in der Hochtemperaturumgebung. Diese höhere Verweilzeit kann zu einem höheren  $\text{CH}_4$  Umsatz führen. Die Abhängigkeit des  $\text{CH}_4$  Umsatzes  $C^{(K)}$  von den Kompression-Expansion-Zyklen (Zyklenzahl)  $K$  wird mit

$$C^{(K)} = 1 - \frac{n_{\text{CH}_4,1}^{(K)}}{n_{\text{CH}_4,0}^{(1)}} \quad (6.3)$$

definiert, mit  $n_{\text{CH}_4,1}^{(K)}$  als verbleibende  $\text{CH}_4$  Stoffmenge nach  $K$  Zyklen und  $n_{\text{CH}_4,0}^{(1)}$  als  $\text{CH}_4$  Stoffmenge vor dem ersten Zyklus. Abbildung 6.8 zeigt den  $\text{CH}_4$  Umsatz über der Anzahl an Zyklen für die RCEM-Experimente. Für alle untersuchten Bedingungen steigt der  $\text{CH}_4$  Umsatz mit jedem weiteren Kompressions-Expansions-Zyklus, zudem ist bei einer erhöhten Kompressionstemperatur der  $\text{CH}_4$  Umsatz bei der gleichen Anzahl an Zyklen  $K$  höher. Mit den ersten Zyklen lässt sich der  $\text{CH}_4$  Umsatz bedeutend erhöhen. Der Anstieg des  $\text{CH}_4$  Umsatzes ist nichtlinear und der partielle  $\text{CH}_4$  Umsatz (Umsatz von Zyklus  $k$  zu Zyklus  $k + 1$ ) nimmt zusätzlich mit zunehmender Zyklenzahl stetig ab. Im Vergleich zu einer einfachen Kompression lassen sich nach wenigen Zyklen hohe  $\text{CH}_4$  Umsätze erreichen. Eine Temperaturerhöhung erhöht ebenfalls den  $\text{CH}_4$  Umsatz, hierbei zeigen die Messreihe mit der höchsten Temperatur jedoch die Grenze der Kompressionstemperatur, die im verwendeten Experiment praktisch nicht wesentlich gesteigert werden kann. Auch Simulationen, die ein Modell verwenden, das diesen RCEM-Bedingungen angepasst wird zeigt, dass selbst mit 800 K Starttemperatur nicht diese hohen  $\text{CH}_4$  Umsätze erreicht werden die nach wenigen Zyklen erreicht werden [117]. Somit ermöglicht die mehrmalige Kompression einen  $\text{CH}_4$  Umsatz, der mit einer einmaligen Kompression nicht erreichbar wäre. Die hohen Temperaturen führen jedoch auch zu einer bedeutend höheren Rußproduktion, die im Experiment lediglich über einen visuellen Abgleich der Kolbenoberfläche festgestellt werden konnte.



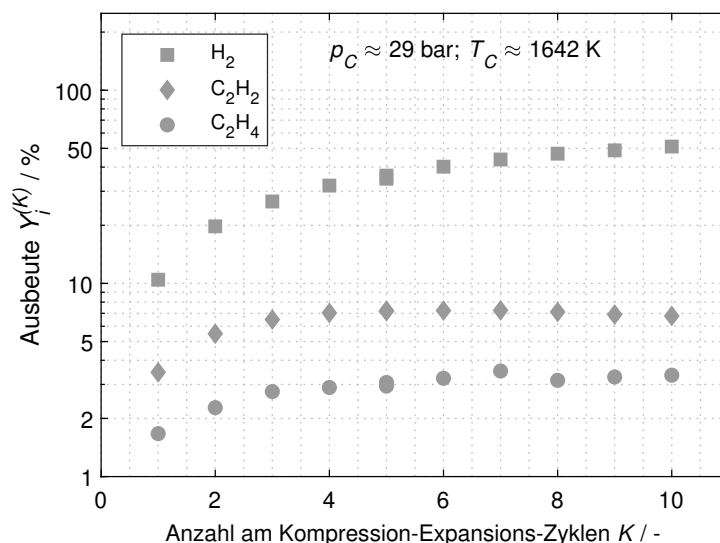


**Abbildung 6.8:** CH<sub>4</sub> Umsatz in Abhängigkeit der Anzahl an Kompression-Expansion-Zyklen für verschiedene Temperaturen und Drücke. Daten der Messreihe mit  $T = 1642$  K sind von [117].

Die Ausbeute  $Y_i^{(K)}$  ist ebenfalls von der Zyklenzahl  $K$  abhängig,

$$Y_i^{(K)} = \frac{n_{i,1}^{(K)}}{\max(n_i)} = \frac{n_{i,1}^{(K)}}{\nu_j n_{\text{CH}_4,0}^{(1)}}, \quad (6.4)$$

mit der CH<sub>4</sub> Stoffmenge  $n_{\text{CH}_4,0}^{(1)}$  vor der ersten Kompression, dem stöchiometrischen Faktor  $\nu_i$  und der gebildeten Stoffmenge einer Spezies  $i$  nach  $K$  Zyklen  $n_{i,1}^{(K)}$ . Die H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Ausbeuten in Abhängigkeit der Zyklenzahl sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Wie bereits bei dem CH<sub>4</sub> Umsatz lassen sich auch die Ausbeuten im Vergleich zu einer einfachen Kompression mit mehrmaligen Zyklen bedeutend steigern. Die H<sub>2</sub> Ausbeute nimmt mit der Zyklenzahl stark zu. In Abb. 6.5 wurde bei zunehmender H<sub>2</sub> Ausbeute auch eine zunehmende C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Ausbeute festgestellt, wobei das H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Verhältnis annähernd konstant blieb. Mit zunehmender Zyklenzahl nimmt das H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Verhältnis stark zu (Abb. 6.9). Eine mögliche Erklärung für den stetigen H<sub>2</sub> anstieg, bei gleichzeitig stagnierenden C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Ausbeute, ist die Bildung weiterer Spezies, die vom GC nicht erfasst werden. Simulationen



**Abbildung 6.9:** Ausbeute für  $H_2$ ,  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  nach jeweils  $K$  Zyklen ( $p_C \approx 29$  bar;  $T_C \approx 1642$  K) [117].

mit unterschiedlichen Reaktionsmechanismen zeigen die Bildung von Benzol ( $C_6H_6$ ) und Rußvorläufern [117].

#### 6.2.4 Schlussfolgerung

Im vorliegenden Kapitel wurde die  $CH_4$  Pyrolyse in einem Experiment ähnlich einem Kolbenmotor untersucht. Hierbei wird die Temperatur durch eine Kompression erhöht. Die Kompressionstemperaturen erreichen Werte, bei denen  $CH_4$  thermisch zersetzt wird. Als Einflussgrößen wird hierbei der Kompressionsdruck, die Kompressionstemperatur und die Verdünnung mit Ar untersucht. Zusätzlich wird der Einfluss mehrmaliger Kompression eines Gases untersucht.

Im verwendeten Experiment beginnt die thermische Zersetzung von  $CH_4$  bei ca. 1400 K. Mit steigender Temperatur nehmen die Ausbeuten der Zielspezies  $H_2$ ,  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  zu (sortiert nach Ausbeute). Der  $CH_4$  Umsatz ist wenig druckabhängig, die Zielspezies-Verteilung kann jedoch über den Kompressionsdruck gesteuert werden,  $C_2H_2$  und  $H_2$  werden vermehrt bei niedrigen Drücken gebildet. Mit einer höheren Verdünnung kann trotz konstanter Kompressionstemperatur ein höherer  $CH_4$  Umsatz erreicht werden. Bei einer einzelnen Kompression sind die Wärmeverluste ein limitierender Faktor der  $CH_4$  Pyrolyse, der jedoch mit weiteren Kompression-Expansion-Zyklen

umgangen werden kann. Dem System wird durch eine weitere Kompression erneut Energie zugeführt und ein Teil des noch nicht umgewandelten  $\text{CH}_4$  wird umgewandelt. Mit mehrmaligen Kompressionen eines Gases wird der Umsatz um Faktor 3-4 gegenüber einer einfachen Kompression gesteigert.

Das Verhältnis von  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$  ist bei einer Kompression und veränderten Parametern annähernd konstant. Mit zunehmenden Kompressionen wird dieses Verhältnis jedoch höher, die  $\text{H}_2$  Ausbeute wird weiter gesteigert,  $\text{C}_2\text{H}_2$  und auch  $\text{C}_2\text{H}_4$  erreichen eine scheinbare Sättigung. Simulationsergebnisse zeigen, dass bei höheren Temperaturen auch vermehrt  $\text{C}_6\text{H}_6$  und PAHs gebildet werden.

# 7 Zusammenfassung und Ausblick

Seit der Erfindung bzw. technischen Nutzung der Kolben-Zylinder-Einheit ist deren Verwendung, als auch die darin gewandelten Stoffe, in einem stetigen Wandel. Die aktuelle Forschung untersucht neue Kraftstoffe für bestehende Otto- und Dieselp Prozesse (Funkenzündung und Selbstzündung), aber auch neue Verwendungen der Kolben-Zylinder-Einheit werden untersucht; z.B. die Verwendung als einfacher und flexibler chemischer Reaktor.

In dieser Arbeit werden unter andere, alternative Kraftstoffe untersucht. Hierzu werden diese Kraftstoffe mit Sauerstoff und Inertgasen gemischt und anschließend die Zündverzugszeit (ZVZ) in einer Rapid Compression Machine (RCM, schnelle Kompressionsmaschine) gemessen. Bei diesen Messungen wird die Gasmischung in ca. 20 - 30 ms in einer Kolben-Zylinder-Einheit komprimiert. Durch die Kompression steigt der Druck und die Temperatur des Gasmischs, die chemischen Reaktionen können durch den Temperaturanstieg hinreichend schnell ablaufen und es kann zu einer Zündung kommen. Die Zündung tritt nach einer ZVZ ein, die zeitliche Differenz zwischen dem Erreichen des komprimierten Zustandes und der Zündung. Zusätzlich werden Messungen ohne Oxidationsmittel durchgeführt, in der vorliegenden Arbeit wird Sauerstoff mit Stickstoff ersetzt. Mit diesen Messungen werden weitere Informationen über das Experiment gewonnen, die dieses charakterisieren. Diese Informationen fließen anschließend in ein Simulationsmodell (in der Literatur isentroper oder adiabater Kern Modell genannt) ein, das hierdurch das Experiment zur Messung von ZVZ sehr gut wiedergeben kann. Dieses Simulationsmodell kann mit einem Modell, das die chemische Reaktion (Reaktionsmechanismus) beschreibt, kombiniert werden. Hierdurch ist das verwendete Modell in der Lage, die Zustände des Experiments (vor allem Kompression und Zündung) wiederzugeben. Es werden numerisch für die gleichen Anfangsbedingungen (Druck, Temperatur, Gasmischung) ZVZ bestimmt, die so einen Aufschluss über die Qualität des verwendeten Reaktionsmechanismus bzgl. der Zündung geben kann. In dieser Arbeit wurden alternative Kraftstoffe bzgl. ihren Zündeigenschaften untersucht. Diese Kraftstoffe sind Ethanol, Erdgas-Surrogate sowie Polyoxymethyldimethylether. Die Gasmische werden i.d.R. unter stöchiometrischen und brennstoffreichen Bedingungen untersucht. Mit den gewonnenen Daten können die bestehen-

den Reaktionsmechanismen validiert werden, sie helfen jedoch auch neue Reaktionsmechanismen zu entwickeln.

