

**Experimentelle und theoretische Untersuchung der  
Reaktionskinetik im Nieder- und Hochtemperaturbereich von  
verschiedenen Di-Ethern: OME<sub>x</sub> und DEM**

---

**Experimental and Theoretical Investigation of Reaction  
Kinetics in the Low- and High-Temperature Range of Different  
Di-Ethers: OME<sub>x</sub> and DEM**

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen  
Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der  
Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Sascha Peter Jacobs

Berichter/in: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Alexander Heufer  
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Tina Kasper

Tag der mündlichen Prüfung: 18. März 2025

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Hockdruck-Gasdynamik (HGD) der RWTH Aachen University. Bereits während meines Studiums hatte ich das Ziel am Stoßwellenlabor zu promovieren, was ich allerdings nach meiner dortigen Diplomarbeit aus den Augen verloren habe. Daher ist es umso schöner, dass es nach einigen Umwegen dennoch zu diesem Abschluss gekommen ist. Ganz nach dem rheinischen Grundgesetz: *Et kütt wie et kütt und emme anders als mer denkt!* Auf meinem Weg dahin hatte ich die Gelegenheit mit großartigen Menschen zusammenzuarbeiten, die mich auf die unterschiedlichsten Weisen unterstützt und maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Während dieser Zeit sind aus vielen Kolleg:innen *echte Freunde* geworden Euch allen möchte ich an dieser Stelle danken!

Mein besonderer Dank gilt vor allem meinem Doktorvater Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Alexander Heufer für die Möglichkeit, spannende Themen während meiner Forschungstätigkeit zu bearbeiten, das in mich gesetzte Vertrauen sowie die mir gewährten Freiheiten, meine Promotion selber zu gestalten. Ohne deine engagierte Betreuung und die vielen kreativen wie konstruktiven Diskussionen wäre diese Promotion schlichtweg nicht möglich gewesen. Deine hohen Anforderungen zu erfüllen halfen mir, mich persönlich wie fachlich stetig weiterzuentwickeln und die gelernte Sorgfalt und Disziplin werden mich sicherlich in meiner weiteren Laufbahn begleiten. Des Weiteren danke ich Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Tina Kasper für die Übernahme des Koreferats und das Interesse an meiner Arbeit. Weiterhin gilt mein Dank Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Manfred Christian Wirsum für die Übernahme des Vorsitzes meiner Promotionsprüfung.

Ein riesiges Dankeschön gilt der gesamten Arbeitsgruppe des HGDs sowie den institutsübergreifenden Kolleg:innen, die mich während der gesamten Promotion begleitet haben und stets für eine tolle, gemeinschaftliche Arbeitsatmosphäre gesorgt haben. Besonders hilfreich waren stets die vielseitigen und spannenden Diskussionen in den Mittags-/Kuchenpausen bei unendlich vielen Tassen Kaffee. Auch die gelegentlichen abendlichen detaillierten Ausarbeitungen im Kuckucksnest waren dabei immer von besonderem Wert. Ohne die Unterstützung durch studentische Hilfskräfte und studentische Arbeiten wäre diese Dissertation ebenfalls nicht möglich gewesen, daher danke ich allen für ihre geleistete Arbeit. Zudem möchte ich meinen neuen Arbeitskolleg:innen vom Institut für Verbrennungstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) in Stuttgart danken, für ihre stets offenen Ohren und Aufmunterungen nach unzähligen Nachtschichten mit gelegentlichem Verzweifeln über die ein oder andere Herausforderung. Dabei möchte ich besonders Dr. rer. nat. Markus Köhler für seine Unterstützung in dieser Zeit danken.

Vielen Dank auch an Dr.-Ing. Malte Döntgen, Dr.-Ing. Torsten Methling und Oliver Jonas für das Korrekturlesen dieser Arbeit sowie die vielen fachlichen wie grammatikalischen Diskussionen. Darüber hinaus danke ich Adrian Nolte für die Durchführung der Sensitivitätsanalysen am Rechenzentrum.

Ein großer Dank gilt meinen Eltern, die mich in jeder Phase meiner Ausbildung unterstützt und motiviert haben.

Stuttgart, im April 2025

*Sascha Jacobs*

# Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen umfassenden Einblick in die chemisch-kinetisch kontrollierten Verbrennungsprozesse im Hoch- und Niedertemperaturbereich von alternativen, potentiellen CO<sub>2</sub>-neutralen Kraftstoffen zu erhalten. Für den Transportsektor wurden in diesem Zusammenhang Oxymethylenether (OME<sub>x</sub>: CH<sub>3</sub>O-[CH<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>-CH<sub>3</sub>) und Diethoxymethan (DEM: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-CH<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften als aussichtsreiche Kraftstoffsubstitute oder -additive für fossilen Dieseldieselkraftstoff identifiziert. Ein Schwerpunkt der Untersuchung liegt dabei in der Betrachtung des Oxidationsverhaltens von Dimethoxymethan (OME<sub>1</sub>), sowie dem Einfluss der Molekülstruktur auf die Verbrennungskinetik durch Verlängerung der CH<sub>2</sub>O-Gruppe innerhalb der OME<sub>1</sub>-Molekülstruktur oder das Ersetzen der Methylgruppe durch eine Ethylgruppe an den Endstellen.

Um ein fundamentales Verständnis der Verbrennungskemie zu erlangen, sowie für die rechnerische Modellierung des Verbrennungsprozesses wurde ein konsistenter und detaillierter Reaktionsmechanismus entwickelt. Um die chemischen Vorgänge, die während des Zündverzugs ablaufen, separat von den physikalischen Vorgängen zu betrachten, wurden Grundlagenuntersuchungen zur Zündcharakteristik im Stoßrohr und Einhubtriebwerk in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Kraftstoff/Luft-Verhältnis unter motorrelevanten Bedingungen durchgeführt. Eine systematische Untersuchung des Zündverhaltens zeigte, dass durch Verlängerung der Kettenlänge sich zu einem die Zündcharakteristik ändert und die Reaktivität erhöht wird. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass diese vielversprechenden und hochreaktiven Kraftstoffkandidaten keinen negativen Temperaturkoeffizienten aufweisen. Mit Hilfe von numerischen Untersuchungen zur Verbrennungskemie konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Kraftstoffe trotz dieser Unterschiede dennoch deutliche Gemeinsamkeiten in ihrer komplexen Reaktionskinetik aufweisen.

Der in dieser Arbeit vorgestellte ganzheitliche Ansatz aus Modellierung und Experimenten ist für eine vollständige Kraftstoffbetrachtung und -bewertung unverzichtbar, um letztlich einen sicheren und zuverlässigen sowie schadstoffarmen Motorbetrieb zu gewährleisten.

# Abstract

The present work aims to gain a comprehensive insight into the chemical kinetics of combustion processes in the high- and low-temperature range of alternative, CO<sub>2</sub>-neutral fuels. In this context, oxymethylene ethers (OME<sub>x</sub>: CH<sub>3</sub>O-[CH<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>-CH<sub>3</sub>) and diethoxymethane (DEM: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-CH<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) have been identified as promising substitutes or additives for fossil diesel fuel in the transportation sector due to their chemical and physical properties. A main focus of the investigation is the oxidation behavior of dimethoxymethane (OME<sub>1</sub>), as well as the influence of the molecular structure on the combustion kinetics by extension of the CH<sub>2</sub>O-group within the molecular structure of OME<sub>1</sub> or replacing the methyl group by an ethyl group at the terminals.

Consistent and detailed chemical kinetic reaction mechanisms were developed in order to gain a fundamental understanding of the combustion chemistry and for computational modeling of the combustion process. In order to consider the chemical processes that occur during ignition delay separately from the physical processes, fundamental investigations of the ignition characteristics were carried out in a shock tube and a rapid compression machine depending on pressure, temperature, and equivalence ratio under engine-relevant conditions. A systematic investigation of the ignition behavior showed that increasing the chain length, changes the ignition characteristics and increases the reactivity. Furthermore, it was observed that these promising and highly reactive fuel candidates did not exhibit a negative temperature coefficient. Based on numerical investigations of the combustion chemistry, it was shown that despite these differences, these fuels have significant similarities in their complex reaction kinetics.

The holistic approach of modeling and experiments, presented in this work, is essential for a complete fuel consideration and evaluation to ultimately ensure safe and reliable as well as low-emission engine operation.

# Veröffentlichungen

Die vorliegende Arbeit stützt sich in erster Linie auf die folgenden Veröffentlichungen, wobei die Analyse der Ergebnisse aktualisiert und in die Diskussion eingebracht wurde.

*Peer-reviewed Beiträge, die für diese Arbeit relevant sind.*

B. Lehrheuer, F. Hoppe, K.A. Heufer, S. Jacobs, H. Minwegen, J. Klankermayer, B. Heuser, S. Pischinger, Diethoxymethane as tailor-made fuel for gasoline controlled auto-ignition, Proc. Combust. Inst. 37 (2018) 4691-4698.

W.A. Kopp, L.C. Kröger, M. Döntgen, S. Jacobs, U. Burke, H.J. Curran, K.A. Heufer, K. Leonhard, Detailed kinetic modelling of dimethoxymethane. Part I: Experimental and theoretical study of the kinetics and reaction mechanism, Combust. Flame 189 (2018) 270-283.

S. Jacobs, M. Döntgen, A.B.S. Alquaity, W.A. Kopp, L.C. Kröger, U. Burke, H. Pitsch, K. Leonhard, H.J. Curran, K.A. Heufer, Detailed kinetic modelling of dimethoxymethane. Part II: Experimental and theoretical study of the kinetics and reaction mechanism, Combust. Flame 205 (2019) 522-533.

L. Cai, S. Jacobs, R. Langer, F. vom Lehn, K.A. Heufer, H. Pitsch, Auto-ignition of oxymethylene ethers (OME<sub>n</sub>, n = 2–4) as promising synthetic e-fuels from renewable electricity: Shock tube experiments and automatic mechanism generation, Fuel 264 (2020) 116711.

S. Jacobs, M. Döntgen, A.B.S. Alquaity, R. Hesse, S. Kruse, J. Beeckmann, L.C. Kröger, P. Morsch, K. Leonhard, H. Pitsch, K.A. Heufer, A Comprehensive Experimental and Kinetic Modeling Study of the Combustion Chemistry of Diethoxymethane, Energy Fuels 35 (2021) 16086-16100.

*Andere Beiträge, die für diese Arbeit relevant sind.*

F. vom Lehn, S. Jacobs, C. Bariki, Q. Mao, D. Yan, J. Beeckmann, K.A. Heufer, H. Pitsch, L. Cai, Combustion kinetics of the synthetic e-fuels methyl formate and dimethyl carbonate: A modeling and experimental study, 30. Deutscher Flammentag, September 28-29 (2021) Hannover, Germany.

*Experimentelle Untersuchungen in anderen peer-reviewed Beiträgen.*

D. Goeb, M. Davidovic, L. Cai, P. Pancharia, M. Bode, S. Jacobs, J. Beeckmann, W. Willems, K.A. Heufer, H. Pitsch, Oxymethylene Ether - n-Dodecane Blends Spray Combustion: Experimental Study and Large-Eddy Simulations, Proc. Combust. Inst. 38 (2021) 3417-3425.

*First-author Beiträge (Poster/Talk).*

S. Jacobs, U. Burke, L.C. Kröger, W.A. Kopp, M. Döntgen, K. Leonhard, H.J. Curran, K.A. Heufer, Fundamental investigation of the oxidation kinetics of dimethoxy methane, 5. International Conference "Tailor-Made Fuels from Biomass", June 20-22 (2017) Aachen, Germany.

S. Jacobs, U. Burke, L.C. Kröger, W.A. Wassja, M. Döntgen, K. Leonhard, H.J. Curran, K.A. Heufer, Experimental and theoretical study of the kinetics and reactions mechanism of dimethoxy methane, 8<sup>th</sup> European Combustion Meeting, April 15-17 (2017) Dubrovnik, Croatia.

S. Jacobs, K.A. Heufer, Kinetics investigation of the novel biofuels class oxymethylene ethers / OMEx, Bunsentagung - Kinetics in the Real World, May 10-12 (2018) Hannover, Germany.

S. Jacobs, L.C. Kröger, W.A. Kopp, M. Döntgen, U. Burke, K. Leonhard, H.J. Curran, K.A. Heufer, An experimental and modelling study of the combustion of dimethoxy methane, 37<sup>th</sup> International Symposium on Combustion, 29 July - 3 August (2018) Dublin, Ireland.

S. Jacobs, K.A. Heufer, An experimental and theoretical comparison of the novel e-fuel class oxymethylene ethers, 9<sup>th</sup> European Combustion Meeting, April 14-17 (2019) Lisbon, Portugal.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Zielsetzung . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Stand der Technik</b>	<b>10</b>
2.1	Experimentelle Arbeiten . . . . .	10
2.2	Kinetische Reaktionsmechanismen . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Experimentelle und theoretische Grundlagen</b>	<b>19</b>
3.1	Experimentelle Anlagen . . . . .	19
3.1.1	Stoßrohr . . . . .	19
3.1.2	Rapid Compression Machine . . . . .	26
3.2	Chemische Reaktionskinetik . . . . .	30
3.2.1	Theoretische Grundlagen . . . . .	31
3.2.2	Schematische Darstellung der Kraftstoffoxidation . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Kinetische Reaktionsmodellierung</b>	<b>41</b>
4.1	Konzept der Reaktionsklassen und Ratenregeln . . . . .	41
4.2	Mechanismusentwicklung . . . . .	45
4.2.1	Hoch- und Niedertemperaturkinetik von Oxymethylenethern . . . . .	46
4.2.2	Hoch- und Niedertemperaturkinetik von Diethoxymethan . . . . .	59
4.2.3	Thermodynamische Daten . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Oxidations- und Verbrennungskinetik von Di-Ethern</b>	<b>70</b>
5.1	Experimentelle und numerische kinetische Untersuchung von Oxymethylenethern . . . . .	70
5.1.1	Untersuchung des Zündverhaltens von OME <sub>1</sub> . . . . .	71
5.1.1.1	Reaktionspfad- und Sensitivitätsanalyse . . . . .	73
5.1.1.2	Einfluss der Zugabe von OME <sub>1</sub> auf die Verbrennungskinetik von <i>n</i> -Heptan . . . . .	77

5.1.1.3	Oxidationskinetik von Dimethylcarbonat . . . . .	83
5.1.2	Untersuchung des Zündverhaltens von OME <sub>2</sub> . . . . .	86
5.1.2.1	Reaktionspfad- und Sensitivitätsanalyse . . . . .	87
5.1.3	Untersuchung des Zündverhaltens von OME <sub>3</sub> . . . . .	90
5.1.3.1	Reaktionspfad- und Sensitivitätsanalyse . . . . .	91
5.1.4	Datensätze aus der Literatur . . . . .	95
5.1.5	Zusammenfassung OME <sub>x</sub> . . . . .	103
5.2	Experimentelle und numerische kinetische Untersuchung von Diethoxyme- than . . . . .	104
5.2.1	Untersuchung des Zündverhaltens von DEM . . . . .	104
5.2.1.1	Reaktionspfad- und Sensitivitätsanalyse . . . . .	107
5.2.2	Datensätze aus der Literatur . . . . .	112
5.2.3	Zusammenfassung DEM . . . . .	116
5.3	Vergleich der Selbstzündeigenschaften . . . . .	117
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>120</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>124</b>
	<b>Anhang</b>	<b>140</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung des Herstellungskreislaufprozesses für E-Fuels . . .	2
1.2	Schwarzrauchzahl von fossilem Diesel und OME <sub>1</sub> als Reinkraftstoff im Vergleich zu NO <sub>x</sub> -Emissionen . . . . .	3
1.3	Yield Sooting Index von OME <sub>1</sub> und DEM im Vergleich zu konventionellem Dieselkraftstoff . . . . .	4
1.4	Vergleich der Vorhersagen zur Zündverzugszeit von EtOH und DME . . . . .	7
1.5	Schematische Darstellung der Strukturformel von OME <sub>x</sub> , DEM und DMC . . . . .	9
2.1	Druck-Temperatur-Diagramm der Zündverzugszeitstudie von ST und RCM aus der Literatur zu OME <sub>1</sub> , OME <sub>2</sub> , OME <sub>3</sub> und DEM . . . . .	14
3.1	Schematischer Aufbau eines Stoßrohrs sowie qualitativer Ablauf der Versuchsdurchführung . . . . .	20
3.2	Stehender senkrechter Verdichtungsstoß . . . . .	21
3.3	HGD-Kinetikstoßrohr . . . . .	24
3.4	Druckverlauf mit der Zündverzugszeit von OME <sub>1</sub> im Stoßrohr . . . . .	25
3.5	Schematischer Aufbau des Einhubtriebwerks (RCM) . . . . .	26
3.6	Schematische Darstellung der Entstehung von Aufrollwirbeln durch die Kolbenbewegung während des Verdichtungsprozesses in der RCM . . . . .	27
3.7	HGD-Einhubtriebwerk (RCM) . . . . .	28
3.8	Druckverlauf mit der Zündverzugszeit von OME <sub>1</sub> in der RCM . . . . .	29
3.9	Schematische Darstellung des Reaktionsschemas für den Oxidationsprozess von Wasserstoff . . . . .	31
3.10	Schematische Darstellung der wichtigsten Reaktionswege für die Verbrennung von Di-Ether . . . . .	38
4.1	Bindungsdissoziationsenergien von OME <sub>x</sub> . . . . .	44
4.2	Bindungsdissoziationsenergien von DEM . . . . .	45
4.3	Hochdruckgeschwindigkeitskoeffizienten für unimolekulare Zerfallsreaktionen für OME <sub>1</sub> . . . . .	48

4.4	Vergleich der Hochdruckgeschwindigkeitskoeffizienten für unimolekulare Zerfallsreaktionen von OME <sub>2</sub> . . . . .	50
4.5	<i>Ab initio</i> Geschwindigkeitskonstanten im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen . . . . .	61
4.6	Hochdruckgeschwindigkeitskoeffizienten für unimolekulare Zerfallsreaktionen für DEM . . . . .	62
5.1	Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten und den Simulationsergebnissen von OME <sub>1</sub> in Luft . . . . .	72
5.2	Reaktionspfadanalyse von OME <sub>1</sub> für Temperaturen von $T = 600$ K, 825 K und 1050 K bei $p = 20$ bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft .	74
5.3	Sensitivitätsanalysen zur Zündverzugszeit von OME <sub>1</sub> für verschiedene Temperaturen (600 K, 825 K und 1050 K) unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft bei 20 bar . . . . .	76
5.4	Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten und Simulationsergebnissen von <i>n</i> -Heptan, OME <sub>1</sub> und Blend35 bei 20 bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft . . . . .	79
5.5	Zündverzugszeiten in Abhängigkeit von der OME <sub>1</sub> -Beimischung bei 20 bar und verschiedenen Temperaturen ( $T = 600$ K, 775 K, 900 K und 1050 K) unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft . . . . .	80
5.6	Molenbruchprofile des Radikalpools für verschiedene OME <sub>1</sub> -Mischungsverhältnisse und Temperaturen ( $T = 600$ K, 775 K, 900 K und 1050 K) bei 20 bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft . . . . .	81
5.7	Vergleich der experimentellen Daten und der Vorhersage des neu entwickelten Modells für die Oxidation von D50 im JSR . . . . .	82
5.8	Bindungsdissoziationsenergien von DMC . . . . .	84
5.9	Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten und den Simulationsergebnissen von DMC in Luft . . . . .	85
5.10	Reaktionspfadanalyse von DMC für Temperaturen von $T = 825$ K und $T = 1100$ K bei $p = 40$ bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft .	85
5.11	Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten und den Simulationsergebnissen von OME <sub>2</sub> in Luft . . . . .	86
5.12	Reaktionspfadanalyse von OME <sub>2</sub> für Temperaturen von $T = 600$ K, 825 K und 1050 K bei $p = 20$ bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft .	88
5.13	Sensitivitätsanalysen zur Zündverzugszeit von OME <sub>2</sub> für verschiedene Temperaturen (600 K, 825 K und 1050 K) unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft bei 20 bar . . . . .	90

---

5.14	Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten und den Simulationsergebnissen von OME <sub>3</sub> in Luft . . . . .	91
5.15	Reaktionspfadanalyse von OME <sub>3</sub> für Temperaturen von $T = 600$ K, 825 K und 1050 K bei $p = 20$ bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft .	92
5.16	Sensitivitätsanalysen zur Zündverzugszeit von OME <sub>3</sub> für verschiedene Temperaturen (600 K, 825 K und 1050 K) unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft bei 20 bar . . . . .	94
5.17	Vergleich zwischen experimentellen Daten von OME <sub>1-3</sub> und Vorhersagen von Literaturmechanismen . . . . .	96
5.18	Vergleich zwischen den experimentellen Daten und den Simulationsergebnissen der laminaren Brenngeschwindigkeiten für OME <sub>x</sub> . . . . .	97
5.19	Vergleich zwischen den experimentellen Daten und den Simulationsergebnissen der laminaren Brenngeschwindigkeiten für OME <sub>3</sub> . . . . .	99
5.20	Spezies-Molenbrüche als Funktion der Temperatur bei der Oxidation von OME <sub>1-3</sub> unter stöchiometrischen Bedingungen . . . . .	100
5.21	Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten und den Simulationsergebnissen von DEM in Luft . . . . .	105
5.22	Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten und den Simulationsergebnissen von DEM . . . . .	106
5.23	Reaktionspfadanalyse von DEM für Temperaturen von $T = 550$ K, $T = 800$ K und $T = 1050$ K bei $p = 30$ bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft . . . . .	108
5.24	Sensitivitätsanalysen zur Zündverzugszeit von DEM für verschiedene Temperaturen (550 K, 800 K und 1050 K) unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft bei 30 bar . . . . .	110
5.25	Vergleich zwischen den experimentellen Zündverzugszeiten und den Simulationsergebnissen von DEM unter verschiedenen höher verdünnten Bedingungen . . . . .	112
5.26	Sensitivitätsanalyse für das Zündverhalten von DEM unter stöchiometrischen und höher verdünnten Bedingungen . . . . .	113
5.27	Reaktionspfadanalyse von DEM für Bedingungen von $T = 1200$ K bei $p = 2$ bar unter stöchiometrischen und höher verdünnten Bedingungen . .	113
5.28	Vergleich zwischen experimentellen Daten und Simulationsergebnissen der laminaren Brenngeschwindigkeiten für DEM . . . . .	114
5.29	Molanteile der Haupt- und Zwischenspezies in einer brennstoffreichen Ethylen/ DEM/Sauerstoff/Argon-Flamme . . . . .	116

5.30 Vergleich der Vorhersagen zur Zündverzugszeit von $OME_{1,2,3}$ , DEM und DMC bei $p = 20$ bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft . . . . .	118
5.31 Variation der Zündverzugszeit mit DCN für $OME_x$ , DEM und dieselähnliche Kraftstoffe . . . . .	119

# Tabellenverzeichnis

1.1	Chemische und physikalische Eigenschaften von OME <sub>x</sub> , DEM und konventionellem Diesel. . . . .	5
4.1	Übersicht: Hoch- und Niedertemperaturreaktionsklassen . . . . .	42
5.1	Übersicht der untersuchten OME <sub>x</sub> -Kraftstoffgemische, die Versuchsbedingungen und die verwendeten Anlagen. . . . .	71
5.2	Übersicht der untersuchten OME <sub>1</sub> / <i>n</i> -Heptan-Kraftstoffgemische, die Versuchsbedingungen und die verwendeten Anlagen. . . . .	78
5.3	Übersicht der untersuchten Versuchsbedingungen für den DMC-Kraftstoff und die verwendeten Anlagen. . . . .	84
5.4	Übersicht der untersuchten DEM-Kraftstoffgemische, die Versuchsbedingungen und die verwendeten Anlagen. . . . .	104

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Buchstaben

Symbol	Formel	Einheit	Beschreibung
$A$		cm, mol, s	präexponentieller Faktor, Frequenzfaktor, Stoßfaktor
$a$	$= \sqrt{\kappa R_M T}$	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Schallgeschwindigkeit
$C$		$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	Konzentration
$c_p$	$= c_v + R_M$	$\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$c_v$	$= \frac{R_M}{\kappa - 1}$	$\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen
$E_a$		$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Aktivierungsenergie
$F$		—	Verbreiterungsfaktor
$f$		—	Freiheitsgrad
$H_u$		$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$	unterer Heizwert
$h$		$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$	spezifische Enthalpie
$G$		J	Freie Enthalpie, Gibbs-Energie
$K$		—	Gleichgewichtskonstante
$k$		cm, mol, s	Geschwindigkeitskonstante
$M$		$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Molare Masse
$n$		$\text{min}^{-1}$	Drehzahl

Symbol	Formel	Einheit	Beschreibung
$n$		—	Exponent des Temperaturabhängigkeitsfaktors
$n$		mol	Stoffmenge
$p$	$=\rho R_M T$ (ideales Gas)	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$	Druck
$R$	$= 8.315$	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	universelle Gaskonstante
$R_M$	$= \frac{R}{M}$	$\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$	spezifische Gaskonstante
$r$		$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}}$	Reaktionsgeschwindigkeit
$S$		$\frac{\text{J}}{\text{K}}$	Entropie
$S$		—	Sensitivitätskoeffizient
$s$		$\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$	spezifische Entropie
$s_L$		$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Laminare Brenngeschwindigkeit
$T$		K	Temperatur
$t$		s	Zeit
$u, v, w$		$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Geschwindigkeitskomponenten in $x$ -, $y$ -, $z$ -Richtung
$V$		$\text{m}^3$	Volumen
Vol.-%		% ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )	Volumenprozent
$w$		—	Massenanteil
w%		% (g/g)	Massenprozent
$x$		—	Stoffmengenanteil
$x, y, z$		m	räumliche, kartesische Koordinaten

## Griechische Buchstaben

Symbol	Formel	Einheit	Beschreibung
$\epsilon$		—	Verdichtungsverhältnis
$\kappa$	$= \frac{c_p}{c_v}$	—	Isentropenexponent
$\lambda$		—	Kraftstoff/Luft-Verhältnis, Luftverhältnis
$\mu$		$\frac{\text{kg}}{\text{m s}}$	Dynamische Viskosität
$\mu$		$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Chemisches Potential
$\nu$	$= \frac{\mu}{\rho}$	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	Kinematische Viskosität
$\nu$		—	Stöchiometrischer Koeffizient
$\rho$		$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Dichte
$\tau$		—	Zündverzugszeit, Verweilzeit
$\phi$		—	Kraftstoff/Luft-Verhältnis, Brennstoffverhältnis

## Zeichen oberhalb einer Größe

Symbol	Beschreibung
$\hat{\quad}$	Zustandsgröße nach Stoß

## hochgestellte Indizes

Symbol	Beschreibung
'	Edukte
"	Produkte
·	Radikale
*	kritische Größe

Symbol	Beschreibung
--------	--------------

$^0$	Standardbedingungen ( $T = 298.15$ K und $p = 1$ atm)
------	---

## tiefgestellte Indizes

Symbol	Beschreibung
--------	--------------

ad	adiabat
----	---------

b	Rückwärts (engl. <i>backward</i> )
---	------------------------------------

EOC	Kompressionsende (engl. <i>end-of-compression</i> )
-----	---

f	Vorwärts (engl. <i>forward</i> )
---	----------------------------------

$i$	Laufzahl
-----	----------

$x$	Anzahl an $-\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe in der Molekülstruktur von $\text{OME}_x$
-----	--

0	Ruhegrößen
---	------------

## verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung
-----------	--------------

AGR	Abgasrückführung
-----	------------------

AFIDA	Zündgüteprüfgerät mit konstanten Brennkammervolumen (engl. <i>advanced fuel ignition delay analyzer</i> )
-------	---

BDE	Bindungsdissoziationsenergie
-----	------------------------------

Blend35	Kraftstoffgemisch aus 35 Vol.-% $\text{OME}_1$ und 65 Vol.-% $n$ -Heptan
---------	--

BR	Verzweigungsverhältnis (engl. <i>branching ratio</i> )
----	--

CAE	Rechnergestützte Entwicklung (engl. <i>computer-aided engineering</i> )
-----	---

CZ	Cetanzahl
----	-----------

CCV	Zylindrische Brennkammer (engl. <i>cylindrical combustion vessel</i> )
-----	--

<b>Abkürzung</b>	<b>Beschreibung</b>
CVS	Simulation unter Annahme eines konstanten Volumenreaktors (engl. <i>constant volume simulation</i> )
DCN	Abgeleitete Cetanzahl (engl. <i>derived cetane number</i> )
EI-MBMS	Elektronenionisations-Molekularstrahl-Massenspektrometrie-system (engl. <i>electron impact molecular-beam mass-spectrometer</i> )
FAME	Fettsäuremethylester (engl. <i>fatty acid methyl ester</i> )
FSC	Fuel Science Center
HAB	Höhe über Brenner (engl. <i>height above burner</i> )
HCCI	Homogene Kompressionszündung (engl. <i>homogeneous charge compression</i> )
HGD	Lehrstuhl für Hockdruck-Gasdynamik der RWTH Aachen University
HT	Hochtemperatur
ITV	Institut für Technische Verbrennung der RWTH Aachen University
JSR	Homogenisierter Rührreaktor (engl. <i>jet-stirred reactor</i> )
LFB	Laminarer Gegenstrombrenner (engl. <i>laminar counterflow burner</i> )
LFR	Laminarer Strömungsreaktor (engl. <i>laminar flow reactor</i> )
LTT	Institut für Technische Thermodynamik der RWTH Aachen University
$Ma$	Mach-Zahl
NAMOSYN	Nachhaltige Mobilität mit synthetischen Kraftstoffen
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NT	Niedertemperatur
NTC	Negativer Temperaturkoeffizient (engl. <i>negative temperature coefficient</i> )