Neben den genannten alternativen Kraftstoffen werden auch s.g. Reaktionsbeschleuniger untersucht. Hierunter werden Spezies verstanden, die im Bezug zu einer anderen (Basis-)Spezies, eine höhere Reaktivität aufweisen und so z.B. eine kürzere ZVZ haben. Eine Gasmischung bestehend aus der Basis-Spezies und dem Reaktionsbeschleuniger hat i.d.R. ebenfalls eine kürzere ZVZ als die Basis-Spezies alleine. Die untersuchten Reaktionsbeschleuniger sind Diethylether und Ozon. Für die Messungen mit Ozon wurde das Experiment erweitert, um dieses direkt vor der Messung herzustellen bzw. dessen Menge zu bestimmen. Die untersuchten Bedingungen sind für den genannten Polygenerations-Prozess interessant, so wurden vor allem brennstoffreiche Gemische, bestehend aus Methan und Reaktionsbeschleuniger, gemessen und anschließend mit numerischen Simulationen verglichen.

In einem weiteren Ergebnis-Kapitel werden ausgewählte Beispiele der Polywandlung vorgestellt. Das Ziel der Polywandlung ist eine flexible Nutzung des Hubkolbenmotors. Ist z.B. elektrische Energie im Überschuss vorhanden, kann diese im Polygenerationsprozess in chemischer Energie gespeichert werden. Der Hubkolbenmotor dient in diesem Szenario als chemischer Reaktor. In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Prozesse der Polywandlung betrachtet.

Bei dem ersten Szenario wird Kohlenstoffdioxid mit Methan zu Synthesegas (Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Mischung) gewandelt. Zu einer Startmischung, die aus Methan, Sauerstoff, Dimethylether als Reaktionsbeschleuniger und Inertgasen besteht, wird Kohlenstoffdioxid hinzugegeben. Das Ziel ist, nach der chemischen Reaktion weniger Kohlenstoffdioxid im Abgas zu haben, als in der Startmischung vorhanden war. Simulationen unterstützen die Untersuchung indem optimale Gasmischungen gefunden werden, wobei die optimierte und maximierte Zielgröße die Kohlenstoffdioxid-Umwandlung ist. In RCM und Rapid Compression-Expansion Machine (RCEM, Schnelle Kompression-Expansion-Maschine) Experimente wurde dieses Kohlenstoffdioxid Umwandlung untersucht und realisiert. Neben der Abhängigkeit der Kohlenstoffdioxid Umwandlung bzgl. der Gasmischung wurde auch der Einfluss einer Expansion bzw. der schnellen Temperaturreduktion und deren Zeitpunkt untersucht.

Das zweite Szenario untersucht die thermische Zersetzung (Pyrolyse) von Methan zu Wasserstoff und kurzen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Dieser Prozess ist rein endotherm; neben einer Produktion von wertvollen Spezies wird auch Energie gespeichert. Die thermische Zersetzung wird bei hohen Kompressionstemperaturen festgestellt; diese hohen Temperaturen werden wiederum nur durch Kompression erreicht. Das Experiment wurde weiterentwickelt um diese hohen Kompressionstemperaturen zu erreichen, voranging

wurde das Verdichtungsverhältnis erhöht. Die Startmischung besteht aus Methan und inerten, einatomigen Gasen, es wird kein Oxidationsmittel hinzugemischt. Methan wird mit einatomigen Gasen verdünnt, um hohen Kompressionstemperaturen zu erreichen. Verschiedene Parameter und deren Einfluss auf die Umwandlung von Methan werden untersucht. Als limitierender Faktor der Methan-Pyrolyse in einer Kolben-Zylinder-Einheit werden auch Wärmeverluste identifiziert. In einer weiteren Untersuchung konnte diese Limitierung durch mehrmalige Kompression-Expansion eines Ausgangsgases umgangen werden.

In dieser Arbeit wurde der Polygenerationsprozess in verschiedenen Machbarkeitsstudien untersucht. Hierbei wurde beispielsweise die Methan Pyrolyse bzgl. verschiedener Größen analysiert. Die resultierenden Ergebnisse sind vielversprechend und motivieren zu weiteren Optimierungen und Untersuchungen, so könnten in einem nächsten Schritt die untersuchten Prozesse weiter optimiert werden. Als Zielgrößen eignen sich beispielsweise die Ausbeuten bestimmter Spezies oder auch die Umsätze der eingesetzten Spezies (Reaktanten). Außerdem kann eine gesamte Bilanzierung des Systems Auskünfte über die Zukunftsfähigkeit des Prozesses geben.

# Literatur

- [1] Carl Bosch. Assignor to Badische Anilin- & Soda Fabrik. *Process of producing ammonia*. United States Patent Office. US 990,191. United States Patent Office. 1908-03-02.
- [2] Gerhard Ertl. *Reactions at surfaces: From atoms to complexity (nobel lecture)*. *Angewandte Chemie - International Edition* 47(19) (2008) S. 3524–3535.
- [3] Richtlinien 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rate vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG (Amtsblatt Nr. L 140), 5.6.2009, S. 16–62, Dokument 32009L0028.
- [4] Jörg Adolf, Christopher H. Balzer, Jürgen Louis, Manfred Fishedick, Karin Arnold, Andreas Patowski, Dietmar Schüwer. *Energy of the Future? Sustainable Mobility through Fuel Cells and H<sub>2</sub>* (2017) Shell Deutschland Oil GmbH, Hamburg, Germany.
- [5] L von Szeszich. *Herstellung von Synthesegas im Otto-Motor bei gleichzeitiger Arbeitsgewinnung*. *Chemie Ingenieur Technik* 3 (1956) S. 190–195.
- [6] Marc Werler. *Untersuchungen der Niedertemperaturoxidation von Kohlenwasserstoffen in einer schnellen Kompressions-Expansions-Maschine*. (2016) Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dissertation, Karlsruhe, Germany.
- [7] Dennis Kaczmarek, Burak Atakan, Tina Kasper. *Plug-Flow Reactor Study of the Partial Oxidation of Methane and Natural Gas at Ultra-Rich Conditions*. *Combustion Science and Technology* 191(9) (2019) S. 1571–1584.
- [8] Burak Atakan, Sebastian A. Kaiser, Jürgen Herzler, Sylvia Porras, Kai Banke, Olaf Deutschmann, Tina Kasper, Mustapha Fikri, Robert Schießl, Dominik Schröder, Charlotte Rudolph, Dennis Kaczmarek, Hendrik Gossler, Simon Drost, Viatcheslav Bykov, Ulrich Maas, Christof Schulz. *Flexible energy conversion and storage via high-temperature*

- 
- gas-phase reactions: The piston engine as a polygeneration reactor.* Renewable and Sustainable Energy Reviews 133 (2020) Nr. 110264 S.1–23.
- [9] Charlotte Rudolph, Burak Atakan. *Pyrolysis of Methane and Ethane in a Compression–Expansion Process as a New Concept for Chemical Energy Storage: A Kinetic and Exergetic Investigation.* Energy Technology 9(3), 2000948 (2021) S. 1–16.
- [10] H. Gossler, S. Drost, S. Porras, R. Schießl, U. Maas, O. Deutschmann. *The internal combustion engine as a CO<sub>2</sub> reformer.* Combustion and Flame 207 (2019) S. 186–195.
- [11] Simon Drost, Wenwen Xie, Robert Schiel, Ulrich Maas. *CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Conversion to synthesis gas (CO/H<sub>2</sub>) in an internal combustion engine.* Proceedings of the Combustion Institute 39 (accepted) (2022), Vancouver, Canada, S. 1–9.
- [12] R. Hegner, M. Werler, R. Schießl, U. Maas, B. Atakan. *Fuel-Rich HCCI Engines as Chemical Reactors for Polygeneration: A Modeling and Experimental Study on Product Species and Thermodynamics.* Energy & Fuels 31(12) (2017) S. 14079–14088.
- [13] K. Banke, R. Hegner, D. Schröder, C. Schulz, B. Atakan, S. A. Kaiser. *Power and syngas production from partial oxidation of fuel-rich methane/DME mixtures in an HCCI engine.* Fuel 243 (2018) (2019) S. 97–103.
- [14] Anchu Ashok, Mary Anna Katebah, Patrick Linke, Dharmesh Kumar, Dhruv Arora, Kai Fischer, Timothy Jacobs, Ma’Moun Al-Rawashdeh. *Review of piston reactors for the production of chemicals.* Reviews in Chemical Engineering 0000101515 (2021) S. 1–30.
- [15] L. J. Spadaccini, M. B. Colket. *Ignition delay characteristics of methane fuels.* Progress in Energy and Combustion Science 20(5) (1994) S. 431–460.
- [16] A. Molino, F. Nanna, Y. Ding, B. Bikson, G. Braccio. *Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste.* Fuel 103 (2013) S. 1003–1009.
- [17] M. A. Mac Kinnon, J. Brouwer, S. Samuelsen. *The role of natural gas and its infrastructure in mitigating greenhouse gas emissions, improving regional air quality, and renewable resource integration.* Progress in Energy and Combustion Science 64 (2018) S. 62–92.



- 
- [18] Jürgen Warnatz, Ulrich Maas, Robert W Dibble. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation* (2006) Springer, Berlin, Germany; Heidelberg, Germany.
- [19] Ulrich Maas. *Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*. (1988) Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertation, Heidelberg, Germany.
- [20] Christina Straßacker. *Reaktions-Diffusions- Mannigfaltigkeiten für Verbrennungsprozesse in Wandnähe*. (2020) Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dissertation, Karlsruhe, Germany.
- [21] S. S. Goldsborough, S. Hochgreb, G. Vanhove, M. S. Wooldridge, H. J. Curran, C. J. Sung. *Advances in rapid compression machine studies of low- and intermediate-temperature autoignition phenomena*. Progress in Energy and Combustion Science 63 (2017) S. 1–78.
- [22] Rishav Choudhary, Julian J. Girard, Yuzhe Peng, Jiankun Shao, David F. Davidson, Ronald K. Hanson. *Measurement of the reaction rate of  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ , for  $M = Ar, N_2, CO_2$  at high temperature with a sensitive OH absorption diagnostic*. Combustion and Flame 203 (2019) S. 265–278.
- [23] F A Lindemann, Svante Arrhenius, Irving Langmuir, N R Dhar, J Perrin, W C McC. Lewis. *Discussion on “the radiation theory of chemical action”*. Transactions of the Faraday Society 17 (1922) S. 598–606.
- [24] R. G. Gilbert, K. Luther, J. Troe. *Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 87(2) (1983) S. 169–177.
- [25] Xiaolong Gou, James A. Miller, Wenting Sun, Yiguang Ju. *Implementation of PLOG function in Chemkin II and III*. (2011) Mechanical & Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton, NJ, USA, S. 1–3, Technischer Bericht, (Aufruf: 2022-04-03).
- [26] Judit Zádor, Stephen J. Klippenstein, James A. Miller. *Pressure-dependent OH yields in alkene + HO<sub>2</sub> reactions: A theoretical study*. Journal of Physical Chemistry A 115(36) (2011) S. 10218–10225.

- 
- [27] Hao Zhao, Xueliang Yang, Yiguang Ju. *Kinetic studies of ozone assisted low temperature oxidation of dimethyl ether in a flow reactor using molecular-beam mass spectrometry*. *Combustion and Flame* 173 (2016) S. 187–194.
- [28] C. Wen Zhou, Y. Li, U. Burke, C. Banyon, K. P. Somers, S. Ding, S. Khan, J. W. Hargis, T. Sikes, O. Mathieu, E. L. Petersen, M. AlAbbad, A. Farooq, Y. Pan, Y. Zhang, Z. Huang, J. Lopez, Z. Loparo, S. S. Vasu, H. J. Curran. *An experimental and chemical kinetic modeling study of 1,3-butadiene combustion: Ignition delay time and laminar flame speed measurements*. *Combustion and Flame* 197 (2018) S. 423–438.
- [29] Wenwen Xie, Simon Drost, Robert Schießl, Ulrich Maas. *Effects of Ozone Addition on the Kinetics and Efficiencies of Methane Conversion at Fuel-Rich Conditions*. *Applications in Energy and Combustion Science* (submitted) (2022) S. 1–8.
- [30] Alexander Burcat. *Thermochemical Data for Combustion Calculations*. In: W. C. Jr. Gardiner. *Combustion Chemistry*. (1984) Springer, New York, USA.
- [31] Bonnie J. McBride, Sanford Gordon, Martin A. Reno. *Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species*. NASA Technical Memorandum 4513, Document ID 19940013151, (1993) National Aeronautics and Space Administration, Cleveland, Ohio, S. 94, Technischer Bericht, (Aufruf: 2022-02-21).
- [32] Dirk Wagner. *Untersuchung der Oxidation von Propan bei Temperaturen von 700 bis 1200 Kelvin*. (2005) Universität Karlsruhe, Dissertation, Karlsruhe, Germany.
- [33] Chih-jen Sung, Henry J Curran. *Using rapid compression machines for chemical kinetics studies*. *Progress in Energy and Combustion Science* 44 (2014) S. 1–18.
- [34] M. Werler, L.R. Cancino, R. Schiessl, U. Maas, C. Schulz, M. Fikria. *Ignition delay times of diethyl ether measured in a high-pressure shock tube and a rapid compression machine*. *Proceedings of the Combustion Institute* 35(1) (2015), San Francisco, CA, USA, S. 259–266.
- [35] S. Drost, R. Schießl, M. Werler, J. Sommerer, U. Maas. *Ignition delay times of polyoxymethylene dimethyl ether fuels (OME2 and OME3) and air: Measurements in a rapid compression machine*. *Fuel* 258, 116070 (2019) S. 1–6.