---

<b>Abkürzung</b>	<b>Beschreibung</b>
OT	Oberer Totpunkt
ROP	Reaktionspfadanalyse (engl. <i>rate of production</i> )
ROZ	Research-Oktanzahl
PM	Feinstaub (engl. <i>particulate matter</i> )
PSR	<i>Perfectly-stirred reactor</i>
PTL	Power-to-Liquid
P2X	Power-to-X
RCM	Einhubtriebwerk (engl. <i>rapid compression machine</i> )
RK	Reaktionsklasse
RMG	Reaction Mechanism Generator
SCV	Kugelförmige Verbrennungsgefäß (engl. <i>spherical combustion vessel</i> )
SR	Strömungsreaktor
ST	Stoßrohr (engl. <i>shock tube</i> )
TME	Lehrstuhl für Thermodynamik mobiler Energiewandlungssysteme der RWTH Aachen University
TMFB	Tailor-made fuels from biomass
UT	Unterer Totpunkt
YSI	Yield Sooting Index
0D	Nulldimensional
1D	Eindimensional
$\infty$	Pyrolyse

## Moleküle

Symbol	Summenformel	Beschreibung
DEC	$C_2H_5OC(=O)C_2H_5$	Diethylcarbonat
DEE	$C_2H_5OC_2H_5$	Diethylether
DEM	$C_2H_5OCH_2OC_2H_5$	Diethoxymethan
DMC	$CH_3OC(=O)CH_3$	Dimethylcarbonat
DME, OME <sub>0</sub>	$CH_3OCH_3$	Dimethylether
EF	$C_2H_5OCHO$	Ethylformiat
EtOH	$C_2H_5OH$	Ethanol
FA, -	$CH_2O$ , $H\dot{C}O$	Formaldehyd, Formyl-Radikal
MeOH, -	$CH_3OH$ , $CH_3\dot{O}$	Methanol, Methoxy-Radikal
MethoxyMeOH	$CH_3OCH_2OH$	Methoxymethanol
MF	$CH_3OCHO$	Methylformiat
MMF	$CH_3OCH_2OCHO$	Methoxymethylformiat
RH	-	Kraftstoff
$\dot{R}$	-	Kraftstoffradikal
$R\dot{O}_2$	-	(Alkyl-)Peroxy-Radikal
ROOH	-	(Alkyl-)Hydroperoxid
$\dot{Q}OOH$	-	(Alkyl-)Hydroperoxid-Radikal
$\dot{O}OQOOH$	-	Peroxyhydroperoxyl-(Alkyl-) Radikal
$HO_2Q=O$	-	Ketohydroperoxid
$\dot{O}Q=O$	-	Carbonyl-(Alkoxy-)Radikal
OME <sub>x</sub>	$CH_3O-[CH_2O]_x-CH_3$	Oxymethylenether
OME <sub>1</sub> , DMM	$CH_3OCH_2OCH_3$	Dimethoxymethan

Symbol	Summenformel	Beschreibung
OME <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	2,4,6-Trioxaheptan
OME <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	2,4,6,8-Tetraoxanonan
-, -	Ar, He, N <sub>2</sub>	Argon, Helium, molekularer Stickstoff
-, -	CH <sub>4</sub> , $\dot{\text{C}}\text{H}_3$	Methan, Methyl-Radikal
-, -	CO, CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffmonoxid, -dioxid
-, -	H <sub>2</sub> , $\dot{\text{H}}$	molekularer Wasserstoff, Wasserstoff-Radikal
-, -	H <sub>2</sub> O, $\dot{\text{O}}\text{H}$	Wasser, Hydroxyl-Radikal
-, -	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , $\dot{\text{H}}\text{O}_2$	Wasserstoffperoxid, Hydroperoxyl-Radikal
-	HC	Kohlenwasserstoffe
-, -	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ethin, Acetylen
-, -	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethen, Ethylen
-, -	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethan
-, -	NO <sub>x</sub>	Stickoxide (NO + NO <sub>2</sub> )
-, -	O <sub>2</sub> , $\ddot{\text{O}}$	molekularer Sauerstoff, Sauerstoff-Radikal
-	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> cy13	Methoxy-1,3-Dioxetan
-	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> cy15	1,3,5-Trioxan
-	<i>n</i> C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<i>n</i> -Pentan
-	<i>n</i> C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	<i>n</i> -Heptan
-	<i>n</i> C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	<i>n</i> -Hexadecan (Cetan)
-	<i>iso</i> C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	<i>iso</i> -Oktan
-	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	$\alpha$ -Methylnaphtalin

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Die Vorgaben des Pariser Weltklimaabkommens, die globale Erderwärmung auf 1.5°C im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter zu beschränken, stellt derzeit eine enorme Herausforderung an die Weltgesellschaft dar. Nach dem Bundes-Klimaschutzgesetz muss Deutschland hierzu bis zum Jahr 2045 treibhausneutral werden, d. h. es muss ein Gleichgewicht zwischen emittierten Treibhausgasen und deren Abbau bestehen. Im Vergleich zum Jahr 1990 sind die Emissionen in Deutschland zwar bereits um fast 40% zurückgegangen, dennoch wurden im Jahr 2021 rund 762 Millionen Tonnen Treibhausgase emittiert, gemessen in CO<sub>2</sub>-Äquivalenten. Hierbei belaufen sich die ausgestoßene CO<sub>2</sub>-Äquivalente allein im Sektor Verkehr auf rund 148 Millionen Tonnen. [1, 2] Daher benötigt man zur Erreichung der Klimaziele sektorübergreifende Lösungen zur signifikanten Reduzierung der Treibhausgasemissionen. Die Verbrennung fossiler Energieträger beschleunigt aber nicht nur den Klimawandel, sondern schädigt durch Luftverschmutzung, durch bspw. Stickoxide (NO<sub>x</sub>) und Rußpartikeln (Feinstaub, kurz PM, engl. *particulate matter*), zusätzlich auch die Gesundheit. Zur Einhaltung der Grenzwerte von ständig verschärften Emissionsvorschriften werden moderne Verbrennungsmotoren zwar immer effizienter, aber in Anbetracht, dass das Vorkommen von Rohöl als fossiler Energieträger auf unserem Planeten begrenzt ist, kann die Mobilitätswende nur mithilfe erneuerbarer Energien, d. h. Sonnenenergie, Wind- und Wasserkraft sowie Biomasse, gelingen.

Daher ist die Herstellung klimaneutraler, synthetischer Kraftstoffe aus regenerativen Energiequellen, die das Potenzial haben den Verbrennungsprozess zu optimieren, eine vielversprechende Lösung, um die doppelte Herausforderung von Ressourcenverbrauch und Emissionen zu bewältigen. Hierbei lassen sich alternative Kraftstoffe in drei Gruppen klassifizieren, wobei die einzelnen Kategorien nicht streng definiert sind. Bio-Fuels werden aus Biomasse erzeugt und werden aktuell in Deutschland in Form von Bio-Ethanol (kurz EtOH: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) mit einem Volumenanteil von bis zu 10% in Benzin (E5- bzw. E10-Kraftstoff) oder in Form von Fettsäuremethylester (kurz FAME, engl. *fatty acid methyl ester*) mit einem Volumenanteil von maximal 7% zu konventionellem Diesel (B7-Kraftstoff) beigemischt. Die Herstellung der ersten Generation an Bio-Fuels steht aber in Konkurrenz zur Nahrungs- und Futtermittelproduktion, da als Ausgangsstoffe bspw. Getreide, Zuckerrüben oder Rapsöl eingesetzt werden, die darüber hinaus noch entsprechend große Anbauflächen und Wassermengen benötigen. Aufgrund dieser Problematik sind Bio-Fuels der ersten Generation nicht pauschal umwelt- oder klimafreundlich und stehen daher auch zunehmend in der Kritik. Dagegen werden Bio-Fuels der zweiten Generation nicht aus eigens dafür angebauten Pflanzen gewonnen, sondern nutzen Pflanzenreste (bspw. Stroh

oder Forstabfällen) als Rohstoff und dementsprechend ist ihre Ökobilanz deutlich besser. Demgegenüber werden unter dem Begriff *Power-to-Liquid* (kurz PtL) verschiedene technische Verfahren zusammengefasst, die stoffliche Energieträger mithilfe elektrischer Energie erzeugen. Die Herstellung sogenannter E-Fuels über PtL-Herstellungsprozessen werden als synthetische Kraftstoffe der dritten Generation bezeichnet. In einem mehrstufigen Herstellungsprozess wird zuerst Wasser ( $H_2O$ ) per Elektrolyse, idealerweise mittels regenerativem Strom, in seine Ausgangsstoffe Wasserstoff ( $H_2$ ) und Sauerstoff ( $O_2$ ) aufgespalten. Anschließend wird der gewonnene Wasserstoff mit Kohlenstoff (C), welches mithilfe von Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) aus industriellen Prozessen oder aus der Atmosphäre extrahiert werden kann, gebunden und zu einem flüssigen Kraftstoff synthetisiert. Bild 1.1 zeigt schematisch den Kreislaufprozess zur Herstellung von E-Fuels. Ein weiterer Vorteil der E-Fuels liegt darin, dass die bestehende Infrastruktur (Fahrzeuge, Tankstellen) weiterhin genutzt werden kann. Neben der Elektromobilität und der Verbesserung der Motorkonstruktion stellen diese Kraftstoffe eine aussichtsreiche Alternative dar.

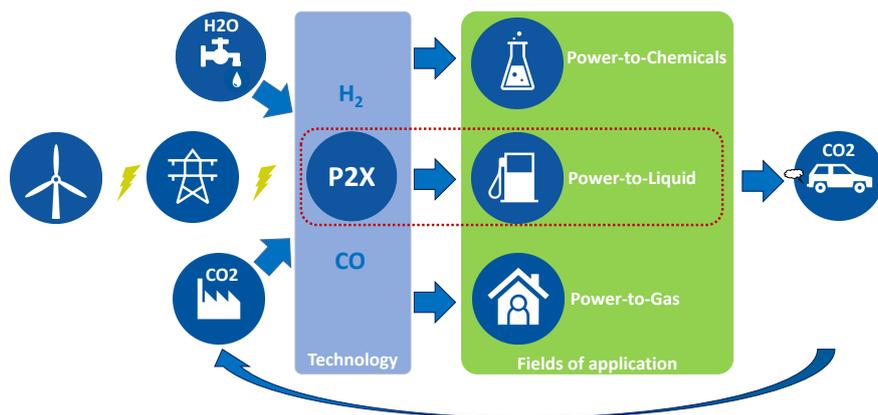


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung des Herstellungskreislaufprozesses für E-Fuels. Adaptiert nach [3].

In diesem Zusammenhang wurden Oxymethylenether (kurz  $OME_x$ :  $CH_3O-[CH_2O]_x-CH_3$ ), die zur Klasse der Di-Ether oder Acetale gehören, im Rahmen des Kopernikus-Projektes: Erforschung, Validierung und Implementierung von „*Power-to-X*“ (kurz P2X) Konzepten als potenzielle zukünftige Kraftstoffkandidaten identifiziert [3]. In zahlreichen Studien wurde bereits der Einfluss von  $OME_x$  auf die Verbrennungs- und Emissionsverhalten in Dieselmotoren untersucht [4, 5]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass  $OME_x$  den  $NO_x$ /Rußpartikel-Zielkonflikt (engl.  $NO_x/PM$ -*trade-off*) verbessern [6–8], prinzipiell die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC) im Abgas verringern [9–11] und das Verbrennungsgeräusch teilweise reduzieren kann [11]. Es wird angenommen, dass die Unterdrückung der Rußbildung auf die in ihrer gesättigten Molekülstruktur eingebetteten C–O-Anteile, die die Bildung des Rußvorläufers Acetylen

( $C_2H_2$ ) durch die Bildung von CO in der Reaktionszone unterdrückt, sowie auf das Fehlen von C–C-Verbindungen und den hohen Sauerstoffgehalt zurückzuführen ist [5, 12]. Allerdings sind aufgrund der Molekülstruktur höhere Formaldehyd-Konzentrationen (kurz FA:  $CH_2O$ ) zu erwarten [13, 14]. Der Vorteil von  $OME_1$  aufgrund seiner Verbrennungseigenschaften ist in Bild 1.2 bezüglich des Zielkonflikts zwischen Rußbildung und Stickoxidemission dargestellt. Im Gegensatz zu fossilem Dieselkraftstoff ist durch innermotorische Maßnahmen eine Reduktion der Stickoxide ohne Erhöhung der Rußemissionen möglich.

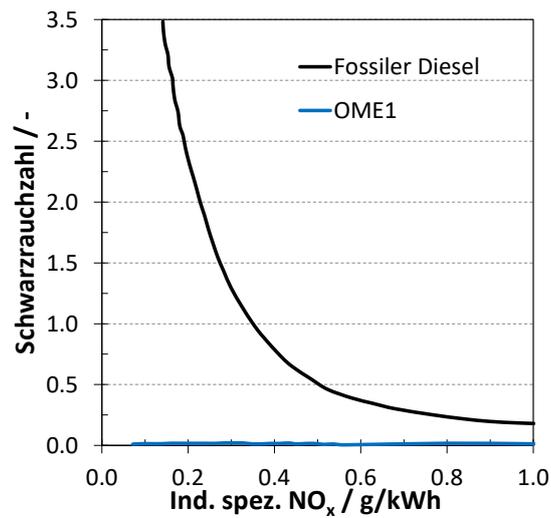


Abbildung 1.2: Schwarzauchzahl (Ruß) von fossilem Diesel und  $OME_1$  als Reinkraftstoff im Vergleich zu den  $NO_x$ -Emissionen eines Einzylindermotors (Lastpunkt: Drehzahl  $n = 2280 \text{ min}^{-1}$  und einem effektiven Mitteldruck von  $p_{me} = 9.4 \text{ bar}$ ). Adaptiert nach [15].

In neueren Studien wurde der Herstellungsprozess von  $OME_1$ , welches in der  $OME_x$ -Gruppe die einfachste lineare Molekülstruktur hat, untersucht und hierbei wurde zwischen zwei möglichen  $OME_1$ -Synthesewege unterschieden: (i) die konventionelle Herstellung über die Kondensation von Methanol (kurz MeOH:  $CH_3OH$ ) und Formaldehyd (FA Route) [16, 17] sowie (ii) eine neue katalytische Umwandlung, die die direkte Synthese von  $OME_1$  aus MeOH,  $CO_2$  und  $H_2$  ermöglicht (direkte Route) [18, 19]. Ein Vergleich der Umweltauswirkungen und der Exergieeffizienz für beide  $OME_1$ -Syntheserouten wurde in der Arbeit von Deutz et al. [15] analysiert und zeigt, dass im Vergleich zur FA Route die exergetische Effizienz durch die direkte Route von 74% auf 86% verbessert werden konnte. Des Weiteren zeigen weitere Studien [6, 20, 21], dass eine effiziente Synthese von  $OME_x$  mit höherer Kettenlänge aus  $OME_1$  und Trioxan erfolgen kann.

Die Struktur dieser Kraftstoffe, mit abwechselnden Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen, weisen jedoch eine hohe Wasserlöslichkeit sowie eine geringe Energiedichte auf. Diese Nachteile kann durch das Ersetzen der Methylgruppen durch längere Alkylgruppen an den Endstellen überwunden werden. In diesem Zusammenhang wurde Diethoxymethan

(kurz DEM:  $C_2H_5O-CH_2O-C_2H_5$ ), auch Ethylal genannt, bereits in früheren Kraftstoffentwicklungsprozessen als hochinteressante Kraftstoffkomponente identifiziert [22]. Unter Verwendung innovativer Motorkonzepte konnte eine sauberere und effizientere Verbrennung erzielt werden [23], obwohl längere Alkylgruppe eigentlich ein höheres Rußpotential besitzen. Die Neigung zur Rußbildung können durch den sogenannten *Yield Sooting Index* (kurz YSI) charakterisiert werden. Dieser Parameter basiert auf der maximalen Rußkonzentration, der in einer Methan ( $CH_4$ )-Gleichstrom-Diffusionsflamme, dotiert mit 1000 ppm des jeweiligen Kraftstoffkandidatens, gemessen wird. Hierzu zeigen die Untersuchungen von der Pfefferle Lab Group der Yale University [24], dass sowohl  $OME_1$  als auch DEM Vorteile bei den Rußemissionen haben. Bild 1.3 zeigt, dass das Verhältnis von YSI zum unteren Heizwert ( $H_u$ ) der beiden Di-Ether Kraftstoffe um mindestens eine Größenordnung niedriger ist als die eines zertifizierten Dieseldieselkraftstoffs. Das Verhältnis von YSI und  $H_u$  wurde hier gewählt, um den Energieverlust der Sauerstoffatome zu berücksichtigen.

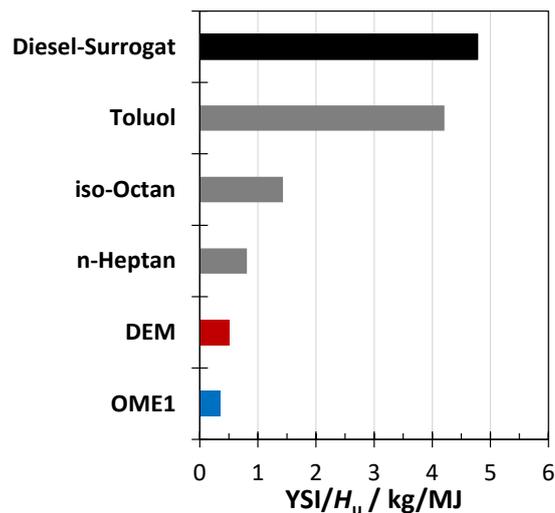


Abbildung 1.3: *Yield Sooting Index* von  $OME_1$  und DEM im Vergleich zu konventionellem Dieseldieselkraftstoff sowie einige seiner Bestandteile. Adaptiert nach [24].

Darüber hinaus wird das Potenzial von DEM als zukünftigen Kraftstoffkandidaten durch den im Exzellenzcluster „Tailor-Made Fuels from Biomass“ (kurz TMFB) an der RWTH Aachen University entwickelten energieeffizienten und nachhaltigen Produktionspfad unterstrichen [18, 19]. Hierbei können biobasiertes EtOH und  $CO_2$  als Rohstoff für Kohlenstoff in Verbindung mit „grünem Wasserstoff“ aus der Wasserelektrolyse zu DEM kombiniert werden, wodurch die energieintensive Oxidation von MeOH zu FA des etablierten industriellen Produktionsprozesses entfällt [23]. Diese Produktionseigenschaften stimmen ebenfalls sehr gut mit den erklärten Zielen des neuen Exzellenzclusters „The Fuel Science Center“ (kurz FSC) an der RWTH Aachen University überein [25]. Ziel des FSC ist

die integrierte Umwandlung von biobasierten Kohlenstoff-Rohstoffen und  $\text{CO}_2$  mit erneuerbarem Strom in flüssige Energieträger mit hoher Energiedichte („Bio-Hybrid-Fuels“). Die Motivation besteht darin, die Vorteile von Bio-Fuels und E-Fuels zu kombinieren, um einen nachhaltigen Markt für flüssige Verkehrskraftstoffe zu schaffen. Im Hinblick zur Sicherstellung eines stabilen Motorbetriebs ist die Kenntnis über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der in dieser Arbeit diskutierten E-Fuels und Bio-Hybrid-Fuels als aussichtsreiche Substitute bzw. Teils Substitute für fossilen Kraftstoff erforderlich. Ein Vergleich einiger wichtiger Kenndaten von  $\text{OME}_{1,2,3}$  und DEM zu fossilem Diesel ist in Tabelle 1.1 gegeben.

Tabelle 1.1: Chemische und physikalische Eigenschaften von  $\text{OME}_x$ , DEM und konventionellem Diesel.

	$\text{OME}_1$	$\text{OME}_2$	$\text{OME}_3$	DEM	Diesel B7 (EN590)
Summenformel	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{CH}_{1.83}\text{O}_{0.01}$ <sup>e)</sup>
Sauerstoffgehalt / w%	42.1	45.2	47.0	30.7	0.8 <sup>c)</sup>
Molare Masse / $\text{g mol}^{-1}$	76.1	106.1	136.1	104.1	$\approx 233$ <sup>c)</sup>
Dichte / $\text{g cm}^{-3}$ bei $20^\circ\text{C}$	0.86 <sup>g)</sup>	0.96 <sup>h)</sup>	1.02 <sup>h)</sup>	0.83 <sup>d)</sup>	$0.82 - 0.845$ <sup>c)*</sup>
Kin. Viskosität / $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ bei $40^\circ\text{C}$	0.37 <sup>a)</sup>	0.559 <sup>c)</sup>	0.866 <sup>c)</sup>	0.507 <sup>i)**</sup>	$2 - 4.5$ <sup>a)</sup>
Siedepunkt / $^\circ\text{C}$	42 <sup>a)</sup>	105 <sup>a)</sup>	156 <sup>a)</sup>	87 <sup>d)</sup>	$170 - 390$ <sup>b)</sup>
Schmelzpunkt / $^\circ\text{C}$	-105 <sup>b)</sup>	-70 <sup>a)</sup>	-43 <sup>a)</sup>	-67 <sup>i)</sup>	$-20 - 0$ <sup>b)</sup>
Flammpunkt / $^\circ\text{C}$	-18 <sup>g)</sup>	12 <sup>a)</sup>	51 <sup>a)</sup>	-5 <sup>S)</sup>	$> 55$ <sup>b)</sup>
Zündpunkt / $^\circ\text{C}$	220 <sup>c)</sup>	200 <sup>c)</sup>	235 <sup>c)</sup>	240 <sup>i)</sup>	$\approx 220$ <sup>b)</sup>
Heizwert / $\text{MJ kg}^{-1}$	22.4 <sup>b)</sup>	20.6 <sup>b)</sup>	19.4 <sup>b)</sup>	29.7 <sup>d)</sup>	42.5 <sup>b)</sup>
DCN / -	24 <sup>a)</sup>	64 <sup>a)</sup>	71 <sup>a)</sup>	57.3 <sup>f)</sup>	54 <sup>a)</sup>

Referenzen: a) = [13], b) = [26], c) = [27], d) = [23], e) = [28], f) = [29]

Datenblätter: g) = Fa. INEOS Paraform, h) = Fa. Wacker Chemie AG, i) = Fa. Sigma-Aldrich

\* bei  $15^\circ\text{C}$ , \*\* bei  $25^\circ\text{C}$

Ein offensichtlicher Unterschied ist natürlich, dass oxygenerierte Kraftstoffe über einen höheren Sauerstoffgehalt als fossile Kraftstoffe verfügen. Aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes der Di-Ether, die von 42 w% bei  $\text{OME}_1$  bis zu fast 50 w% bei langkettigen  $\text{OME}_x$  sowie 30.7 w% bei DEM reicht, resultiert ein Heizwert, der um etwa die Hälfte geringer ist im Vergleich zum konventionellen Diesel. Infolgedessen kann ein höherer Kraftstoffverbrauch erwartet werden. Durch Verlängerung der Kettenlänge und damit einhergehender Erhöhung der molaren Masse steigt entsprechend der Siedepunkt. Dennoch liegen alle Siedepunkte unterhalb vom herkömmlichen Diesel. Aufgrund der niedrigen Siedepunkte in Kombination mit Flammpunkten unterhalb von  $23^\circ\text{C}$  müssen  $\text{OME}_{1,2}$  und DEM nach

der Verordnung (EG) Nr.1272/2008 (CLP) mit einem entsprechenden Gefahrensymbol als leicht entzündbar gekennzeichnet werden. Die kinematische Viskosität der Di-Ether liegt unter der entsprechenden Diesel EN 590 Norm (EN ISO 3104), dagegen liegt die Dichte der hier diskutierten OME<sub>x</sub>-Kraftstoffe über der Anforderung für Diesel (EN ISO 3675). Die wichtige Anforderung an die Zündwilligkeit ist jedoch, bis auf die Ausnahme von OME<sub>1</sub>, für die höheren OME<sub>x</sub> sowie für DEM gegeben und liegen mit Cetanzahlen zwischen 57 und 71 oberhalb der Mindestanforderung von Diesel. Als charakteristische Zahl für die Zündqualität wurde in diesem Fall die abgeleitete Cetanzahl (kurz DCN, engl. *derived cetane number*) gewählt. Demzufolge erfüllen OME<sub>2,3</sub> und DEM weitestgehend die chemischen und physikalischen Eigenschaften von konventionellem Diesel, sodass ihre Anwendung ohne erhebliche technische Anpassungen am Motor oder Einspritzsystem möglich wäre. Darüber hinaus zeigen zahlreiche Studien, dass OME<sub>2-4</sub>- und OME<sub>3-5</sub>-Kraftstoffgemische aufgrund ihrer sehr dieselähnlichen Kraftstoffeigenschaften sich am besten für die Verwendung in aktuellen Verbrennungsmotoren eignen [6, 13, 30, 31].

Der Ablauf des Oxidationsprozesses von Kraftstoffen wird durch ein komplexes Reaktionsschema bestimmt und die entsprechende Reaktionskinetik kann sich in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Kraftstoff/Luft-Verhältnis grundlegend unterscheiden. Die Selbstzündeigenschaft eines Kraftstoffs wird durch die Zündwilligkeit charakterisiert. Kraftstoffe für Ottomotoren sollen daher eine geringe Zündwilligkeit besitzen, um nicht unkontrolliert durch eine spontane Selbstentzündung im Brennraum zu verbrennen, was als Folge zu starken Druckschwankungen im Zylinder führen würde (Klopfen). Als Maß für die Klopfestigkeit wurde die Research-Oktananzahl (kurz ROZ) definiert. Die ROZ gibt an, wie viel Volumenprozent *iso*-Oktan (*iso*C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, ROZ = 100) eine Mischung mit *n*-Heptan (*n*C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, ROZ = 0) enthält. Ein Kraftstoff mit einer hoher ROZ ist bspw. Ethanol (ROZ = 111.4 [32]). Im Arrhenius-Diagramm zeigt die Reaktivität von EtOH bei einem Druck von 20 bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft eine nahezu konstante globale Aktivierungsenergie. Dies führt in der Arrhenius-Darstellung der Zündverzugszeit über den Kehrwert der Temperatur zu einem linearen Verlauf (s. Bild 1.4, links).

Dieselmotoren sollen dagegen eine hohe Zündwilligkeit besitzen. Die Cetanzahl (kurz CZ) steht in enger Beziehung zur Zündverzugszeit und ist ein Maß, wie viel Volumenprozent eine Mischung aus *n*-Hexadecan (*n*C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, CZ = 100), früher auch als Cetan bezeichnet, und  $\alpha$ -Methylnaphtalin (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>, CZ = 0) besteht. Ein hochreaktiver Kraftstoff ist bspw. Dimethylether (kurz DME: CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>), kann hier auch als OME<sub>0</sub> betrachtet werden, und besitzt eine CZ von 55 [32]. Im Vergleich zu EtOH zeigt DME bereits bei niedrigen Temperaturen eine ausgeprägte Reaktivität unter denselben Bedingungen. Bild 1.4 (rechts) zeigt die chemische Zündverzugszeit von DME bei einem Druck von 20 bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft. Es ist zu erkennen, dass sich

die Zündcharakteristik in Abhängigkeit der Temperatur unterscheidet. Daher ist in diesem Fall eine Einteilung in verschiedene reaktionskinetische Temperaturbereiche sinnvoll. DME zeigt Arrhenius-ähnliches Verhalten für sehr hohe ( $T > 1100$  K bei 20 bar) und niedrige Temperaturen ( $T < 700$  K bei 20 bar). Im mittleren Temperaturbereich zeigt DME das typische S-förmige NTC-Verhalten (engl. *negative temperature coefficient*) von hochreaktiven Kraftstoffen, d. h. mit steigender Temperatur nimmt die Reaktivität ab. Es gibt jedoch keine strikte Einteilung der Temperaturbereiche, da sie neben den genannten Bedingungen auch von der Reaktivität des betrachteten Kraftstoffes abhängt. Im direkten Vergleich zeigen somit EtOH und DME ein anderes Selbstzündverhalten, obwohl beide Kraftstoffe Isomere sind, d. h. es sind chemische Verbindungen mit derselben Summenformel (hier:  $C_2H_6O$ ), die aber eine unterschiedliche Molekülstruktur aufweisen. Dadurch besitzen sie auch verschiedene chemische oder physikalische Eigenschaften.

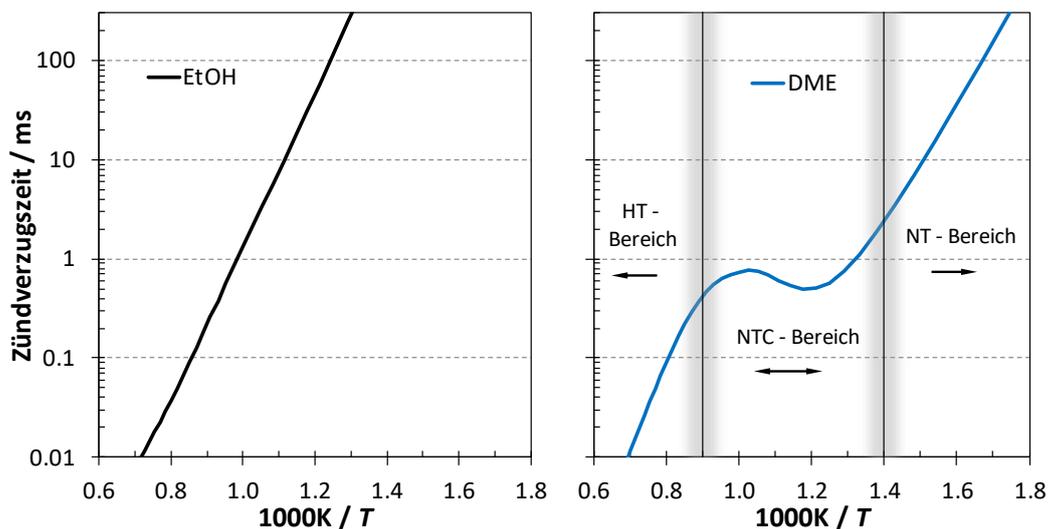


Abbildung 1.4: Vergleich der Vorhersagen zur Zündverzugszeit von EtOH und DME des NUIG1.1 Mechanismus [33] unter Annahme eines konstanten Volumenreaktors bei 20 bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft. Links: Arrhenius-ähnliches Zündverhalten von EtOH. Rechts: Die verschiedenen Temperaturbereiche für die Oxidation von DME.