- [36] M Werler, R Schießl, U Maas. *A Rapid Compression-Expansion Machine : The experimental setup and first results with DME-air mixtures*. 7th European Combustion Meeting (ECM). P1-71 (2015), Budapest, Hungary, S. 1-6.
- [37] S. Porras, D. Kaczmarek, J. Herzler, S. Drost, M. Werler, T. Kasper, M. Fikri, R. Schießl, B. Atakan, C. Schulz, U. Maas. *An experimental and modeling study on the reactivity of extremely fuel-rich methane/dimethyl ether mixtures*. *Combustion and Flame* 212 (2020) S. 107-122.
- [38] Sebastian Schuh, Ajoy Kumar Ramalingam, Heiko Minwegen, Karl Alexander Heufer, Franz Winter. *Experimental investigation and benchmark study of oxidation of methane-propane-n-heptane mixtures at pressures up to 100 bar*. *Energies* 12(18), 3410 (2019) S. 1-20.
- [39] Simon Drost, Miguel Sierra Aznar, Robert Schießl, Marcus Ebert, Jyh Yuan Chen, Ulrich Maas. *Reduced reaction mechanism for natural gas combustion in novel power cycles*. *Combustion and Flame* 223 (2021) S. 486-494.
- [40] J. Huang, P. G. Hill, W. K. Bushe, S. R. Munshi. *Shock-tube study of methane ignition under engine-relevant conditions: Experiments and modeling*. *Combustion and Flame* 136(1-2) (2004) S. 25-42.
- [41] J. Herzler, M. Fikri, K. Hitzbleck, R. Starke, C. Schulz, P. Roth, G. T. Kalghatgi. *Shock-tube study of the autoignition of n-heptane/toluene/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures*. *Combustion and Flame* 149(1-2) (2007) S. 25-31.
- [42] K. Yasunaga, F. Gillespie, J. M. Simmie, H. J. Curran, Y. Kuraguchi, H. Hoshikawa, M. Yamane, Y. Hidaka. *A multiple shock tube and chemical kinetic modeling study of diethyl ether pyrolysis and oxidation*. *Journal of Physical Chemistry A* 114(34) (2010) S. 9098-9109.
- [43] J. Herzler, Y. Sakai, M. Fikri, C. Schulz. *Shock-tube study of the ignition and product formation of fuel-rich CH<sub>4</sub>/air and CH<sub>4</sub>/additive/air mixtures at high pressure*. *Proceedings of the Combustion Institute* 37(4) (2019), Dublin, Ireland, S. 5705-5713.
- [44] M. Bozkurt, M. Fikri, C. Schulz. *Investigation of the kinetics of OH\* and CH\* chemiluminescence in hydrocarbon oxidation behind reflected shock waves*. *Applied Physics B: Lasers and Optics* 107 (2012) S. 515-527.

- [45] Michael J. Pilling. *From elementary reactions to evaluated chemical mechanisms for combustion models*. Proceedings of the Combustion Institute 32(1) (2009), Montreal, Canada, S. 27–44.
- [46] Hamid Hashemi, Jakob M. Christensen, Sander Gersen, Howard Levinsky, Stephen J. Klippenstein, Peter Glarborg. *High-pressure oxidation of methane*. Combustion and Flame 172 (2016) S. 349–364.
- [47] Zhewen Lu, Yi Yang, Michael J. Brear. *Oxidation of PRFs and ethanol/iso-octane mixtures in a flow reactor and the implication for their octane blending*. Proceedings of the Combustion Institute 37(1) (2019), Dublin, Ireland, S. 649–656.
- [48] S. L. Fischer, F. L. Dryer, H. J. Curran. *Reaction kinetics of dimethyl ether. I: high-temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors*. International Journal of Chemical Kinetics 32(12) (2000) S. 713–740.
- [49] K. J. Bosschaart, L. P.H. De Goey. *The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method*. Combustion and Flame 136(3) (2004) S. 261–269.
- [50] Nicola Donohoe, Alexander Heufer, Wayne K. Metcalfe, Henry J. Curran, Marissa L. Davis, Olivier Mathieu, Drew Plichta, Anibal Morones, Eric L. Petersen, Felix Güthe. *Ignition delay times, laminar flame speeds, and mechanism validation for natural gas/hydrogen blends at elevated pressures*. Combustion and Flame 161(6) (2014) S. 1432–1443.
- [51] Sven Eckart, Chris Fritsche, Cornelius Krasselt, Hartmut Krause. *Determining the laminar burning velocity of nitrogen diluted dimethoxy-methane (OME1) using the heat-flux burner method: Numerical and experimental investigations*. International Journal of Energy Research 45(2) (2021) S. 2824–2836.
- [52] P. Dirrenberger, P. A. Glaude, R. Bounaceur, H. Le Gall, A. Pires Da Cruz, A. A. Konnov, F. Battin-Leclerc. *Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol*. Fuel 115 (2014) S. 162–169.
- [53] B. H. Chao, F. N. Egolfopoulos, C. K. Law. *Structure and propagation of premixed flame in nozzle-generated counterflow*. Combustion and Flame 109(4) (1997) S. 620–638.

- 
- [54] W. A. Leary, E. S. Taylor, C. F. Taylor, J. U. Jovellanos. *A rapid compression machine suitable for studying short ignition delays, No. 1332*. (1948) National Advisory Committee for Aeronautics, University of North Texas Libraries, UNT Digital Library, Washington, USA, S. 67, Technischer Bericht, (Aufruf: 2021-10-25).
- [55] Nicolas Bourgeois, Hervé Jeanmart, Grégoire Winckelmans, Olivier Lamberts, Francesco Contino. *How to ensure the interpretability of experimental data in Rapid Compression Machines? A method to validate piston crevice designs*. *Combustion and Flame* 198 (2018) S. 393–411.
- [56] Richard van Basshuysen, Fred Schäfer. *Handbuch Verbrennungsmotor, Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven* (2015) Springer Vieweg, Wiesbaden.
- [57] RS Components GmbH. *RS PRO Heizmatte, Rechteckig 800 W +250°C, 40 x 4 Zoll, 230 V ac*. Datenblatt, (Aufruf: 2022-12-05),
- [58] MKS Instruments, Inc.. *Pressure Measurement & Control Baratron® Manometer*. (2008) MKS Instruments, Inc., Andover, MA, USA, S. 1–2, Datenblatt, (Aufruf: 2022-02-24).
- [59] Agilent Technologies, Inc. *Agilent 490 Micro GC Solution*. (2017) Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA, S. 6, Datenblatt, (Aufruf: 2022-03-01).
- [60] Agilent Technologies, Inc. *Agilent 490 Micro Gas Chromatograph*. (2017) Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA; Shanghai, P.R.China, S. 132, Datenblatt, (Aufruf: 2022-03-01).
- [61] Yehua Han, Yanfen Zhang, Huwei Liu. *Gas Chromatography / Principles*. In: Paul Worsfold, Colin Poole, Alan Townshend, Manuel Miró. *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*. (2019) Academic Press, Oxford, UK.
- [62] Saba Aslani, Daniel W. Armstrong. *Chapter SIX - Ionic liquids as gas chromatography stationary phases*. In: Samuel Carda-Broch, Maria Ruiz-Angel. *Ionic Liquids in Analytical Chemistry*. (2022) Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- [63] Colin F. Poole. *Gas Chromatography / Instrumentation*. In: Paul Worsfold, Alan Townshend, Colin F. Poole. *Encyclopedia of Analytical Science*. (2005) Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

- 
- [64] Alison A. Edwards, Bruce D. Alexander. *UV-Visible Absorption Spectroscopy, Organic Applications*. In: John C. Lindon, George E. Tranter, David W. Koppenaal. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*. (2017) Academic Press, Oxford, UK.
- [65] Ocean Optics, Inc. *DH-2000 Deuterium-Halogen Light Source - Installation and Operation Manual*. (2017) Ocean Optics, Inc., Dunedin, FL, USA, S. 27, Datenblatt, (Aufruf: 2022-02-03).
- [66] Ocean Insight, Inc. *Flame - Scientific-Grade Spectrometer - Installation and Operation Manual*. (2020) Ocean Insight, Inc., Largo, FL, USA, S. 21, Datenblatt, (Aufruf: 2022-02-03).
- [67] MKS Instruments, Inc.. *PR4000B - Digital Power Supply and Readout*. (2008) MKS Instruments, Inc., Andover, MA, USA, S. 1–2, Datenblatt, (Aufruf: 2022-02-24).
- [68] Kistler. *Kistler Gruppe: ThermoCOMP®-Quartz Pressure Sensor, Type 6061B* (2013) Kistler Holding AG, Winterthur, Switzerland.
- [69] Karen Garrity. *NIST ITS-90 Thermocouple Database - SRD 60*. (1993) National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD, USA, S. 218–221, (2019-09-08).
- [70] Daeyup Lee, Simone Hochgreb. *Rapid Compression Machines: Heat Transfer and Suppression of Corner Vortex*. *Combustion and Flame* 114(3-4) (1998) S. 531–545.
- [71] P Desgroux, L Gasnot, L R Sochet. *Instantaneous temperature measurement in a rapid-compression machine using laser Rayleigh scattering*. *Applied Physics B* 61 (1995) S. 69–72.
- [72] Burster GmbH & Co. KG. *Potentiometric Displacement Sensors. Models 8712, 8713*. (2020) burster Praezisionsmesstechnik GmbH & Co KG, Gernsbach, Germany, S. 1–2, (2020-06-19).
- [73] Ozone Solutions, Inc. *TG Series - Air cooled ozone generator, Model: TG-10, 20, 40, Installation & operations manual*. (2019) Ozone Solutions, Inc., Hull, IA, USA, S. 15, Datenblatt, (Aufruf: 2022-02-03).
- [74] Ulrich Maas, J. Warnatz. *Ignition processes in hydrogen-oxygen mixtures*. *Combustion and Flame* 74(1) (1988) S. 53–69.
- [75] Jürgen Warnatz. *Resolution of gas phase and surface combustion chemistry into elementary reactions*. *Symposium (International) on Combustion* 24(1) (1992), Sydney, Australia, S. 553–579.

- [76] F. N. Egolfopoulos, P. Cho, C. K. Law. *Laminar Flame Speeds of Methane-Air Mixtures Under Reduced and Elevated Pressures*. Combustion and Flame 76 (1989) S. 375–391.
- [77] Marcus O Conaire, Henry J. Curran, John M. Simmie, William J. Pitz, Charles K. Westbrook. *A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation*. International Journal of Chemical Kinetics 36(11) (2004) S. 603–622.
- [78] Chong-Wen Zhou, Yang Li, Eoin O’Connor, Kieran P. Somers, Sébastien Thion, Charles Keesee, Olivier Mathieu, Eric L. Petersen, Trent A. DeVerter, Matthew A. Oehlschlaeger, Goutham Kukkadapu, Chih-Jen Sung, Majed Alrefae, Fathi Khaled, Aamir Farooq, Patricia Dirrenberger, Pierre-Alexandre Glaude, Frédérique Battin-Leclerc, Jeffrey Santner, Yiguang Ju, Timothy Held, Francis M. Haas, Frederick L. Dryer, Henry J. Curran. *A comprehensive experimental and modeling study of isobutene oxidation*. Combustion and Flame 167 (2016) S. 353–379.
- [79] Sinéad M. Burke, Wayne Metcalfe, Olivier Herbinet, Frédérique Battin-Leclerc, Francis M. Haas, Jeffrey Santner, Frederick L. Dryer, Henry J. Curran. *An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 1: Speciation measurements in jet-stirred and flow reactors*. Combustion and Flame 161(11) (2014) S. 2765–2784.
- [80] Alan Kéromnès, Wayne K. Metcalfe, Karl A. Heufer, Nicola Donohoe, Apurba K. Das, Chih-Jen Sung, Jürgen Herzler, Clemens Naumann, Peter Griebel, Olivier Mathieu, Michael C. Krejci, Eric L. Petersen, William J. Pitz, Henry J. Curran. *An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures*. Combustion and Flame 160(6) (2013) S. 995–1011.
- [81] Yang Li, Chong Wen Zhou, Henry J. Curran. *An extensive experimental and modeling study of 1-butene oxidation*. Combustion and Flame 181 (2017) S. 198–213.
- [82] G. Woschni. *A universally applicable equation for the instantaneous heat transfer coefficient in the internal combustion engine*. National Fuels and Lubricants, Powerplants, Transportation Meetings. 670931 (1967), Detroit, MI, USA, S. 3065–3083.
- [83] Hans Dieter Baehr, Stephan Kabelac. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen* (2006) Springer, Berlin, Germany; Heidelberg, Germany.

- [84] Constantine Arcoumanis, Choongsik Bae, Roy Crookes, Eiji Kinoshita. *The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review*. Fuel 87(7) (2008) S. 1014–1030.
- [85] Emmanuel Kasseris, John B. Heywood. *Charge Cooling Effects on Knock Limits in SI DI Engines Using Gasoline/Ethanol Blends: Part 2-Effective Octane Numbers*. SAE International Journal of Fuels and Lubricants. 5(2) (2012), Detroit, MI, USA, S. 844–854.
- [86] M. Sierra Aznar, F. Chorou, J. Y. Chen, A. Dreizler, R. W. Dibble. *Experimental and Numerical Investigation of the Argon Power Cycle*. Proceedings of the ASME 2018 Internal Combustion. ICEF2018-9670 (2019), San Diego, CA, USA, S. 1–10.
- [87] Shigeru Onishi, Souk Hong Jo, Katsuji Shoda, Pan Do Jo, Satoshi Kato. *Active Thermo-Atmosphere Combustion (ATAC) - A New Combustion Process for Internal Combustion Engines*. SAE Technical Papers. 790501 (1979), Warrendale, PA, USA, S. 1851–1860.
- [88] R. H. Thring. *Homogeneous-Charge Compression-Ignition (HCCI) Engines*. SAE Technical Paper. 892068 (1989), Warrendale, PA, USA, S. 1–12.
- [89] K. Sudheesh, J. M. Mallikarjuna. *Diethyl ether as an ignition improver for biogas homogeneous charge compression ignition (HCCI) operation - An experimental investigation*. Energy 35(9) (2010) S. 3614–3622.
- [90] Can Cinar, Ahmet Uyumaz, Hamit Solmaz, Fatih Sahin, Seyfi Polat, Emre Yilmaz. *Effects of intake air temperature on combustion, performance and emission characteristics of a HCCI engine fueled with the blends of 20% n-heptane and 80% isooctane fuels*. Fuel Processing Technology 130 (2015) S. 275–281.
- [91] Sebastian Wiemann, Robert Hegner, Burak Atakan, Christof Schulz, Sebastian A. Kaiser. *Combined production of power and syngas in an internal combustion engine – Experiments and simulations in SI and HCCI mode*. Fuel 215 (2018) S. 40–45.
- [92] Daniel Flowers, Salvador Aceves, Ray Smith, John Torres, James Girard, Robert Dibble. *HCCI in a CFR Engine: Experiments and Detailed Kinetic Modeling*. SAE 2000 World Congress. 0148-7191 (2000), Detroit, Michigan, USA, S. 1–14.



- [93] M. C. Drake, D. C. Haworth. *Advanced gasoline engine development using optical diagnostics and numerical modeling*. Proceedings of the Combustion Institute 31(1) (2007), Heidelberg, Deutschland, S. 99–124.
- [94] John E. Dec. *Advanced compression-ignition engines - Understanding the in-cylinder processes*. Proceedings of the Combustion Institute 32(2) (2009), Montreal, Canada, S. 2727–2742.
- [95] Wheeler G Lovell, John M Campbell, T A Boyd. *Knocking Characteristics of Hydrocarbons Determined from Compression Ratios at Which Individual Compounds Begin to Knock under Specified Conditions*. Industrial & Engineering Chemistry 26(10) (1934) S. 1105–1108.
- [96] Andrea Kruse. *Hydrothermal biomass gasification*. The Journal of Supercritical Fluids 47(3) (2009) S. 391–399.
- [97] Saqib Sohail Toor, Lasse Rosendahl, Andreas Rudolf. *Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies*. Energy 36(5) (2011) S. 2328–2342.
- [98] Meng Ni, Dennis Y.C. Leung, Michael K.H. Leung, K. Sumathy. *An overview of hydrogen production from biomass*. Fuel Processing Technology 87(5) (2006) S. 461–472.
- [99] J. A. De Gouw, D. D. Parrish, G. J. Frost, M. Trainer. *Reduced emissions of CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and SO<sub>2</sub> from U.S. power plants owing to switch from coal to natural gas*. Earth's Future 2(2) (2014) S. 75–82.
- [100] Li Xinling, Huang Zhen. *Emission reduction potential of using gas-to-liquid and dimethyl ether fuels on a turbocharged diesel engine*. Science of The Total Environment 407(7) (2009) S. 2234–2244.
- [101] Seung Hyun Yoon, Chang Sik Lee. *Effect of undiluted bioethanol on combustion and emissions reduction in a SI engine at various charge air conditions*. Fuel 97 (2012) S. 887–890.
- [102] Ahmad Omari, Benedikt Heuser, Stefan Pischinger. *Potential of oxymethylenether-diesel blends for ultra-low emission engines*. Fuel 209 (2017) S. 232–237.
- [103] Mohammed Kamil, M. M. Rahman. *Performance prediction of spark-ignition engine running on gasoline-hydrogen and methane-hydrogen blends*. Applied Energy 158 (2015) S. 556–567.

- [104] Simon Drost, Marc Werler, Robert Schießl, Ulrich Maas. *Ignition delay times of methane/diethyl ether (DEE) blends measured in a rapid compression machine (RCM)*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 71, 104430 (2021) S. 1–7.
- [105] H. Jorschick, S. Dürr, P. Preuster, A. Bösmann, P. Wasserscheid. *Operational Stability of a LOHC-Based Hot Pressure Swing Reactor for Hydrogen Storage*. Energy Technology 7(1) (2019) S. 146–152.
- [106] Wang Ying, Li Genbao, Zhu Wei, Zhou Longbao. *Study on the application of DME/diesel blends in a diesel engine*. Fuel Processing Technology 89(12) (2008) S. 1272–1280.
- [107] Katharina Kohse-Höinghaus, Patrick Oßwald, Terrill A. Cool, Tina Kasper, Nils Hansen, Fei Qi, Charles K. Westbrook, Phillip R. Westmoreland. *Biofuel combustion chemistry: From ethanol to biodiesel*. Angewandte Chemie - International Edition 49(21) (2010) S. 3572–3597.
- [108] B. Rajesh Kumar, S. Saravanan. *Use of higher alcohol biofuels in diesel engines: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 60 (2016) S. 84–115.
- [109] Muhammad Usman Khan, Jonathan Tian En Lee, Muhammad Aamir Bashir, Pavani Dulanja Dissanayake, Yong Sik Ok, Yen Wah Tong, Mohammad Ali Shariati, Sarah Wu, Birgitte Kiaer Ahring. *Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 149 (2021) S. 111343.
- [110] E. L. Petersen, J. M. Hall, S. D. Smith, J. de Vries, A. R. Amadio, M. W. Crofton. *Ignition of Lean Methane-Based Fuel Blends at Gas Turbine Pressures*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 129(4) (2007) S. 937–944.
- [111] Michael Ball, Martin Wietschel. *The future of hydrogen – opportunities and challenges*. International Journal of Hydrogen Energy 34(2) (2009) S. 615–627.
- [112] EurObserv'ER consortium. *The state of renewable energies in europe: Edition 2019*. (2019) Observ'ER, Paris, France, S. 293, Technischer Bericht, (Aufruf: 2022-02-08).

- 
- [113] Piyali Das, Anubhuti Bhatnagar. *Different Feedstocks and Processes for Production of Methanol and DME as Alternate Transport Fuels*. In: Akhilendra P. Singh, Rashmi Avinash Agarwal, Avinash Kumar Agarwal, Atul Dhar, Mritunjay Kumar Shukla. *Prospects of Alternative Transportation Fuels*. (2018) Springer, Singapore.
- [114] Brent Bailey, James Eberhardt, Steve Goguen, Jimell Erwin. *Diethyl ether (DEE) as a renewable diesel fuel*. SAE Technical Papers. 106(972978) (1997), Warrendale, Pa, USA, S. 1578–1584.
- [115] Martin Härtl, Philipp Seidenspinner, Eberhard Jacob, Georg Wachtmeister. *Oxygenate screening on a heavy-duty diesel engine and emission characteristics of highly oxygenated oxymethylene ether fuel OME1*. Fuel 153 (2015) S. 328–335.
- [116] Nick M. Marinov, William J. Pitz, Charles K. Westbrook, Antonio M. Vincitore, Marco J. Castaldi, Selim M. Senkan, Carl F. Melius. *Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed n-Butane Flame*. Combustion and Flame 114(1-2) (1998) S. 192–213.
- [117] Simon Drost, Robert Schießl, Ulrich Maas. *Multi compression-expansion process for chemical energy conversion: Transformation of methane to unsaturated hydrocarbons and hydrogen*. Applications in Energy and Combustion Science (submitted) (2022) S. 1–27.
- [118] Gerhard Emig, Elias Klemm. *Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik* (2005) Springer, Berlin, Heidelberg, Germany.
- [119] H Gladisch. *Acetylen-Herstellung im elektrischen Lichtbogen*. Chemie Ingenieur Technik 41(4) (1968) S. 204–208.
- [120] Xiuli Wang, Michael Economides. *Advanced natural gas engineering* (2010) Gulf Publishing Company, Houston, USA.
- [121] E. L. Petersen, D. M. Kalitan, S. Simmons, G. Bourque, H. J. Curran, J. M. Simmie. *Methane/propane oxidation at high pressures: Experimental and detailed chemical kinetic modeling*. Proceedings of the Combustion Institute 31 (2007), Heidelberg, Deutschland, S. 447–454.
- [122] Julia Eble, Johannes Kiecherer, Matthias Olzmann. *Low-Temperature Autoignition of Diethyl Ether/O<sub>2</sub> Mixtures: Mechanistic Considerations and Kinetic Modeling*. Zeitschrift für Physikalische Chemie 231(10) (2017) S. 1603–1623.