Für eine saubere und bessere Verbrennung im Dieselmotor ist es daher notwendig, die ablaufenden Prozesse zwischen Einspritzbeginn und Druckerhöhung infolge des Brennverlaufs zu untersuchen. Der entsprechende Kurbelwinkelbetrag dieser Verzögerung wird durch die Zündverzugszeit beschrieben. Die Kenntnis der Zündcharakteristik ermöglicht eine Optimierung der Einspritzstrategie im Dieselmotor und ein harter Dieselschlag (Nageln) kann bspw. somit vermieden werden. Demzufolge gehört der Selbstzündprozess zu den zentralen Themen der dieselmotorischen Verbrennung. Während des Zündverzugs im Dieselmotor laufen eng miteinander verknüpfte physikalische und chemische Teilprozesse ab, die sich teilweise zeitlich überlagern. Zu den physikalischen Vorgängen gehören u. a.

Zerstäubung, Verdampfung und Mischung bis zur Bildung eines zündfähigen Gemisches. Neben den physikalischen Prozessen wird der Ablauf der Oxidation von konventionellen und alternativen Kraftstoffen von einer Vielzahl an Elementarreaktionen bestimmt, die während des chemischen Zündvorgangs ablaufen. Zur Analyse und Optimierung des Verbrennungsprozesses ist es daher erstrebenswert, diese chemischen Reaktionen zu verstehen, was einen Schwerpunkt dieser Arbeit darstellt.

## 1.2 Zielsetzung

Zur Optimierung des Brenn- und Emissionsverhaltens von Motoren und Kraftstoffen sind Untersuchungen der Kraftstoffkinetik unverzichtbar. Ziel dieser Arbeit ist daher die experimentelle und theoretische Untersuchung der Reaktionskinetik von den Kraftstoffen  $\text{OME}_x$  und DEM. Dabei werden die Oxidationswege bei niedrigen, mittleren und hohen Temperaturen abgedeckt, um somit eine umfassende Beschreibung der Verbrennungschemie unter motorrelevanten Bedingungen zu ermöglichen. In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung des chemischen Oxidationsmechanismus von  $\text{OME}_1$ , da wichtige Reaktionswege von  $\text{OME}_1$  als Grundlage für eine konsistente Entwicklung der Reaktionsmechanismen der höheren Oxymethylenethern und Diethoxymethan darstellt. Demzufolge wird im Weiteren der Einfluss durch die Verlängerung der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gruppe innerhalb der Molekülstruktur sowie der Erweiterung an den Endstellen durch jeweils eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe auf die Verbrennungskinetik analysiert und insbesondere auf die Unterschiede zu  $\text{OME}_1$  diskutiert. Die verschiedenen untersuchten chemischen Strukturen sind in Bild 1.5 schematisch dargestellt. Abgesehen von der kinetischen Untersuchung der vier Hauptkomponenten  $\text{OME}_{1,2,3}$  und DEM wird ebenfalls die Verbrennungschemie eines  $\text{OME}_1$ /Dieselsurrogat-Gemisches untersucht. Für diese Untersuchung wird *n*-Heptan (kurz  $n\text{C}_7\text{H}_{16}$ ) statt fossiler Diesel verwendet, da *n*-Heptan aufgrund seiner ähnlichen Cetanzahl und ähnlicher Zündcharakteristik einen einfachen Einkomponenten-Modellkraftstoff für Diesel darstellt. Abschließend wird das Oxidationsverhalten von Dimethylcarbonat (kurz DMC:  $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_3$ ) betrachtet. Das Selbstzündverhalten von DMC ist insofern von besonderem Interesse, da es sich als stabiles Intermediat in der Niedertemperaturkinetik von  $\text{OME}_1$  bildet. Zudem besitzt DMC eine ähnliche Molekülstruktur wie  $\text{OME}_1$ , gehört aber zur Gruppe der Kohlensäureester und verfügt somit neben dem C–O Bindungstyp auch über eine Carbonylgruppe (C=O, s. Bild 1.5).

Detaillierte Grundlagenuntersuchungen zum Selbstzündverhalten werden im Stoßrohr (kurz ST, engl. *shock tube*) und Einhubtriebwerk (kurz RCM, engl. *rapid compression machine*) für  $\text{OME}_x$ -Reinstoffe,  $\text{OME}_1$ /Dieselsurrogat-Gemische sowie für die Kraftstoffe DMC und DEM in Abhängigkeit von Druck, Temperatur, Kraftstoff/Luft-Verhältnis

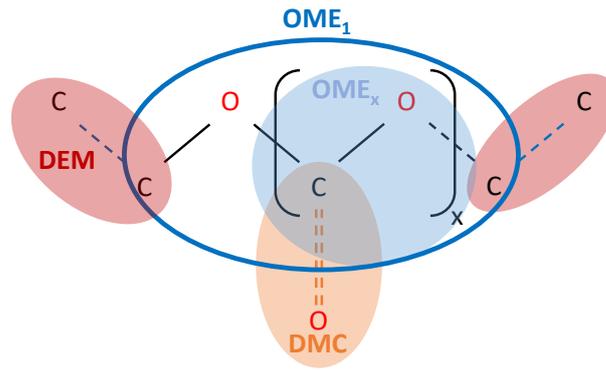


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der Strukturformel von OME<sub>x</sub>, DEM und DMC. Basierend auf der Grundstruktur von OME<sub>1</sub> (blauer Kreis) werden die höheren OME<sub>x</sub> durch Verlängerung der CH<sub>2</sub>O-Wiederholungseinheit (x) gebildet (blaue Fläche), DEM durch Erweiterung einer CH<sub>3</sub>-Gruppe an den Endstellen (rote Flächen), DMC durch Ersetzen der CH<sub>2</sub>O-Gruppe mittels einer Carbonylgruppe (orange Fläche).

und Verdünnung durchgeführt. Diese Datensätze werden als Validierungsziele der neu entwickelten kinetischen Reaktionsmodelle herangezogen. Um die Modellvorhersagen zu verbessern, wird die Leistungsfähigkeit der Mechanismen auch gegen verfügbare Literaturdaten (Zündverzugszeiten, laminare Brenngeschwindigkeiten, Spezieskonzentrationen) verglichen. Abgesehen von diesen grundlegenden experimentellen Arbeiten, die im Anschluss an diese Einleitung vorgestellt werden, wird im zweiten Kapitel auch ein kurzer Literaturüberblick von verfügbaren Reaktionsmechanismen der vier diskutierten Hauptkomponenten gegeben. Anschließend werden in Kapitel 3 die verwendeten experimentellen Anlagen zusammen mit den theoretischen Grundlagen der chemischen Reaktionskinetik vorgestellt. Darin enthalten ist neben der Diskussion zur Temperatur- und Druckabhängigkeit von chemischen Reaktionen, die Beschreibung eines vereinfachten Reaktionsschemas für den Oxidationsprozess von Kohlenwasserstoffen. In Kapitel 4 wird zunächst das Konzept von Reaktionsklassen vorgestellt sowie die Ansätze zur Entwicklung von sogenannten Ratenregeln (engl. *rate rules*) beschrieben, die eine Zuordnung von konsistenten Geschwindigkeitskonstanten ermöglichen. Darüber hinaus wird ausführlich die Mechanismusentwicklung für den Hoch- und Niedertemperaturbereich von OME<sub>1,2,3</sub> und DEM beschrieben. Zusätzlich werden die verwendeten thermodynamischen Parameter einzelner relevanter Spezies erläutert. Die Validation des neu entwickelten Modells erfolgt mithilfe der experimentellen Datensätze und mündet in einer ausführlichen Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 5. Darüber hinaus werden detaillierte Analysen durchgeführt, um weitere Erkenntnisse der Kraftstoffoxidation unter motorrelevanten Versuchsbedingungen zu gewinnen. Die Schlussfolgerung sowie ein kurzer Ausblick für die potenzielle Anwendung in zukünftige Verbrennungsmotoren erfolgt in Kapitel 6.

# 2 Stand der Technik

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, haben bereits mehrere motorische Untersuchungen die Kompatibilität sowie das Emissionsminderungspotential von oxygenerierten Kraftstoffe demonstriert [4–13, 23, 28]. Um die Auswirkungen durch die Verwendung dieser Kraftstoffe im Verbrennungsmotor hinsichtlich Brenn- und Emissionsverhalten detailliert zu erfassen und zu analysieren sind Grundlagenuntersuchungen zwingend erforderlich. Daher werden in diesem Kapitel eine Reihe an Veröffentlichungen vorgestellt, die experimentell den Verbrennungs- und Pyrolyseprozess in verschiedenen Prüfständen für eine Vielzahl an Bedingungen untersucht haben. Hierbei liegt der Fokus vor allem auf Zündverzugszeitmessungen in Stoßrohren und Einhubtriebwerken. Weitere experimentelle Arbeiten, die anderen Versuchsaufbauten wie bspw. Brennkammern oder Strömungsreaktoren genutzt haben, werden ebenfalls kurz diskutiert. Des Weiteren werden theoretischen Arbeiten vorgestellt, die zur Beschreibung der Verbrennungskinetik einen Reaktionsmechanismus entwickelt haben.

## 2.1 Experimentelle Arbeiten

Nach meinem Kenntnisstand wird das Oxidationsverhalten von  $\text{OME}_1$  seit etwa einem halben Jahrhundert experimentell untersucht [34], die erste bekannte Stoßrohruntersuchung zur Selbstzündeigenschaft von  $\text{OME}_1$  wurde erst im Jahr 2014 von Zhang et al. [35] veröffentlicht. Die Messungen der Zündverzugszeit für  $\text{OME}_1$ /Sauerstoff/Argon-Gemische wurden bei Kompressionsdrücken von  $p_{\text{EOC}} = 2.03, 4.05, \text{ und } 10.13$  bar (kurz EOC, engl. *end-of-compression*), in einem Temperaturbereich von  $T = 1103\text{--}1454$  K, für hochverdünnte Bedingungen unter verschiedenen Kraftstoff/Luft-Verhältnissen ( $\phi = 0.5, 1.0$  und  $2.0$ ) durchgeführt. Ein Schwerpunkt ihrer Untersuchung war ein Vergleich ihrer experimentellen Datensätze gegen die Modellperformance von verschiedenen Literaturmodellen für  $\text{OME}_1$  [36, 37].

Im selben Jahr veröffentlichte Gillespie [38] in ihrer Doktorarbeit das Selbstzündverhalten von  $\text{OME}_1$  sowohl im Hoch- als auch im Niedertemperaturbereich bei verschiedenen Drücken und Kraftstoff/Luft-Verhältnissen in einem Nieder- und Hochdruck-Stoßrohr sowie in einer RCM. Die Messungen im Niederdruck-ST erfolgten bei Drücken von 1.01 bar und 3.55 bar, bei Temperaturen zwischen 1128 K und 1854 K, für stark verdünnte Bedingungen, bei mageren, stöchiometrischen und fetten Bedingungen. Die experimentellen Untersuchungen im Hochdruck-ST und in der RCM erfolgten bei einem Druck von 9 bar und Temperaturen von  $T = 606\text{--}1343$  K unter Kraftstoff/Luft-Verhältnissen von 0.5, 1.0 und 2.0 in Luft. Zusätzlich zu den Selbstzündungsexperimenten wurden auch laminare Brenngeschwindigkeiten von  $\text{OME}_1$  in Luft unter Atmosphärendruck und Anfang-

stemperaturen von 298 K, 328 K und 358 K mit der Heat-Flux-Methode gemessen. Das Kraftstoff/Luft-Verhältnis variiert dabei in einem Bereich von 0.6 bis 1.85.

Zündverzugszeiten von OME<sub>1</sub>, *n*-Heptan und OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Kraftstoffmischungen wurde 2017 von Hu et al. [39] im ST bei hohen Temperaturen (1100–1600 K) unter stark verdünnten Bedingungen gemessen. Die Experimente mit einem OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan/Sauerstoff/Argon-Gemisch wurden bei Drücken von 2.03 bar und 10.13 bar für verschiedene Kraftstoff/Luft-Verhältnisse ( $\phi = 0.5, 1.0$  und  $2.0$ ) durchgeführt. In ihrer Studie wurde zudem ein OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Model präsentiert, um den Effekt der OME<sub>1</sub>-Zugabe auf das Selbstzündverhalten von *n*-Heptan zu untersuchen. Zur Modellentwicklung wurden Sub-Mechanismen der einzelnen Kraftstoffkomponenten aus der Literatur [40, 41] zusammengeführt und in den Basismechanismus AramcoMech1.3 [42] implementiert. Im entwickelten Mechanismus ist jedoch keine Niedertemperaturkinetik von OME<sub>1</sub> implementiert und der gesamte Mechanismus beinhaltet 3123 Reaktionen und 702 Spezies.

Eine weitere detaillierte Studie zur Oxidation von verschiedenen OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Kraftstoffmischungen veröffentlichte Gao et al. [43] im Jahr 2019. Die experimentellen Untersuchungen wurden in einem homogenisierten Rührreaktor (kurz JSR, engl. *jet-stirred reactor*) für verschiedene Kraftstoff/Luft-Verhältnissen ( $\phi = 0.5, 1.0$  und  $2.0$ ) über einen Temperaturbereich zwischen 500 K und 1100 K unter hochverdünnten Bedingungen bei Atmosphärendruck durchgeführt. Zur numerischen Untersuchung der Oxidationswege wurde ein neues kinetisches Modell entwickelt. Hierzu wurde für *n*-Heptan der Sub-Mechanismus aus der Arbeit von Zhang et al. [44] mit dem Sub-Mechanismus für OME<sub>1</sub> aus der Arbeit von Vermeire et al. [45] zusammengeführt. Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit die Auswirkungen durch die Verwendung des AramcoMech1.3 [42] bzw. AramcoMech2.0 [46] als Basismechanismus auf die Modellperformance untersucht. Der veröffentlichte Reaktionsmechanismus besteht insgesamt aus 7353 Reaktionen mit 1498 Spezies.