- 
- [123] D. Healy, H.J. Curran, S. Dooley, J.M. Simmie, D.M. Kalitan, E.L. Petersen, G. Bourque. *Methane/propane mixture oxidation at high pressures and at high, intermediate and low temperatures*. Combustion and Flame 155(3) (2008) S. 451–461.
- [124] W. Cole, T. Mai, J. Logan, D. Steinberg, J. Mccall, J. Richards, B. Sigrin, G. Porro. *2018 Standard Scenarios Report : A U.S . Electricity Sector Outlook, NREL/TP-6A20-66939*. (2016) National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, United States, S. 1–60, (2019-11-27).
- [125] Directorate-General for Energy (European Commission). *EU energy in figures: Statistical pocketbook 2019* (2019) Publications Office of the European Union, Luxembourg.
- [126] P. Jaramillo, W. M. Griffin, H. S. Matthews. *Comparative life-cycle air emissions of coal, domestic natural gas, LNG, and SNG for electricity generation*. Environmental Science & Technology 41(17) (2007) S. 6290–6296.
- [127] F. Crespi, G. Gavagnin, D. Sánchez, G. S. Martínez. *Supercritical carbon dioxide cycles for power generation: A review*. Applied Energy 195 (2017) S. 152–183.
- [128] Hongqiang Li, Hui Hong, Hongguang Jin, Ruixian Cai. *Analysis of a feasible polygeneration system for power and methanol production taking natural gas and biomass as materials*. Applied Energy 87(9) (2010) S. 2846–2853.
- [129] U. Maas, S. B. Pope. *Implementation of simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds*. Symposium (International) on Combustion 24(1) (1992), Sydney, Australia, S. 103–112.
- [130] U. Maas, S. B. Pope. *Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space*. Combustion and Flame 88(3-4) (1992) S. 239–264.
- [131] Wayne K. Metcalfe, Sinéad M. Burke, Syed S. Ahmed, Henry J. Curran. *A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C1 - C2 Hydrocarbon and Oxygenated Fuels*. International Journal of Chemical Kinetics 45(10) (2013) S. 638–675.
- [132] Ultan Burke, Kieran P. Somers, Peter O’Toole, Chis M. Zinner, Nicolas Marquet, Gilles Bourque, Eric L. Petersen, Wayne K. Metcalfe, Zeynep Serinyel, Henry J. Curran. *An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures*. Combustion and Flame 162(2) (2015) S. 315–330.

- 
- [133] Sinéad M. Burke, Ultan Burke, Reuben Mc Donagh, Olivier Mathieu, Irmis Osorio, Charles Keesee, Anibal Morones, Eric L. Petersen, Weijing Wang, Trent A. DeVerter, Matthew A. Oehlschlaeger, Brandie Rhodes, Ronald K. Hanson, David F. Davidson, Bryan W. Weber, Chih-Jen Sung, Jeffrey Santner, Yiguang Ju, Francis M. Haas, Frederick L. Dryer, Evgeniy N. Volkov, Elna J.K. Nilsson, Alexander A. Konnov, Majed Alrefae, Fethi Khaled, Aamir Farooq, Patricia Dirrenberger, Pierre-Alexandre Glaude, Frédérique Battin-Leclerc, Henry J. Curran. *An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements*. Combustion and Flame 162(2) (2015) S. 296–314.
- [134] Yang Li, Chong-Wen Zhou, Kieran P. Somers, Kuiwen Zhang, Henry J. Curran. *The oxidation of 2-butene: A high pressure ignition delay, kinetic modeling study and reactivity comparison with isobutene and 1-butene*. Proceedings of the Combustion Institute 36(1) (2017), Seoul, Korea, S. 403–411.
- [135] Tianfeng Lu, Chung K. Law. *A directed relation graph method for mechanism reduction*. Proceedings of the Combustion Institute 30(1) (2005), Chicago, IL, USA, S. 1333–1341.
- [136] Tianfeng Lu, Chung K. Law. *Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: N-Heptane and iso-octane*. Combustion and Flame 144(1-2) (2006) S. 24–36.
- [137] P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch. *An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms*. Combustion and Flame 154(1-2) (2008) S. 67–81.
- [138] Yulin Chen, Jyh Yuan Chen. *Towards improved automatic chemical kinetic model reduction regarding ignition delays and flame speeds*. Combustion and Flame 190 (2018) S. 293–301.
- [139] C.S. Eubank, M.J. Rabinowitz, W.C. Gardiner, R.E. Zellner. *Shock-initiated ignition of natural gas—Air mixtures*. Symposium (International) on Combustion 18 (1981), Waterloo, Canada, S. 1767–1774.
- [140] Assa Lifshitz, Karl Scheller, Alexander Burcat, Gordon B. Skinner. *Shock-tube investigation of ignition in methane-oxygen-argon mixtures*. Combustion and Flame 16(3) (1972) S. 311–321.
- [141] Daniel J. Seery, Craig T. Bowman. *An experimental and analytical study of methane oxidation behind shock waves*. Combustion and Flame 14(1) (1970) S. 37–47.
-

- 
- [142] Alexander Burcat, Karl Scheller, Assa Lifshitz. *Shock-tube investigation of comparative ignition delay times for C1-C5 alkanes*. Combustion and Flame 16(1) (1971) S. 29–33.
- [143] Eric L. Petersen, David F. Davidson, Ronald K. Hanson. *Ignition delay times of ram accelerator CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/diluent mixtures*. Journal of Propulsion and Power 15(1) (1999) S. 82–91.
- [144] Jaap de Vries, Joel M. Hall, Stefanie L. Simmons, Matthew J.A. Rickard, Danielle M. Kalitan, Eric L. Petersen. *Ethane ignition and oxidation behind reflected shock waves*. Combustion and Flame 150(1-2) (2007) S. 137–150.
- [145] D. Healy, H.J. Curran, J.M. Simmie, D.M. Kalitan, C.M. Zinner, A.B. Barrett, E.L. Petersen, G. Bourque. *Methane/ethane/propane mixture oxidation at high pressures and at high, intermediate and low temperatures*. Combustion and Flame 155(3) (2008) S. 441–448.
- [146] J. Herzler, C. Naumann. *Shock-tube study of the ignition of methane/ethane/hydrogen mixtures with hydrogen contents from 0% to 100% at different pressures*. Proceedings of the Combustion Institute 32(1) (2009), Montreal, Canada, S. 213–220.
- [147] S. M. Gallagher, H. J. Curran, W. K. Metcalfe, D. Healy, J. M. Simmie, G. Bourque. *A rapid compression machine study of the oxidation of propane in the negative temperature coefficient regime*. Combustion and Flame 153(1-2) (2008) S. 316–333.
- [148] Gregory Stephanopoulos. *Challenges in engineering microbes for bio-fuels production*. Science 315(5813) (2007) S. 801–804.
- [149] Michael Stöcker. *Bio- und BTL-Kraftstoffe in der Bioraffinerie: katalytische Umwandlung Lignocellulose-reicher Biomasse mit porösen Stoffen*. Angewandte Chemie 120(48) (2008) S. 9340–9351.
- [150] Dilek Varisli, Timur Dogu, Gulsen Dogu. *Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts*. Chemical Engineering Science 62(18-20) (2007) S. 5349–5352.
- [151] Tanutporn Kamsuwan, Piyasan Praserttham, Bunjerd Jongsomjit. *Diethyl ether production during catalytic dehydration of ethanol over ru- and pt- modified h-beta zeolite catalysts*. Journal of Oleo Science 66(2) (2017) S. 199–207.

- [152] Wei-Dong Hsieh, Rong-Hong Chen, Tsung-Lin Wu, Ta-Hui Lin. *Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol-gasoline blended fuels*. Atmospheric Environment 36(3) (2002) S. 403–410.
- [153] Avinash Kumar Agarwal. *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*. Progress in Energy and Combustion Science 33(3) (2007) S. 233–271.
- [154] Mohsen Ghazikhani, Mohammad Hatami, Behrouz Safari, Davood Domiri Ganji. *Experimental investigation of performance improving and emissions reducing in a two stroke SI engine by using ethanol additives*. Propulsion and Power Research 2(4) (2013) S. 276–283.
- [155] Mehmet İlhan İlhak, Reyhane Doğan, Selahaddin Orhan Akansu, Nafiz Kahraman. *Experimental study on an SI engine fueled by gasoline, ethanol and acetylene at partial loads*. Fuel 261 (2020) S. 116148.
- [156] Eshan Singh, Efstathios Al Tingas, Dimitris Goussis, Hong G. Im, S. Mani Sarathy. *Chemical Ignition Characteristics of Ethanol Blending with Primary Reference Fuels*. Energy and Fuels 33(10) (2019) S. 10185–10196.
- [157] Md Nurun Nabi, Hideyuki Ogawa, Noboru Miyamoto. *Nature of Fundamental Parameters Related to Engine Combustion for a Wide Range of Oxygenated Fuels*. SAE Powertrain & Fluid Systems Conference & Exhibition. 2002-01-2853 (2002), Detroit, Michigan, USA, S. 1–110.
- [158] Chan Wei Wu, Rong Horng Chen, Jen Yung Pu, Ta Hui Lin. *The influence of air-fuel ratio on engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol-gasoline-blended fuels*. Atmospheric Environment 38(40) (2004) S. 7093–7100.
- [159] Paolo Iodice, Adolfo Senatore, Giuseppe Langella, Amedeo Amoresano. *Effect of ethanol-gasoline blends on CO and HC emissions in last generation SI engines within the cold-start transient: An experimental investigation*. Applied Energy 179 (2016) S. 182–190.
- [160] Jaeho Cho, Woosung Si, Wonwook Jang, Dongyoung Jin, Cha Lee Myung, Simsoo Park. *Impact of intermediate ethanol blends on particulate matter emission from a spark ignition direct injection (SIDI) engine*. Applied Energy 160 (2015) S. 592–602.

- 
- [161] Henry J. Curran, Mary P. Dunphy, John M. Simmie, Charles K. Westbrook, William J. Pitz. *Shock tube ignition of ethanol, isobutene and MTBE: Experiments and modeling*. Symposium (International) on Combustion 24(1) (1992), Sydney, Australia, S. 769–776.
- [162] L. R. Cancino, M. Fikri, A. A.M. Oliveira, C. Schulz. *Ignition delay times of ethanol-containing multi-component gasoline surrogates: Shock-tube experiments and detailed modeling*. Fuel 90(3) (2011) S. 1238–1244.
- [163] Ronnachart Munsin, Yossapong Laoonual, Sumrerng Jugjai, Masataka Matsuki, Hidenori Kosaka. *Investigation of Effects of Ignition Improvers on Ignition Delay Time of Ethanol Combustion with Rapid Compression and Expansion Machine*. SAE 2012 World Congress & Exhibition. 2012-01-0854 (2012), Detroit, Michigan, USA, S. 1–.
- [164] Cesar L. Barraza-Botet, Scott W. Wagnon, Margaret S. Wooldridge. *Combustion chemistry of ethanol: Ignition and speciation studies in a rapid compression facility*. Journal of Physical Chemistry A 120(38) (2016) S. 7408–7418.
- [165] Chaitanya Wadkar, Prasanna Chinnathambi, Elisa Toulson. *Analysis of rapid compression machine facility effects on the auto-ignition of ethanol*. Fuel 264 (2020) S. 116546.
- [166] Simon Drost, Dennis Kaczmarek, Sven Eckart, Jürgen Herzler, Robert Schießl, Chris Fritsche, Mustapha Fikri, Burak Atakan, Tina Kasper, Hartmut Krause, Christof Schulz, Ulrich Maas. *Experimental Investigation of Ethanol Oxidation and Development of a Reduced Reaction Mechanism for a Wide Temperature Range*. Energy and Fuels 35(18) (2021) S. 14780–14792.
- [167] San Diego Mechanism web page, Mechanical and Aerospace Engineering (Combustion Research), University of California at San Diego. *Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications*. URL: <http://combustion.ucsd.edu>, Webseite, (Aufruf: 2021-08-01),
- [168] Crina I. Heghes. *C1 - C4 Hydrocarbon Oxidation Mechanism*. (2006) Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertation, Heidelberg, Germany.
- [169] Liming Cai, Heinz Pitsch. *Optimized chemical mechanism for combustion of gasoline surrogate fuels*. Combustion and Flame 162(5) (2015) S. 1623–1637.



- 
- [170] Gaurav Mittal, Sinéad M. Burke, Varun Anthony Davies, Bikash Parajuli, Wayne K. Metcalfe, Henry J. Curran. *Autoignition of Ethanol in a Rapid Compression Machine*. Combustion and Flame 161 (2014) S. 1164–1171.
- [171] J. Würmel, E. J. Silke, H. J. Curran, M. S. Ó Conaire, J. M. Simmie. *The effect of diluent gases on ignition delay times in the shock tube and in the rapid compression machine*. Combustion and Flame 151(1-2) (2007) S. 289–302.
- [172] Günter P. Merker, Rüdiger Teichmann. *Grundlagen Verbrennungsmotoren* (2014) Springer Vieweg Wiesbaden, Wiesbaden, Germany.
- [173] Hamid Hashemi, Jakob M. Christensen, Peter Glarborg. *High-pressure pyrolysis and oxidation of DME and DME/CH<sub>4</sub>*. Combustion and Flame 205 (2019) S. 80–92.
- [174] Wolfgang Maus, Eberhard Jacob, Martin Härtl, Philipp Seidenspinner, Georg Wachtmeister. *Synthetic Fuels – OME1 : A Potentially Sustainable Diesel Fuel Kurzfassung I - V Soziale / ökologische Verträglichkeit*. Internat. Wiener Motorensymposium 777(35) (2014) S. 325–347.
- [175] Dorian Oestreich, Ludger Lautenschütz, Ulrich Arnold, Jörg Sauer. *Production of oxymethylene dimethyl ether (OME)-hydrocarbon fuel blends in a one-step synthesis/extraction procedure*. Fuel 214 (2017) S. 39–44.
- [176] Keith D. Vertin, James M. Ohi, David W. Naegeli, Kenneth H. Childress, Gary P. Hagen, Chris I. McCarthy, Adelbert S. Cheng, Robert W. Dibble. *Methylal and Methylal-Diesel Blended Fuels for Use in Compression-Ignition Engines*. International Fuels & Lubricants Meeting & Exposition. 1999-01-1508 (1999), Dearborn, MI, USA, S. 1–13.
- [177] Ruijun Zhu, Xibin Wang, Haiyan Miao, Zuohua Huang, Jing Gao, Deming Jiang. *Performance and Emission Characteristics of Diesel Engines Fueled with Diesel#Dimethoxymethane (DMM) Blends Performance and Emission Characteristics of Diesel Engines Fueled with Diesel-Dimethoxymethane (DMM) Blends*. Energy Fuels 23(1) (2009) S. 286–293.
- [178] Björn Lumpp, Dieter Rothe, Christian Pastötter, Reinhard Lämmermann, Eberhard Jacob. *Oxymethylene ethers as diesel fuel additives of the future*. MTZ worldwide 72(3) (2011) S. 34–38.
-

- 
- [179] Stefano Emanuele Iannuzzi, Christophe Barro, Konstantinos Bou-louchosa, Jakob Burger. *Combustion behavior and soot formation/oxidation of oxygenated fuels in a cylindrical constant volume chamber*. Fuel 167 (2016) S. 49–59.
- [180] Leonardo Pellegrini, Mario Marchionna, Renata Patrini, Carlo Beatrice, Nicola Del Giacomo, Chiara Guido. *Combustion Behaviour and Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in a Light-Duty Diesel Engine*. SAE 2012 World Congress & Exhibition. 2012–01–1053 (2012), Detroit, MI, USA, S. 1–16.
- [181] Jakob Burger, Markus Siegert, Eckhard Ströfer, Hans Hasse. *Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts*. Fuel 89(11) (2010) S. 3315–3319.
- [182] Jakob Burger, Eckhard Ströfer, Hans Hasse. *Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics of the Heterogeneously Catalyzed Formation of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Methylal and Trioxane*. Industrial & Engineering Chemistry Research 51(39) (2012) S. 12751–12761.
- [183] Tanjin He, Zhi Wang, Xiaoqing You, Haoye Liu, Yingdi Wang, Xiaoyu Li, Xin He. *A chemical kinetic mechanism for the low- and intermediate-temperature combustion of Polyoxymethylene Dimethyl Ether 3 (PO-DE3)*. Fuel 212 (2018) S. 223–235.
- [184] Liming Cai, Sascha Jacobs, Raymond Langer, Florian vom Lehn, Karl Alexander Heufer, Heinz Pitsch. *Auto-ignition of oxymethylene ethers (OMEn, n = 2–4) as promising synthetic e-fuels from renewable electricity: shock tube experiments and automatic mechanism generation*. Fuel 264 (2020) S. 116711.
- [185] Niklas Schmitz, Fabian Homberg, Jürgen Berje, Jakob Burger, Hans Hasse. *Chemical Equilibrium of the Synthesis of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Formaldehyde and Methanol in Aqueous Solutions*. Industrial & Engineering Chemistry Research 54(25) (2015) S. 6409–6417.
- [186] Charles K. Westbrook, Frederick L. Dryer. *Chemical kinetics and modeling of combustion processes*. Symposium (International) on Combustion 18(1) (1981), Ann Arbor, MI, USA, S. 749–767.

- [187] Dennis Kaczmarek, Burak Atakan, Tina Kasper. *Investigation of the partial oxidation of methane/n-heptane-mixtures and the interaction of methane and n-heptane under ultra-rich conditions*. Combustion and Flame 205 (2019) S. 345–357.
- [188] Jürgen Herzler, Mustapha Fikri, Christof Schulz. *Shock-tube study of the ignition and product formation of fuel-rich CH<sub>4</sub>/ozone/air and natural gas/ozone/air mixtures at high pressure*. Applications in Energy and Combustion Science 12 (2022) S. 100082.
- [189] Wanxiong Liao, Shiqing Kang, Zhaohan Chu, Zhongkai Liu, Yiru Wang, Bin Yang. *Exploring the low-temperature oxidation chemistry with ozone addition in an RCM: A case study on ethanol*. Combustion and Flame 237 (2022) S. 111727.
- [190] D. Kaczmarek, J. Herzler, S. Porras, S. Shaqiri, M. Fikri, C. Schulz, B. Atakan, U. Maas, T. Kasper. *Plug-flow reactor and shock-tube study of the oxidation of very fuel-rich natural gas/DME/O<sub>2</sub> mixtures*. Combustion and Flame 225 (2021) S. 86–103.
- [191] Yu Song, Fabrice Foucher. *The impact of EGR components on ozone decomposition under engine relevant conditions in a rapid compression machine*. Fuel 276 (2020) S. 118009.
- [192] Jie Jian, Hamid Hashemi, Hao Wu, Ahren W. Jasper, Peter Glarborg. *A reaction mechanism for ozone dissociation and reaction with hydrogen at elevated temperature*. Fuel 322 (2022) S. 124138.
- [193] Michael Sakuth, Thomas Mensing, Joachim Schuler, Wilhelm Heitmann, Günther Strehlke, Dieter Mayer. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Ethers , Aliphatic* (2010) Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany.
- [194] Michie Naito, Claire Radcliffe, Yuji Wada, Takashi Hoshino, Xiongmin Liu, Mitsuru Arai, Masamitsu Tamura. *A comparative study on the autoxidation of dimethyl ether (DME) comparison with diethyl ether (DEE) and diisopropyl ether (DIPE)*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 18(4-6) (2005) S. 469–473.
- [195] Lennart Meyer, Michael Beyer, Ulrich Krause. *Hot surfaces generated by sliding metal contacts and their effectiveness as an ignition source*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 36 (2015) S. 532–538.

- [196] S. Fischer, D. Markus, U. Maas. *Numerical investigation of the ignition of diethyl ether/air and propane/air mixtures by hot jets*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 49 (2017) S. 832–838.
- [197] C. Dhanasekaran, G. Mohankumar. *Dual fuel mode DI diesel engine combustion with hydrogen gas and DEE as ignition source*. International Journal of Hydrogen Energy 41(1) (2016) S. 713–721.
- [198] Seyfi Polat. *An experimental study on combustion, engine performance and exhaust emissions in a HCCI engine fuelled with diethyl ether-ethanol fuel blends*. Fuel Processing Technology 143 (2016) S. 140–150.
- [199] Can Cinar, Özer Can, Fatih Sahin, H. Serdar Yucesu. *Effects of premixed diethyl ether (DEE) on combustion and exhaust emissions in a HCCI-DI diesel engine*. Applied Thermal Engineering 30(4) (2010) S. 360–365.
- [200] Yasuyuki Sakai, Jürgen Herzler, Marc Werler, Christof Schulz, Mustapha Fikri. *A quantum chemical and kinetics modeling study on the autoignition mechanism of diethyl ether*. Proceedings of the Combustion Institute 36(1) (2017), Seoul, Korea, S. 195–202.
- [201] Chun Qiu Zhao, Jing Ge Liu, Cheng Wei Liu, Cheng Hua Zhang, Dan Liu, Jian Zhou Gui. *One-step conversion of syngas to hydrocarbons and ethers over ZIF-8 derived ZnO coupling HZSM-5*. Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology 48(6) (2020) S. 698–703.
- [202] Mogahid Osman, Abdelghafour Zaabout, Schalk Cloete, Shahriar Amini. *Pressurized chemical looping methane reforming to syngas for efficient methanol production: Experimental and process simulation study*. Advances in Applied Energy 4(100069) (2021) S. 16.
- [203] Hamid Ghanbari, Mikko Helle, Henrik Saxén. *Process integration of steelmaking and methanol production for suppressing CO<sub>2</sub> emissions-A study of different auxiliary fuels*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 61 (2012) S. 58–68.
- [204] Wilmar Uribe-Soto, Jean François Portha, Jean Marc Commenge, Laurent Falk. *A review of thermochemical processes and technologies to use steelworks off-gases*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 74 (2017) S. 809–823.
- [205] Frank P. Larkins, Ashraf Z. Khan. *Pyrolysis of methane to higher hydrocarbons: A thermodynamic study*. Australian Journal of Chemistry 42(10) (1989) S. 1655–1670.

- [206] Sylvain Rodat, Stéphane Abanades, Julien Coulié, Gilles Flamant. *Kinetic modelling of methane decomposition in a tubular solar reactor*. Chemical Engineering Journal 146(1) (2009) S. 120–127.
- [207] A. Holmen, O. A. Rokstad, A. Solbakken. *High-Temperature Pyrolysis of Hydrocarbons. 1. Methane to Acetylene*. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development 15(3) (1976) S. 439–444.
- [208] John Happel, Leonard Kramer. *Acetylene and hydrogen from the pyrolysis of methane*. Industrial & Engineering Chemistry 59(1) (1967) S. 39–50.
- [209] Guillaume Fau, Nicolas Gascoin, Philippe Gillard, Johan Steelant. *Methane pyrolysis: Literature survey and comparisons of available data for use in numerical simulations*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 104 (2013) S. 1–9.
- [210] D. Paxman, S. Trottier, M.R. Flynn, L. Kostiuik, M. Secanell. *Experimental and numerical analysis of a methane thermal decomposition reactor*. International Journal of Hydrogen Energy 42(40) (2017) S. 25166–25184.
- [211] D. Nativel, B. Shu, J. Herzler, M. Fikri, C. Schulz. *Shock-tube study of methane pyrolysis in the context of energy-storage processes*. Proceedings of the Combustion Institute 37(1) (2019), Dublin, Ireland, S. 197–204.
- [212] G.L. Agafonov, I. Naydenova, P.A. Vlasov, J. Warnatz. *Detailed kinetic modeling of soot formation in shock tube pyrolysis and oxidation of toluene and n-heptane*. Proceedings of the Combustion Institute 31(1) (2007), Heidelberg, Deutschland, S. 575–583.
- [213] Jyoti Prasad Chakraborty, Deepak Kunzru. *High pressure pyrolysis of n-heptane*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 86(1) (2009) S. 44–52.
- [214] Patrick Moriarty, Damon Honnery. *Hydrogen’s role in an uncertain energy future*. International Journal of Hydrogen Energy 34(1) (2009) S. 31–39.
- [215] M. W. Melaina, O. Antonia, M. Penev. *Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues, NREL/TP-5600-51995*. (2013) National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO, USA, S. 275–3000, (2019-08-25).