Im Jahr 2020 veröffentlichte Herzler et al. [47] eine Zündverzugszeitstudie für brennstoffreiche CH<sub>4</sub>/OME<sub>1</sub>-Kraftstoffgemische ( $\phi = 2$  und  $10$ ) sowie für OME<sub>1</sub> als Reinkraftstoff unter verschiedenen Kraftstoff/Luft-Verhältnissen ( $\phi = 0.5, 1.0$  und  $2.0$ ). Die Durchführung der Experimente erfolgte dabei in einem Hochdruck-ST bei einem Druck von 30 bar in Luft und Temperaturen zwischen 600 K und 1500 K. Des Weiteren wurden die Messungen gegen die Modellperformance von fünf verschiedenen OME<sub>1</sub>-Reaktionsmechanismen aus der Literatur [45, 48–51] verglichen.

Dagegen sind experimentelle Untersuchungen zur Zündverzugszeit für höhere OME<sub>x</sub> sowie für DEM in der Literatur vergleichsweise kaum verfügbar. Drost et al. [52] publizierte 2019 seine Untersuchungen zum Selbstzündverhalten von OME<sub>2</sub> und OME<sub>3</sub>, die in einer RCM für Drücke zwischen 4 bar und 10 bar in einem Temperaturbereich von 560 K bis

680 K unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft durchgeführt wurden. Darüber hinaus erfolgten Zündverzugszeitmessungen von OME<sub>3</sub> bei einem Druck von 10 bar und Temperaturen von  $T = 735\text{--}840$  K für stark verdünnte Bedingungen unter stöchiometrischen Bedingungen. Die Experimente wurden mit der Vorhersage des Reaktionsmechanismus von He et al. [50] verglichen, die in ihrer Arbeit auf Grundlage der Reaktionskinetik von OME<sub>1</sub> ein kinetisches Reaktionsmodell bis hin zu OME<sub>3</sub> entwickelt haben.

Eine experimentelle Untersuchung der laminare Brenngeschwindigkeiten von *n*-Butanol, DMC und OME<sub>3</sub> wurde von Wang et al. [53] im Jahr 2021 präsentiert. Die Messungen wurden in einer zylindrischen Brennkammer (CCV, engl. *cylindrical combustion vessel*) unter Atmosphärendruck und verschiedenen Anfangstemperaturen zwischen 363 K und 423 K durchgeführt, wobei das Kraftstoff/Luft-Verhältnis in einem Bereich von 0.7 bis 1.8 in Luft variiert. Zur numerischen Untersuchung der Flammenstruktur sowie den Einfluss von verschiedenen Molekularstrukturen auf die laminare Flammenausbreitung zu analysieren, wurde für jeden Kraftstoff ein entsprechend validierter Literaturmechanismus [54–56] verwendet. Zur Beschreibung der Verbrennungschemie von OME<sub>3</sub> wurde das Hochtemperaturmodell von Sun et. al. [55] genutzt (s. Kapitel 2.2). Für DMC wurde der im Jahr 2018 entwickelte Reaktionsmechanismus von Alexandrino et al. [56] verwendet, welcher größtenteils auf dem zuvor veröffentlichten DMC-Reaktionsmechanismus aus der Arbeit von Sun et al. [57] basiert. Nach einer Modifikation des Reaktionsmechanismus in der Arbeit von Alexandrino et al. [56] umfasst dieser insgesamt 2737 Reaktionen und 497 Spezies und zur Validierung wurden neue Zündverzugszeiten von DMC gemessen. Die Versuche wurden in einem Niederdruck- und Hochdruckstoßrohr sowie in einem Einhubtriebwerk über einen Temperaturbereich  $T = 795\text{--}1585$  K bei Drücken von  $p = 2.03$  bar, 20 bar und 40 bar, für Kraftstoff/Luft-Verhältnisse von  $\phi = 0.5, 1.0$  und 2.0 unter verschiedenen Verdünnungen durchgeführt.

Erst im Jahr 2022 veröffentlichte Ngũgĩ et al. [58] eine weitere Zündverzugszeitstudie von OME<sub>2</sub>. Es wurden dabei Messungen in einem ST für Drücke von 1 bar und 4 bar und Temperaturen zwischen 930 K und 1720 K unter stöchiometrischen Bedingungen bei einer Verdünnung von 1:5 mit N<sub>2</sub> durchgeführt. Des Weiteren wurden laminare Brenngeschwindigkeiten von OME<sub>2</sub> mit einem Bunsenbrenner unter der Anwendung der Kegelwinkelmethode bei einer Anfangstemperatur von 473 K und Drücken von 1 bar, 3 bar und 6 bar gemessen. Das Kraftstoff/Luft-Verhältnis deckt dabei einen Bereich von 0.6 bis 2.0 ab. Die experimentelle Datensätze wurden gegen die Modellperformance von drei kinetischen Reaktionsmechanismen aus der Literatur verglichen [55, 59, 60].

Im selben Jahr präsentierte Gaiser et al. [14] die erste systematische Untersuchung über die Oxidation für OME<sub>0–5</sub> in einem Temperaturbereich zwischen 750 K und 1250 K für Kraftstoff/Luft-Verhältnisse zwischen 0.8 und 2.0. Die Versuche wurden in einem atmo-

sphärischen laminaren Hochtemperatur-Reaktor durchgeführt, der mit einem Elektronenionisations-Molekularstrahl-Massenspektrometrysystem (kurz EI-MBMS, engl. *electron impact molecular-beam mass-spectrometer*) gekoppelt wurde. In einer weiteren Veröffentlichung untersuchte Gaiser et al. [61] das Verbrennungsverhalten von  $\text{OME}_{0-4}$  in einer laminaren vorgemischten Niederdruckflamme mit Hilfe ergänzender Molekularstrahl-Massenspektrometrie. Die Experimente wurden in einem Matrixbrenner (kurz FFB, engl. *flat-flame burner*) bei einem Druck von 40 mbar und einem Kraftstoff/Luft-Verhältnis von 1.7 durchgeführt.

Bereits 2015 veröffentlichte Zhang et al. [62] die ersten Zündverzugszeitmessungen von DEM. Die experimentelle Untersuchung wurde in einem ST bei Drücken von 2 bar, 4 bar und 10 bar, in einem Temperaturbereich von  $T = 1103-1454$  K, für hochverdünnte Bedingungen in Sauerstoff/Argon-Mischungen unter verschiedenen Kraftstoff/Luft-Verhältnissen von 0.5, 1.0 und 2.0 durchgeführt. Die Messungen wurden zudem zur Validation eines Reaktionsmechanismus für die Beschreibung der Hochtemperaturkinetik von DEM genutzt. Die Modellentwicklung basiert auf Analogien zu  $\text{OME}_1$  und Diethylether (kurz DEE:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ) sowie auf den Ergebnissen der Zersetzungsstudie von Ethoxyverbindungen aus der Arbeit von Herzler et al. [63]. Die Implementierung des DEM-Mechanismus erfolgte im DMC-Mechanismus von Gaude et al. [37] und umfasst nach einer Modifikation insgesamt 834 Reaktionen und 109 Spezies. Die Thermochemie der Kraftstoffspezies stammt dabei aus der Arbeit von Dias und Vandooren [64].

Lucas et al. [65] veröffentlichte 2022 eine Zündverzugszeitstudie von verschiedenen linearen und verzweigten langkettigen Di-Ethern. Hierbei wurde u. a. DEM in einer RCM in einem Temperaturbereich zwischen 675 K und 1110 K bei einem Druck von 20 bar unter stöchiometrischen und stark verdünnten Bedingungen untersucht. Im Niedertemperaturbereich zeigten alle untersuchten linearen Di-Ether bei einem Kompressionsdruck von 20 bar ein nicht-lineares Zündverhalten sowie eine zweistufige Zündung, wohingegen die Zündcharakteristik des verzweigten Di-Ethers bei einem Kompressionsdruck von 30 bar nur eine einstufige Zündung mit einem linearen Verlauf vorwies.

Bild 2.1 fasst die verfügbaren Literaturdatensätze zur Zündverzugszeiten von  $\text{OME}_{1,2,3}$  und DEM aus ST und RCM für eine Vielzahl an Bedingungen in Form eines Diagramms von Druck und Temperatur zusammen. Es ist zu erkennen, dass insbesondere für die höheren  $\text{OME}_x$  und für den DEM kaum Zündverzugszeitstudien vom Nieder- bis Hochtemperaturbereich in Kombination bei hohen Drücken existieren. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, sind das jedoch die typischen Betriebsbedingungen von Motoren und somit von besonderem Interesse. Die Grundlagenuntersuchungen zur Verbrennungsschemie in dieser Arbeit wurden im Kinetikstoßrohr (ST) und im Einhubtriebwerk (RCM) am Lehrstuhl für Hochdruck-Gasdynamik (kurz HGD) der RWTH Aachen University durchgeführt und

dienen zur Optimierung des Verbrennungsprozesses und zum besseren Verständnis der dazugehörigen Kinetik. Eine Übersicht an bereits veröffentlichten Reaktionsmechanismen für die in dieser Arbeit diskutierten Di-Ether Kraftstoffe werden im Folgenden vorgestellt.

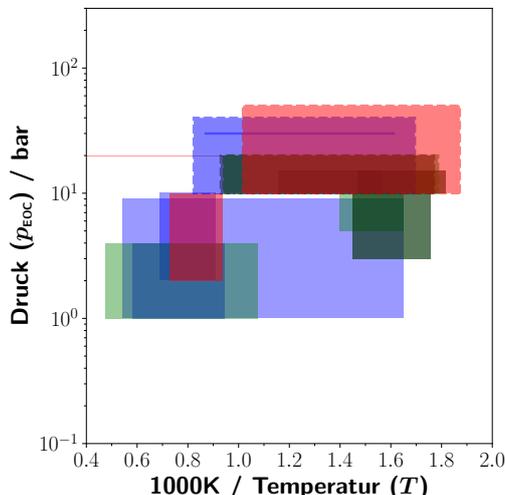


Abbildung 2.1: Druck-Temperatur-Diagramm der Zündverzugszeitstudie von ST und RCM aus der Literatur zu OME<sub>1</sub> (blau), OME<sub>2</sub> (grün), OME<sub>3</sub> (schwarz) und DEM (rot). Gestrichelte Felder repräsentieren die Datensätze dieser Arbeit.

## 2.2 Kinetische Reaktionsmechanismen

Anfang des 21. Jahrhunderts untersuchte Daly et al. [66] die Oxidation von OME<sub>1</sub> im JSR bei einem Druck von 5.07 bar, im Temperaturbereich 800–1200 K für verschiedene Kraftstoff/Luft-Verhältnisse und entwickelten ein chemisch-kinetisches Modell zur Simulation der mittels Gaschromatografie gemessenen Speziesprofile. Der detaillierte Reaktionsmechanismus beinhaltet insgesamt 511 Reaktionen mit 75 Spezies, wobei 50 Reaktionen die Verbrennungskinetik von OME<sub>1</sub> beschreiben und größtenteils auf Analogien zu Dimethylether und Diethylether basieren. Seitdem werden zahlreiche Grundlagenuntersuchungen zur Nieder- und Hochtemperaturkinetik von OME<sub>1</sub> durchgeführt. Daher sollen im Folgenden drei aktuelle und etablierte Mechanismen aus der Literatur vorgestellt werden.

Vermeire et al. [45] veröffentlichte im Jahr 2018 ihre experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum Pyrolyse- und Oxidationsprozess von OME<sub>1</sub> im Nieder- und Mitteltemperaturbereich und entwickelte hierfür ein detailliertes Reaktionsmodell. Die Modellentwicklung erfolgte hierbei in drei Schritten: (i) zur Beschreibung der C<sub>0</sub>–C<sub>4</sub>-Basischemie wurde der AramcoMech1.3 [67] verwendet, (ii) zur Beschreibung der Reaktionskinetik von OME<sub>1</sub> wurden für relevante Spezies und für wichtige Reaktionen die thermodynamische Eigenschaften sowie Geschwindigkeitsparametern mittels quantenmechanischen Berechnungen auf dem Theorieniveau CBS-QB3 ermittelt, (iii) fehlende kraftstoffspezifische Re-

aktionen im Mechanismus wurden durch einen automatisierten Mechanismusgenerator (Genesys [68]) vervollständigt. Der komplette Mechanismus beinhaltet somit insgesamt 2904 Reaktionen und 351 Spezies. Die experimentelle Arbeit umfasste Speziesmessungen im JSR in einem Temperaturbereich von 500 K bis 1100 K bei einem Druck von 1.07 bar für verschiedene Kraftstoff/Luft-Verhältnisse (0.25, 1.0, 2.0 und  $\infty$ ).

Auf Basis der theoretischen Ergebnissen von Vermeire et al. [45] und Kopp et al. [69] veröffentlichten Sun et al. [49] im selben Jahr einen neuen OME<sub>1</sub>-Mechanismus, der im Basismechanismus AramcoMech2.0 [46] implementiert wurde. Des Weiteren basiert die Modellentwicklung größtenteils auf Analogien zu Dimethylether und auf den in der Arbeit von Glaude et al. [37] vorgestellten Geschwindigkeitskonstanten für die unimolekularen Zerfallsreaktionen von OME<sub>1</sub>. Allerdings lag der Schwerpunkt von Glaude et al. [37] auf Untersuchungen des Verbrennungsprozesses von Dimethylcarbonat in einer Gegenstromdiffusionsflamme und implementierte hierfür auch einen OME<sub>1</sub>-Mechanismus in den neu entwickelten Reaktionsmechanismus für DMC. Im Gegensatz zur Modellentwicklung von Vermeire et al. [45] wurden in der Studie von Sun et al. [49] keine neuen quantenmechanischen Rechnungen durchgeführt. Dennoch wurden für die H-Atom-Abstraktion durch  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikale neue Geschwindigkeitskoeffizienten präsentiert, die auf Grundlage der Geschwindigkeitsparameter aus der Arbeit von Glaude et al. [37] und dem theoretischen Verzweigungsverhältnis (kurz BR, engl. *branching ratio*) zwischen beiden Abstraktionsstellen, basierend auf der Arbeit von Vermeire et al. [45], ermittelt wurden. Die thermodynamischen Eigenschaften einiger wichtiger Spezies sind zu einem aus der Arbeit von Kopp et al. [69] entnommen sowie für andere brennstoffbezogene Spezies mithilfe der Gruppenbeitragsmethode in THERM [70] bestimmt. Der gesamte Mechanismus umfasst hierbei 2821 Reaktionen und 524 Spezies. Speziesmessungen unter atmosphärenähnlichen Druckbedingungen ( $p \approx 1.0$  bar,  $T = 460\text{--}820$  K,  $\phi = 0.5$ ) sowie bei Hochdruckbedingungen ( $p \approx 10$  bar,  $T = 500\text{--}1200$  K,  $\phi = 0.2, 0.5$  und  $1.5$ ) in zwei verschiedenen JSR-Anlagen dienten der Validierung des neu entwickelten Modells.