- [216] Ioan-Teodor Troțuș, Tobias Zimmermann, Ferdi Schüth. *Catalytic Reactions of Acetylene: A Feedstock for the Chemical Industry Revisited*. Chemical Reviews 114(3) (2014) S. 1761–1782.
- [217] Karel Mulder, Marjolijn Knot. *PVC plastic: a history of systems development and entrenchment*. Technology in Society 23(2) (2001) S. 265–286.
- [218] Burak Atakan. *Compression – Expansion Processes for Chemical Energy Storage : Thermodynamic Optimization for*. Energies 12(17), 3332 (2019) S. 1–21.
- [219] S. Drost, R. Schießl, U. Maas. *Rapid compression machine (RCM) studies on the production of unsaturated hydrocarbons from methane*. 27th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS). (2019), Beijing, China, S. 1–6.
- [220] Michael Frenklach, Jürgen Warnatz. *Detailed Modeling of PAH Profiles in a Sooting Low-Pressure Acetylene Flame*. Combustion Science and Technology 51(4-6) (1987) S. 265–283.
- [221] Z. A. Mansurov. *Soot formation in combustion processes*. Combustion, Explosion, and Shock Waves 41(6) (2005) S. 727–744.
- [222] Chitralkumar V. Naik, Anthony M. Dean. *Modeling high pressure ethane oxidation and pyrolysis*. Proceedings of the Combustion Institute 32(1) (2009), Montreal, Canada, S. 437–443.
- [223] B. S. Haynes, H. Gg Wagner. *Soot formation*. Progress in Energy and Combustion Science 7(4) (1981) S. 229–273.

# Liste eigener Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

## Publikationen & Konferenzbeiträge (peer-reviewed)

- H. Gossler, S. Drost, S. Porras, R. Schießl, U. Maas, O. Deutschmann. The internal combustion engine as a CO<sub>2</sub> reformer, *Combustion and Flame*, 207 (2019) 186–195.
- S. Drost, R. Schießl, M. Werler, J. Sommerer, U. Maas. Ignition delay times of polyoxymethylene dimethyl ether fuels (OME2 and OME3) and air: Measurements in a rapid compression machine, *Fuel*, 258 (2019) 116070.
- S. Porras, D. Kaczmarek, J. Herzler, S. Drost, M. Werler, T. Kasper, M. Fikri, R. Schießl, B. Atakan, C. Schulz, U. Maas. An experimental and modeling study on the reactivity of extremely fuel-rich methane/dimethyl ether mixtures, *Combustion and Flame*, 212 (2020) 107–122.
- B. Atakan, S. A. Kaiser, J. Herzler, S. Porras, K. Banke, O. Deutschmann, T. Kasper, M. Fikri, R. Schießl, D. Schröder, C. Rudolph, D. Kaczmarek, H. Gossler, S. Drost, V. Bykov, U. Maas, C. Schulz. Flexible energy conversion and storage via high-temperature gas-phase reactions: The piston engine as a polygeneration reactor, *Renewable & sustainable energy reviews*, 133 (2020) 110264.
- S. Drost, M. Sierra Aznar, R. Schießl, M. Ebert; J.-Y. Chen, U. Maas. Reduced reaction mechanism for natural gas combustion in novel power cycles, *Combustion and Flame*, 223 (2021) 486–494
- S. Drost, M. Werler, R. Schießl, U. Maas. Ignition delay times of methane/diethyl ether (DEE) blends measured in a rapid compression machine (RCM), *Journal of loss prevention in the process industries*, 71 (2021) 104430.

- S. Drost, D. Kaczmarek, S. Eckart, J. Herzler, R. Schießl, C. Fritsche, M. Fikri, B. Atakan, T. Kasper, H. Krause, C. Schulz, U. Maas. Experimental Investigation of Ethanol Oxidation and Development of a Reduced Reaction Mechanism for a Wide Temperature Range, *Energy & Fuels*, 35 (18) (2021) 14780–14792.
- K. P. Shrestha, S. Eckart, S. Drost, C. Fritsche, R. Schießl, L. Seidel, U. Maas, H. Krause, F. Mauss. A comprehensive kinetic modeling of oxymethylene ethers (OMEn, n=1–3) oxidation - laminar flame speed and ignition delay time measurements *Combustion and Flame*, 246 (2022) 112426.
- S. Drost, W. Xie, R. Schießl, U. Maas. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Conversion to synthesis gas (CO/H<sub>2</sub>) in an internal combustion engine, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vancouver, Canada, (2022), In Press.
- W. Xie, S. Drost, R. Schießl, U. Maas. Effects of Ozone Addition on the Kinetics and Efficiencies of Methane Conversion at Fuel-Rich Conditions, *Applications in Energy and Combustion Science*, (2022), Submitted.
- S. Drost, R. Schießl; U. Maas. Multi compression-expansion process for chemical energy conversion: Transformation of methane to unsaturated hydrocarbons and hydrogen, *Applications in Energy and Combustion Science*, (2022), Submitted.
- S. Drost, S. Eckart, C. Yu.; R. Schießl, V. Bykov, H. Krause, U. Maas. Numerical and experimental investigations of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> mixtures: Ignition delay times, laminar burning velocity, extinction limit, *Energies*, (2022), Submitted.

### **Konferenzbeiträge (non-peer-reviewed)**

- R. Hegner, S. Drost, M. Werler, R. Schießl, U. Maas, B. Atakan. Methane pyrolysis in piston engines - A novel approach to exergy storage, 30th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, ECOS 2017, San Diego, United States (2017).
- S. Drost, M. Werler, R. Schießl, U. Maas. Ignition delay times of methane/diethyl ether blends measured in a rapid compression machine (RCM), 26th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS), Boston, USA (2017).



- S. Drost, R. Schießl, U. Maas. Rapid compression machine (RCM) studies on the production of unsaturated hydrocarbons from methane, 27th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS), Beijing, China (2019).
- S. Drost, R. Schießl, U. Maas. Untersuchung der Zündeigenschaften von Erdgasmischungen in einer schnellen Kompressionsmaschine, 29. Deutscher Flammentag, Bochum, Germany (2019)
- S. Porras, S. Drost, R. Schießl, U. Maas. Kinetische Untersuchung der Partiellen Oxidation von Methan/DME Gemischen in einer Rapid Compression Expansion Machine, 29. Deutscher Flammentag (2019), Bochum, Germany (2019).
- S. Drost, R. Schießl, U. Maas. Feasibility of natural gas pyrolysis for production of unsaturated hydrocarbons: An RCM study, 9th European Combustion Meeting (ECM 2019), Lisbon, Portugal (2019).
- S. Drost, H. Gossler, M. Ebert, R. Schießl, O. Deutschmann, U. Maas. RCM studies on CO<sub>2</sub> utilization by dry reforming, Low-Carbon Combustion (2020), Lille, France (2020).
- S. Drost, M. Werler, R. Schießl, U. Maas. Ignition delay times of methane/diethyl ether (DEE) blends measured in a rapid compression machine (RCM), 13th International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions (ISHPMIE 2020), Braunschweig, Germany (2020).
- S. Drost, R. Schießl, U. Maas. Modelling CO<sub>2</sub> conversion by dry reforming in a piston engine, 30. Deutscher Flammentag (2021), Hannover, Germany (2021).
- S. Drost, R. Schießl, U. Maas. RCEM Studies: Conversion of CH<sub>4</sub> into unsaturated hydrocarbons and hydrogen, 743rd WE-Heraeus-Seminar : Process Integration, Chemical and Thermal Energy Storage for the Energy Transformation, online (2021).
- S. Drost, R. Schießl, U. Maas. Effects of hydrogen addition to auto-ignition properties of methane/air mixtures, 772rd WE-Heraeus-Seminar: Metrology and Process Safety for Hydrogen Technologies & Applications, Bad Honnef, Germany (2022).

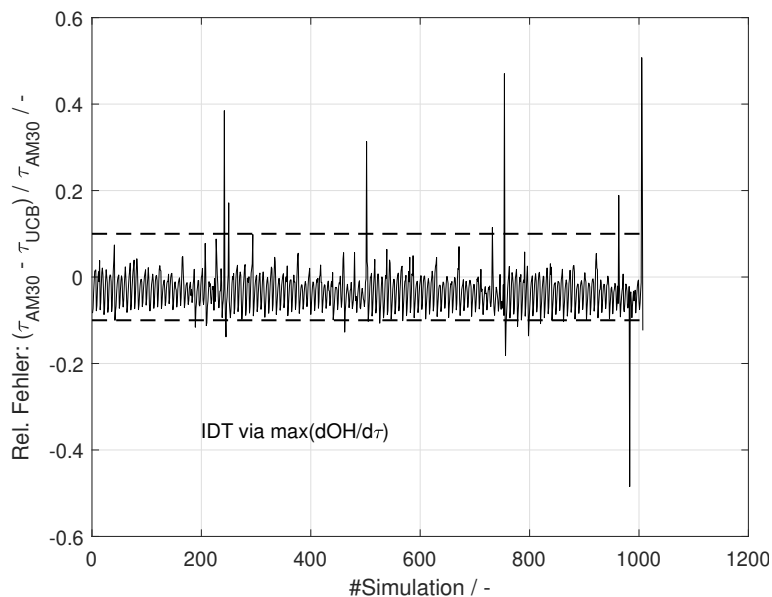
- S. Drost, R. Schießl, U. Maas. Ignition delay time measurements of methane and methane/ethane/propane mixtures with addition of ozone, 28th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS), Napoli, Italy (2022).

# Anhang

## 1 UCB Chen + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

### 1.1 Validierung

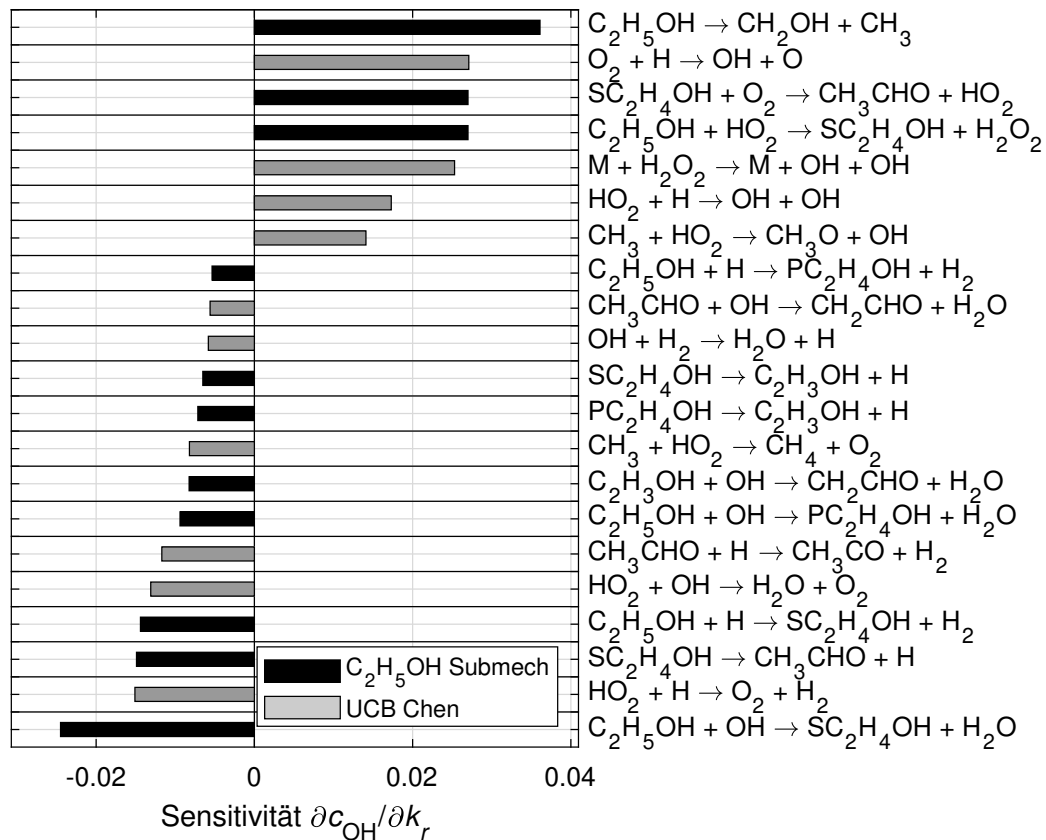
Der UCB Chen + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH [166] Reaktionsmechanismus wird für folgende Bedingungen gegen den AramcoMech 3.0 [28] verglichen: Druck: 10 bis 40 bar; Temperatur: 800 bis 2000 K; Brennstoff-Luft-Äquivalenzverhältnis: 0,5 bis 3; Ar/O<sub>2</sub>-Verhältnis: 1,9 bis 7,6. Für diese Bereiche wird eine Versuchsmatrix gebildet, die aus ca. 1000 Bedingungen besteht. Jede Bedingung wird mit beiden Reaktionsmechanismen getestet, hierbei werden Simulationen mit einem homogenen, isochoren und adiabaten Reaktormodell durchgeführt und ZVZ bestimmt. Das Ergebnis ist als relative Abweichung in Abbildung 1 zu sehen.