Die aus dem Jahr 2021 stammende experimentelle und theoretische Modellierungsstudie von Li et al. [71] setzte sich detailliert mit der Oxidationschemie von OME<sub>1</sub> auseinander. Ähnlich zu der zuvor vorgestellten Arbeit von Sun et al. [49] wurden hier ebenfalls zur Modellentwicklung die *ab initio* Berechnungen von Vermeire et al. [45] und Kopp et al. [69] verwendet und mit den theoretischen Arbeiten von Golka et al. [72], He et al. [50] und Jacobs et al. [51] erweitert. Des Weiteren wurden neue Geschwindigkeitskoeffizienten für eine zyklische Etherbildung von OME<sub>1</sub> auf Basis des Verzweigungsverhältnissen zwischen meinem veröffentlichten Geschwindigkeitskoeffizienten der  $\beta$ -Spaltungsreaktion des Hydroperoxid-Radikals [51] und den Geschwindigkeitsparametern der zyklische Etherbildung aus der Arbeit von Vermeire et al. [45] abgeleitet. Die restlichen kraftstoffspezifischen Reaktionen wurden durch Analogien zu kleineren Ethern abgeschätzt und als C<sub>0</sub>–C<sub>2</sub>-

Basischemie diente der AramcoMech2.0 [46]. Insgesamt beinhaltet der Mechanismus 646 Reaktionen und 121 Spezies und wurde zur Validierung mit neuen Zündverzugsdaten verglichen. Die Experimente erfolgten in einem Stoßrohr unter hochverdünnten Bedingungen in einem Temperaturbereich von 1050 K bis 1450 K und Drücken von 1.01 bar, 4.05 bar und 10.13 bar bei verschiedenen Kraftstoff/Luft-Verhältnissen ( $\phi = 0.5, 1.0$  und  $2.0$ ).

Im Gegensatz zu OME<sub>1</sub> existiert in der Literatur nur eine überschaubare Anzahl an kinetischen Reaktionsmechanismen für die höheren Oxymethlenethern. Eine Pyrolyse- und Oxidationsstudie von OME<sub>2</sub> wurde kürzlich in der Arbeit von Ras et al. [73] veröffentlicht und beinhaltet eine Kombination von experimentellen und theoretischen Ergebnissen. Zur Modellentwicklung dienten dieselben Werkzeuge, die bereits bei der Arbeit von Vermeire et al. [45] vorgestellt wurden. Der Mechanismus setzt sich zusammen aus quantenmechanischen Rechnungen auf dem CBS-QB3-Niveau für wichtige Reaktionen und Spezies sowie einem generierten Modell für OME<sub>2</sub> aus Genesys [68], die anschließend in den Aramco-Mech1.3 [67] implementiert wurden. Der neu entwickelte Mechanismus enthält somit 2251 Reaktionen und 301 Spezies. Die Pyrolyseexperimente wurden in einem Quarzreaktor für Temperaturen zwischen 373 K und 1150 K durchgeführt, wohingegen die Oxidationschemie durch Zündverzugszeitmessungen in einer RCM im Temperaturbereich von 606 K und 715 K und Drücken von 5 bar und 10 bar bei mageren Kraftstoffbedingungen ( $\phi = 0.5$ ) in Luft untersucht wurde.

Sun et al. [55] veröffentlichte im Jahr 2017 ein Hochtemperaturmodell für OME<sub>3</sub>. Zur Berechnung der thermodynamischen Parameter der kraftstoffspezifischen Spezies diente das Programm THERM [70] und die Abschätzung der Elementarreaktionen basiert auf Analogien zu DME und DEE. Als Basismechanismus diente der AramcoMech1.3 [67], welcher dann insgesamt 1674 Reaktionen und 274 Spezies umfasst. Darüber hinaus wurde die Bindungsdissoziationsenergien von OME<sub>1-3</sub> auf dem G4-Niveau quantenmechanisch berechnet. Zur experimentellen Untersuchung der Hochtemperaturkinetik von OME<sub>3</sub> wurden Speziesmessungen durchgeführt, die in einer laminaren, vorgemischten Niederdruckflammen unter stöchiometrischen Bedingungen mithilfe einer Synchrotron-Vakuum-Ultraviolett-Photoionisations-Massenspektrometrie identifiziert und quantifiziert wurden. Außerdem wurden laminare Brenngeschwindigkeiten in einer Kugelbrennkammer (kurz SCV, engl. *spherical combustion vessel*) unter Atmosphärendruck und einer Anfangstemperatur von 408 K gemessen, wobei das Kraftstoff/Luft-Verhältnis in einem Bereich von 0.7 bis 1.6 variiert.

Einen detaillierten kinetischen Reaktionsmechanismus, der sowohl die Hoch- als auch die Niedertemperaturkinetik von OME<sub>3</sub> beschreibt, entwickelte He et al. [50] im Jahr 2018 auf Basis der Kinetik von OME<sub>1</sub>. Die Modellentwicklung realisierten diese auf der Grundlage der Annahme, dass die Reaktionsklassen für OME<sub>x</sub> und *n*-Alkanen [74] ähnlich sind. In der Arbeit wurden Geschwindigkeitskoeffizienten für mehrere wichtige Reaktio-

nen mit der kanonischen Übergangszustandstheorie (CTST) auf CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ//M06-2X/def2-TZVPP- oder CBS-QB3//B3LYP/CBSB7-Niveau bestimmt. Alle übrigen kraftstoffspezifische Reaktionen basieren auf Analogien zu DME und DEE und sind im Basismechanismus AramcoMech2.0 [46] implementiert. Der neu entwickelte Mechanismus enthält 1082 Reaktionen und 225 Spezies und wurde durch experimentelle Datensätze validiert, die in einem Motor mit homogener Kompressionszündung (kurz HC-CI, engl. *homogeneous charge compression ignition*) und in einer RCM erfasst wurden. Die Untersuchung der Zündverzugszeiten von OME<sub>3</sub> erfolgten bei niedrigen und mittleren Temperaturen (640–865 K) sowie bei Drücken von 10 bar und 15 bar, für stark verdünnte Bedingungen unter mageren, stöchiometrischen und fetten Bedingungen.

Im Jahr 2021 präsentierte Zhong et al. [75] eine kombinierte experimentelle und theoretische Untersuchung über die Pyrolyse von OME<sub>1–3</sub>. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des entwickelten OME<sub>x</sub>-spezifische Pyrolysemodells basieren auf Analogien zu DME, DEE und DEM und umfassen ausschließlich die Reaktionsklassen unimolekularer Zerfall des Kraftstoffs, H-Atom-Abstraktionsreaktionen sowie  $\beta$ -Spaltungsreaktionen der Kraftstoffradikale. Zur Bestimmung der thermodynamischen Daten nutzte man das Programm THERM [70] und den AramcoMech3.0 [76] als Basismechanismus. Die Zersetzung der OME<sub>x</sub>-Kraftstoffe wurden in einem JSR innerhalb eines Temperaturbereichs von 480 K bis 1080 K bei einem Druck von  $p = 1.04$  bar gemessen und als Validierungsziele genutzt.

Kurz darauf veröffentlichte Wang et al. [77] eine weitere detaillierte JSR-Studie zur Oxidation von OME<sub>1–3</sub>. Basierend auf der zuvor vorgestellten Pyrolysestudie von Zhong et al. [75] wurde ein neuer Mechanismus zur Beschreibung des Oxidationsprozesses entwickelt und um neun Niedertemperaturklassen erweitert. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der neu hinzugefügten OME<sub>x</sub>-spezifischen Reaktionen wurden hierzu aus verschiedenen Literaturmodellen übernommen. Des Weiteren wurde die Wasserstoffabstraktionsreaktionen mit  $\dot{H}O_2$ - und  $\dot{O}H$ -Radikale durch die aus der Arbeit von He et al. [50] ersetzt. Für die H-Atom-Abstraktionsreaktionen an den primären und sekundären Stellen von OME<sub>2</sub> und OME<sub>3</sub> (s. Bild 4.1) wurde der A-Faktor verdoppelt. Die Autoren begründeten dies damit, dass Sie die strukturelle Symmetrie von OME<sub>2</sub> und OME<sub>3</sub> berücksichtigen wollten. Zur Analyse der experimentellen Ergebnisse besteht der entwickelte Mechanismus insgesamt aus 4361 Reaktionen und 953 Spezies. Dabei diente die C<sub>0</sub>–C<sub>4</sub>-Chemie aus dem NU-IG1.1 [33] als Basismechanismus. Die experimentelle Untersuchung der Oxidationswege der OME<sub>x</sub>-Kraftstoffe erfolgte bei Temperaturen zwischen 500 K und 950 K bei einem Druck von 1.06 bar unter mageren, stöchiometrischen und fetten Bedingungen.

Eine ausführliche Kinetikstudie von OME<sub>1–3</sub> stellte Shreshta et al. [78] im Jahr 2022 vor. Der entwickelte Mechanismus für OME<sub>2</sub> und OME<sub>3</sub>, der Hoch- sowie Niedertempe-

raturprozesse beschreiben kann, basiert dabei größtenteils auf den bereits vorgestellten Modellen von He et al. [50], Cai et al. [59] und Zhong et al. [75] und ist eine Erweiterung ihrer früheren Arbeit von DME und OME<sub>1</sub> einschließlich deren Wechselwirkung mit der NO<sub>x</sub>-Chemie [78]. Hinsichtlich einer Vielzahl an Validationszielen waren jedoch Modifikationen von OME<sub>2,3</sub>-spezifischen Reaktionen zur Verbesserung der Modellvorhersage teilweise erforderlich. Zur Beschreibung der Basischemie diente ein institutseigener Mechanismus, sodass der gesamte Reaktionsmechanismus aus 1678 Reaktionen und 259 Spezies besteht. In der experimentellen Arbeit wurden Zündverzugszeiten von OME<sub>2</sub> und OME<sub>3</sub> in einer RCM untersucht ( $T = 550 - 680$  K,  $p = 10$  bar und  $15$  bar,  $\phi = 0.5$  und  $2.0$  in luftähnlichen Bedingungen). Des Weiteren wurden laminare Brenngeschwindigkeiten in einer Brennkammer mit konstantem Volumen bei verschiedenen Drücken von  $1$  bar und  $5$  bar und verschiedenen Anfangstemperaturen von  $393$  K und  $443$  K sowie bei Kraftstoff/Luft-Verhältnissen von  $0.8$  bis  $1.6$  gemessen.

Derzeit findet man in der Literatur nur eine sehr begrenzte Anzahl an Modellierungsstudien zu Diethoxymethan. Neben dem bereits vorgestellten Hochtemperaturmodell von Zhang et al. [62] (s. Kapitel 2.1), veröffentlichten Dias und Vandooren [64] im Jahr 2011 die Untersuchungen des Einflusses von OME<sub>1</sub>- bzw. DEM-Zugabe auf die Struktur einer leicht rußenden vorgemischten Ethylen/Sauerstoff/Argon Flamme, die bei  $50$  mbar und konstantem Kraftstoff/Luft-Verhältnis von  $\phi = 2.5$  brennt. Dabei entwickelten die Autoren u. a. ein Hochtemperaturmodell für DEM mit insgesamt  $546$  Reaktionen und  $107$  Spezies, welches größtenteils auf Analogien aus dem OME<sub>1</sub>-Mechanismus von Daly et al. [66] basiert. Die thermodynamischen Daten wurden mithilfe der quantenmechanischen G3B3-Verbundmethode berechnet. Die Messungen von Signalintensitätsprofilen stabiler, atomarer und radikalischer Spezies wurden mittels Molekularstrahl-Massenspektrometrie durchgeführt und dienten dabei als Validationsziele.

Hinsichtlich der Vollständigkeit soll im Folgenden die Modellierungsstudie von Li et al. [79] kurz vorgestellt werden. In ihrer Arbeit präsentierten die Autoren zwei chemisch-kinetische Modelle für die Oxidation von DEM, eines für die Chemie von niedrigen bis hohe Temperaturen und ein weiteres ausschließlich für hohe Temperaturen mit zusätzlicher Verbrennungsschemie für OME<sub>2-4</sub>. Allerdings wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten mehrerer wichtiger Reaktionen weit über ihre Unsicherheiten hinaus verändert. Die daraus resultierenden extrem hohen Raten führen bereits im vorkomprimierten Anfangszustand der RCM-Simulationen zur Zündung, sodass die Modellperformance nicht sinnvoll getestet werden konnte. Darüber hinaus wurden in ihren zwei Modellen unterschiedliche Geschwindigkeitskoeffizienten für denselben Reaktionstyp in der Hochtemperaturchemie vorgeschlagen, sodass eine konsistente Beschreibung der DEM-Verbrennungskinetik ungültig wird. Aus diesen Gründen wird die Leistung der Mechanismen von Li et al. [79] hier nicht weiter diskutiert.

# 3 Experimentelle und theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die experimentellen Anlagen zur Untersuchung der Zündverzugszeiten ausführlich vorgestellt. Neben der Beschreibung des Versuchsaufbaus einschließlich der Messtechnik werden in diesem Zusammenhang auch relevante Prozessparameter sowie die Definition der Zündverzugszeit in den jeweiligen experimentellen Anlagen diskutiert. Des Weiteren werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels die theoretischen Grundlagen der chemischen Reaktionskinetik vorgestellt. Hierzu werden u. a. die Klassifizierung von Elementarreaktionen sowie den Einfluss von Temperatur und Druck auf die Geschwindigkeitskoeffizienten erörtert. Abschließend wird das Oxidationsschema von Kohlenwasserstoffen beschrieben.

## 3.1 Experimentelle Anlagen

Um Prozesse im Verbrennungsmotor besser zu verstehen, sind detaillierte Grundlagenuntersuchungen zur Zündcharakteristik in verschiedenen Temperaturbereichen unverzichtbar. Um den chemischen Teilprozess des Zündvorgangs separat von den physikalischen Vorgängen zu betrachten, werden Messungen der Zündverzugszeit im Stoßrohr und Einhubtriebwerk durchgeführt. Beide Anlagen werden im Folgenden im Detail vorgestellt.