**Abbildung 1:** Relative Unterschiede der Zündverzugszeiten, die zum einen mit dem AramcoMech 3.0 [28] und zum anderen mit dem Reaktionsmechanismus UCB Chen + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH [166] bestimmt werden.

## 1.2 Sensitivitätsanalyse

Abbildung 2 zeigt beispielhaft eine Sensitivitätsanalyse für ein zündendes, brennstoffreiches System. Die Ergebnisse wurden für die Zeit  $t = 0,24 \mu\text{s}$  bestimmt, kurz vor dem ersten OH Maximum während der Zündung. Das Beispiel zeigt, welche Reaktionen wichtig sind, und welche davon bereits in dem UCB Chen Reaktionsmechanismus enthalten sind (graue Balken). Reaktionen, die dem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  Sub-Mechanismus hinzugefügt werden, sind mit einem schwarzen Balken dargestellt.

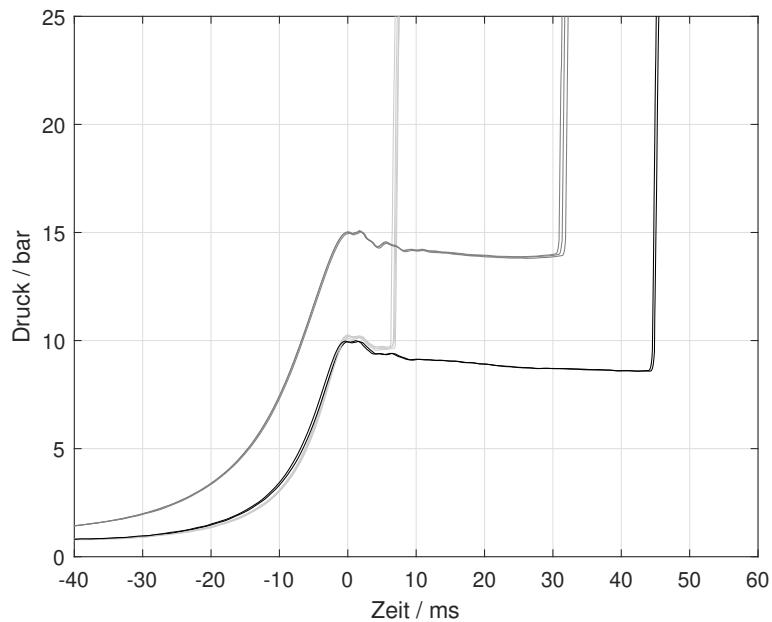


**Abbildung 2:** Sensitivitätsanalyse der OH Konzentration für ein zündendes, brennstoffreiches System ( $\phi = 3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Luft}$  mit  $p_0 = 20 \text{ bar}$  und  $T_0 = 1800 \text{ K}$ ) [166]. Die Sensitivitäten werden zur Zeit  $t = 0,24 \mu\text{s}$  bestimmt. Berechnungen werden mit dem AramcoMech 3.0 [28] durchgeführt.

## 2 Zündverzugszeiten

### 2.1 Reproduzierbarkeit der Druckkurven

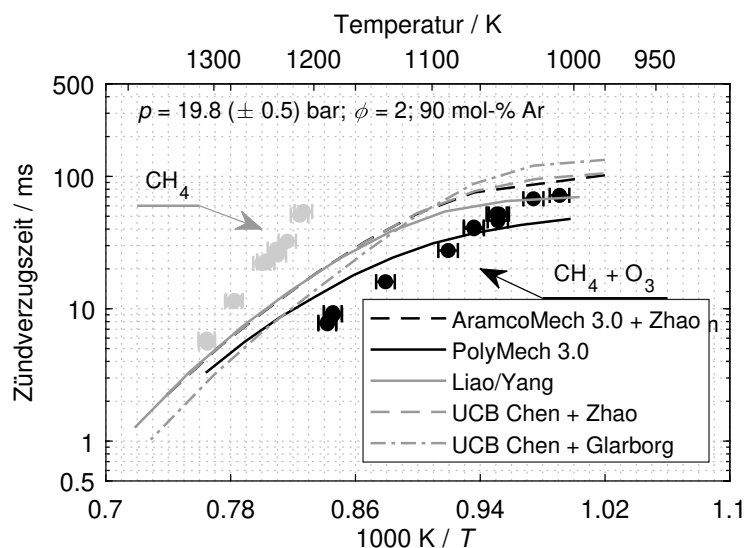
Abbildung 3 zeigt Druckkurven für verschiedene Wiederholungen unter jeweils nominell gleichen Bedingungen. Dieses Beispiel zeigt die gute Reproduzierbarkeit der RCM-Experimente.



**Abbildung 3:** Stöchiometrische CO/H<sub>2</sub>/Ar/O<sub>2</sub> Mischungen unter jeweils den nominell gleichen Bedingungen komprimiert: schwarze Linien:  $p_0 = 0,8$  bar,  $T_0 = 415$  K, hell-graue Linien:  $p_0 = 0,8$  bar,  $T_0 = 430$  K, graue Linien:  $p_0 = 1,25$  bar,  $T_0 = 416$  K.

## 2.2 Methan/Ozon, brennstoffreich und verdünnt

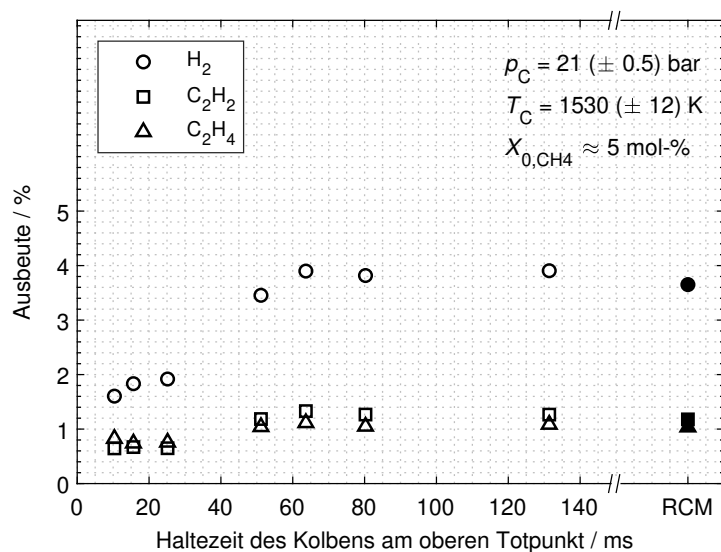
Abbildung 4 zeigt ZVZ Daten von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CH}_4/\text{O}_3$  Mischungen. Im Vergleich zu Abb. 5.2 sind in dieser Grafik auch Simulationen mit dem Reaktionsmechanismus AramcoMech 3.0 [28] gezeigt. Der Unterschied zwischen AramcoMech 3.0 [28] und dem UCB Chen [39] Reaktionsmechanismus (schwarze bzw. graue Strichlinie) ist gering im Vergleich zu den anderen Reaktionsmechanismen.



**Abbildung 4:** Zündverzugszeiten von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CH}_4/\text{O}_3$  bei  $p_C \approx 20$  bar und  $\phi = 2$  [29]. Alle Simulationen sind  $\text{CH}_4/\text{O}_3$  Ergebnisse. Reaktionsmechanismen: PolyMech 3.0 [29], Liao/Yang [189]; UCB Chen [39], Zhao et al. [27], Jian/Glarborg [192], AramcoMech 3.0 [28].

### 3 Pyrolyse: Abhängigkeit der Haltezeit

Abbildung 5 zeigt Ergebnisse für die  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  Ausbeute bei der  $\text{CH}_4$  Pyrolyse. Die Ausbeuten sind für einen konstanten Drucke und eine konstante Temperatur über die Haltezeit des Kolbens am oberen Totpunkt aufgetragen, bis das Gas wieder expandiert wird (offene Symbole). Nach ca. 50 ms sind die Ausbeuten annähernd konstant und entsprechen auch den RCM-Experimente ohne Expansion (gefüllte Symbole). Der  $\text{CH}_4$  Umsatz zeigt ebenfalls nach ca. 50 ms einen konstanten Wert (nicht gezeigt) und nimmt einen Wert von ca.  $U \approx 0.1$  an.



**Abbildung 5:** Speziesmessung in Abhängigkeit der Haltezeit am oberen Totpunkt.

## 4 Volumen Mischkammer

Zur Bestimmung der Volumina der Mischkammern wird jeweils eine Mischkammer auf einen Druck  $p_0$  befüllt. Die Ventile an der Mischkammer sind geschlossen. Der Brennraum sowie die Rohrleitungen werden evakuiert, deren Volumina sind über geometrische Messungen hinreichend genau bekannt. Anschließend wird das Ventil der Mischkammer zur Rohrleitung und Brennraum geöffnet, und der neue Druck  $p_1$  gemessen. Die Masse  $m_T$ , die Gaskonstante  $R_T$  sowie die Temperatur  $T_T$  bleiben hierbei konstant; bzw. wird auf eine Anpassung der Temperatur gewartet. Über das ideale Gasgesetz gilt

$$m_T R_T T_T = p_0 V_M = p_1 (V_M + V_B + V_R), \quad (1)$$

mit  $V_B$  als Volumen des Brennraums sowie  $V_R$  als Volumen der Rohrleitungen. Die Drücke  $p_0$  und  $p_1$  sind bekannt und es kann das gesuchte Volumen  $V_M$  bestimmt werden. Die Messungen werden mehrfach wiederholt und das Ergebnis gemittelt. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgeführt.

**Tabelle 1:** Ergebnisse der Druckmessungen zur Bestimmung des Volumens der Mischkammer 1.

Nr.	Druck $p_0$ /hPa	Druck $p_1$ /hPa	Volumen $V_{M1}$ / l
1	2072,6	1987,8	10,48
2	1984,3	1903,0	10,37
3	1899,6	1823,0	10,54
4	1819,0	1745,7	10,55
5	1743,1	1672,7	10,52
6	1669,7	1602,5	10,56



**Tabelle 2:** Ergebnisse der Druckmessungen zur Bestimmung des Volumens der Mischkammer 2.

Nr.	Druck $p_0$ /hPa	Druck $p_1$ /hPa	Volumen $V_{M2}$ / l
1	2838,0	2641,0	5,94
2	2618,2	2436,2	5,93
3	2420,0	2252,3	5,95
4	2237,0	2083,2	6,00
5	2070,4	1927,0	5,95
6	1918,3	1786,4	6,00
7	1778,2	1653,2	5,86
8	1648,0	1532,0	5,85