### 3.1.1 Stoßrohr (ST)

Das Stoßrohr ist ein wichtiges Werkzeug zur Untersuchung von kinetischen Vorgängen bei Gasphasenreaktionen und eine ausführliche Beschreibung über die Vorgänge im Stoßrohr findet sich in der Arbeit von H. Oertel [80]. Der Grundaufbau eines Stoßrohrs ist zunächst einmal ein geschlossenes Rohrsystem, welches durch eine Membrane in zwei Bereiche unterteilt ist. Bild 3.1 zeigt den schematischen Aufbau eines Stoßrohrs sowie die im Folgenden beschriebenen Zustandsänderungen im  $x - t$  Diagramm qualitativ dar. Dabei wird der zurückgelegte Weg der Wellen auf der  $x$ -Achse und die benötigte Zeit hierfür auf der  $y$ -Achse aufgetragen. Beide Bereiche werden mit unterschiedlichen Gasen befüllt, die sich im Anfangszustand in Ruhe befinden. Dabei steht ein Rohrbereich unter einem hohen Gasdruck (Zustand 4), dem sogenannten Treiberteil, wohingegen das Versuchsgas im anderen Rohrbereich unter einem deutlich niedrigeren Druck steht (Zustand 1), der auch als getriebenen Teil bezeichnet wird. Durch Bersten der Membran entsteht zu Versuchsbeginn eine sprunghafte Zustandsänderung zwischen Hochdruck- und Niederdruckteil. Dadurch bildet sich instantan eine Stoßwelle aus, die sich mit Überschallgeschwindigkeit

in den getriebenen Teil ausbreitet und infolgedessen das Versuchsgas komprimiert (Zustand 2). Dies führt im Vergleich zum Anfangszustand (Zustand 1) durch die einfallende Stoßwelle zu einem Anstieg von Druck, Dichte und Temperatur. Gleichzeitig entsteht ein Expansionsfächer, der sich in entgegengesetzter Richtung in den Treiberteil fortpflanzt (Zustand 3). Durch die Expansion des Treibergases, sind Druck, Dichte und Temperatur im Zustand 3 niedriger im Vergleich zum Anfangszustand (Zustand 4). Der Bereich zwischen den Zuständen 2 und 3 wird durch die Mediengrenze, die sogenannte Kontaktfläche, getrennt. Charakteristisch hierbei ist es, dass in beiden Bereichen Druck und Geschwindigkeit identisch sind ( $p_2 = p_3, u_2 = u_3$ ), aber dennoch ein Temperaturunterschied vorliegt ( $T_2 \neq T_3$ ). Demzufolge ist die Temperaturdifferenz von Zustand 2 und 3 deutlich größer im Vergleich zur Temperaturdifferenz von beiden Anfangszuständen ( $T_2 - T_3 > T_1 - T_4$ ). Die Geschwindigkeiten, mit der sich die Stoßwelle und der Expansionsfächer ausbreiten, hängen von den Anfangsbedingungen (Druck- und Temperaturverhältnis) sowie von den physikalischen Eigenschaften der Gase ab. Im weiteren Versuchsablauf wird die einfallende Stoßwelle an der Endwand reflektiert und die rücklaufende Stoßwelle komprimiert nochmals das Gas im Niederdruckteil. Somit zeichnet sich der Bereich hinter der reflektierten Stoßwelle durch einen hohen Druck, aber vor allem durch eine hohe Temperatur aus (Zustand 5). Diese Bedingungen hinter der reflektierten Stoßwelle ( $T_5, p_5$  und  $\rho_5$ ) stellen den Messbereich dieser Arbeit zur Ermittlung der Zündverzugszeit dar. Im Idealfall befindet sich das Versuchsgas nach der Reflexion in Ruhe ( $u_5 = 0$ ). Die Versuchsbedingungen können mindestens so lange aufrechterhalten werden, bis die reflektierte Stoßwelle auf die Kontaktfläche trifft.

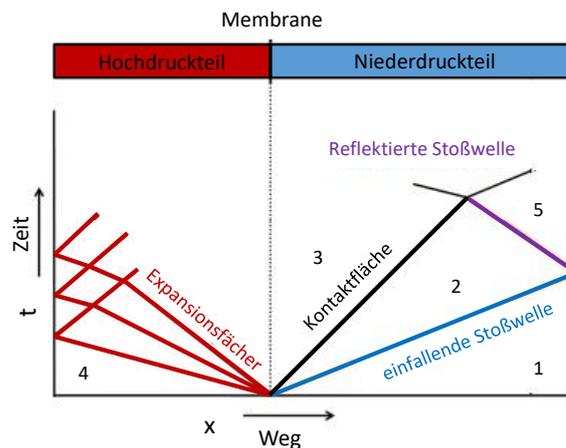


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Stoßrohrs sowie qualitativer Ablauf der Versuchsdurchführung. Adaptiert nach [81].

Aus den Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie können die Sprungbedingungen für eine ebene stationäre Überschallströmung mit einem idealen Verdichtungsstoß, unter Vernachlässigung von Reibungs- und Wärmeeinflüssen vor und hinter dem

Stoß, hergeleitet werden (Diskontinuität,  $dx \rightarrow 0$ , s. Bild 3.2). Unter dieser Voraussetzung sowie der Annahme, dass das Strömungsmedium als ein ideales Gas betrachtet wird, d. h. es ist thermisch und kalorisch perfekt, folgt aus der Energiegleichung, dass die Summe aus kinetischer Energie und statischer Enthalpie ebenfalls konstant und gleich der Ruhe- oder Gesamtenthalpie ( $h_0$ ) ist. Mit der Bestimmungsgleichung für die Enthalpie ( $h = c_p T$ ) gelten deshalb folgende Gleichungen, die als Rankine-Hugoniot-Gleichungen bezeichnet werden:

**Kontinuitätsgleichung**

$$d[\rho u] = 0 \quad (3.1)$$

**Impulsgleichung**

$$d[p + \rho u^2] = 0 \quad (3.2)$$

**Energiegleichung**

$$d[h_0] = d\left[c_p T + \frac{u^2}{2}\right] = 0. \quad (3.3)$$

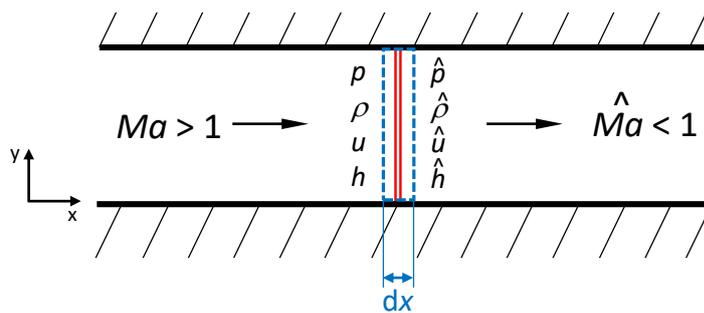


Abbildung 3.2: Stehender senkrechter Verdichtungsstoß.

Dabei bedeutet  $\rho$  die Dichte,  $p$  der Druck,  $T$  die Temperatur,  $u$  die örtliche Strömungsgeschwindigkeit und  $c_p$  die isobare Wärmekapazität. Mithilfe der thermischen Zustandsgleichung für ein ideales Gas:

$$\frac{p}{\rho} = R_M T \quad (3.4)$$

kann die Energiegleichung, unter Berücksichtigung von  $c_p = R_M + c_v$  und dem Verhältnis der spezifischen Wärmen  $\kappa = c_p/c_v$ , der als Isentropenexponent  $\kappa$  bezeichnet wird, wie folgt umgeschrieben werden:

$$\frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{p_0}{\rho_0} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{p}{\rho} + \frac{u^2}{2}. \quad (3.5)$$

Dabei ist  $R_M$  die spezifische Gaskonstante, die sich durch Division der universellen Gaskonstante  $R = 8.315 \text{ J/mol/K}$  mit der molaren Masse  $M$  des betrachteten Gases ergibt. Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung kompressibler Strömungen ist die Machzahl  $Ma$ . Die Machzahl ist eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis von

Strömungs- zur Schallgeschwindigkeit darstellt:

$$Ma = \frac{u}{a} = \frac{u}{\sqrt{\kappa R_M T}}. \quad (3.6)$$

Der Ausdruck  $\kappa p/\rho$  in Gleichung (3.5) entspricht dem Quadrat der Schallgeschwindigkeit und durch Division mit  $a^2$  kann Gleichung (3.5) in eine quasi-dimensionslose Energiegleichung als Funktion der Mach-Zahl umgeformt werden und lautet:

$$\frac{a_0^2}{a^2} = 1 + \frac{\kappa - 1}{2} Ma^2. \quad (3.7)$$

Der Schallzustand mit  $Ma = 1$  wird oft auch als kritischer Zustand bezeichnet und die kritischen Größen werden formal mit einem Stern (\*) gekennzeichnet. Eine Beziehung zwischen der kritischen Mach-Zahl  $Ma^*$  und der lokalen Mach-Zahl  $Ma$  kann mithilfe der Gleichung (3.7), wenn  $a_0$  durch  $a^*$  ersetzt und durch  $u^2$  dividiert, in folgende Form überführt werden:

$$\begin{aligned} \frac{a^2}{a^{*2}} &= \frac{a^2 a_0^{*2}}{a_0^2 a^{*2}} = \frac{Ma^{*2}}{Ma^2} \\ Ma^{*2} &= \frac{(\kappa + 1)Ma^2}{2 + (\kappa - 1)Ma^2}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Durch Einsetzen der Prandtl-Beziehung:

$$\left. \begin{aligned} u\hat{u} &= a^{*2} \\ Ma^* \hat{Ma}^* &= 1 \end{aligned} \right\} \frac{u}{\hat{u}} = \frac{1}{\hat{Ma}^{*2}} = Ma^{*2} \quad (3.9)$$

in Gleichung (3.8)  $Ma^* = f(Ma)$ , kann das Geschwindigkeitsverhältnis vor und hinter dem Stoß ermittelt werden:

$$\frac{u}{\hat{u}} = \frac{\hat{\rho}}{\rho} = \frac{(\kappa + 1)Ma^2}{2 + (\kappa - 1)Ma^2}. \quad (3.10)$$

Das Dichteverhältnis lässt sich entsprechend durch Anwendung der Kontinuitätsgleichung (3.1) aufstellen. Aus Gleichung (3.9) geht ebenfalls hervor, dass hinter dem senkrechten Stoß immer eine Unterschallströmung ( $\hat{Ma}^* < 1$ ) vorliegen muss, da ein senkrechter Verdichtungsstoß nur in einer Überschallströmung ( $Ma^* > 1$ ) möglich ist. Zur Bestimmung der Druckänderung über den Stoß wird die Druckdifferenz  $\hat{p} - p$  in der Impulsgleichung (3.2) gebildet, anschließend durch  $p$  dividiert und mit der Kontinuitätsgleichung umgeformt zu:

$$\frac{\hat{p}}{p} - 1 = \frac{\rho}{p} u^2 - \frac{\rho u}{p \hat{u}} \hat{u}^2. \quad (3.11)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung wird mit  $\kappa$  erweitert und der letzte Term in Gleichung (3.11) mit  $u$  multipliziert:

$$\frac{\hat{p}}{p} - 1 = \frac{\kappa\rho}{\kappa p} u^2 - \frac{\kappa\rho u^2}{\kappa p u \hat{u}} \hat{u}^2. \quad (3.12)$$

Nach entsprechender Umformung und nach Einsetzen der Mach-Zahl mit dem Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit  $a^2 = \kappa p / \rho$  folgt:

$$\frac{\hat{p}}{p} = 1 + \kappa Ma^2 \left(1 - \frac{\hat{u}}{u}\right). \quad (3.13)$$

Setzt man nun für das Geschwindigkeitsverhältnis  $\hat{u}/u$  die Gleichung (3.10) ein, so erhält man nach geschicktem Umformen und Zusammenfassen die Stoßrelation für den Druck in folgender Form:

$$\frac{\hat{p}}{p} = 1 + \frac{2\kappa}{\kappa + 1} (Ma^2 - 1). \quad (3.14)$$

Die obigen Herleitungen beziehen sich auf eine stehende senkrechte Stoßwelle. Zur Bestimmung der Sprungbedingung hinter der Reflektion wird das Koordinatensystem so gewählt, dass sich diese mit der Stoßfront mitbewegt. Bei der Koordinatentransformation wird  $u$  als Geschwindigkeit im ortsfesten und  $v$  im stoßfesten System angenommen, wobei  $u_S$  die Stoßgeschwindigkeit beschreibt. Dadurch ergibt sich für den Zustand 1 im Stoßrohr (s. Bild 3.1), dass die Strömungsmachzahl  $Ma_1$  im stoßfesten Koordinatensystem gleich der Stoßmachzahl  $Ma_S$  im ortsfesten Koordinatensystem ist ( $v_1 = u_S - u_1$ , mit  $u_1 = 0$ ). Nach der Reflektion der Stoßfront an der Endwand des Stoßrohrs läuft die Stoßwelle mit einer verringerten Geschwindigkeit  $u_R$  in den Bereich 2 zurück. Daraufhin strömt das durch den einfallenden Stoß auf die Nachlaufgeschwindigkeit  $u_2$  gebrachte Versuchsgas mit einer relativen Geschwindigkeit  $v_{R2} = u_2 + u_R$  in die Stoßfront und wird nochmals komprimiert. Aufgrund der Randbedingungen an der Endwand befindet sich das Versuchsgas nach der Reflektion in Ruhe ( $u_5 = 0$ ). Die Zustandsgrößen vor und hinter der reflektierten Stoßwelle können anhand der zuvor besprochenen Zusammenhänge entsprechend aufgestellt werden. Verknüpft man diese Sprungbedingung mit der Sprungbedingung vor und hinter der einfallenden Stoßwelle, ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$\frac{p_5}{p_1} = \frac{p_5}{p_2} \frac{p_2}{p_1} = \left[ \frac{2\kappa Ma_S^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \right] \left[ \frac{(3\kappa - 1)Ma_S^2 - 2(\kappa - 1)}{(\kappa - 1)Ma_S^2 + 2} \right] \quad (3.15)$$

$$\frac{\rho_5}{\rho_1} = \left[ \frac{(\kappa + 1)Ma_S^2}{(\kappa - 1)Ma_S^2 + 2} \right] \left[ \frac{2\kappa Ma_S^2 - (\kappa - 1)}{2(\kappa - 1)Ma_S^2 + (3 - \kappa)} \right]. \quad (3.16)$$

Das Temperaturverhältnis kann mit Beziehung der Schallgeschwindigkeit:

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{a_5}{a_1} = \frac{p_5 \rho_1}{\rho_5 p_1}$$

und den Gleichungen (3.15)–(3.16) wie folgt aufgestellt werden:

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{[2(\kappa - 1)Ma_5^2 + (3 - \kappa)][(3\kappa - 1)Ma_5^2 - 2(\kappa - 1)]}{(\kappa + 1)^2 Ma_5^2}. \quad (3.17)$$

Damit sind in diesem Fall die Zustandsgrößen (Druck, Dichte und Temperatur), welche für die Vorhersage als auch Auswertung der Versuchsdurchführung erforderlich sind, nur von der Machzahl der einfallenden Stoßwelle sowie vom Isentropenexponent des Versuchsgases abhängig. Das eingesetzte HGD-Kinetikstoßrohr wurde in früheren Veröffentlichungen bereits ausführlich beschrieben [51, 82, 83] und ist in Bild 3.3 dargestellt. Das ST besteht aus einem 3.0 m langen gebogenen Treiberteil sowie einem 4.1 m langen getriebenen Niederdruckbereich, mit einem Innendurchmesser von 63.5 mm. Beide Segmente sind durch eine Doppelmembrankammer getrennt, welche eine exakte Konditionsbestimmung und somit eine bessere Reproduzierbarkeit des Berstverhaltens ermöglicht. Die Stoßwelle wird durch das Bersten von zwei vorgeritzten Aluminiummembranen erzeugt. Das verwendete Material für das ST ist ein austenitischer ferritischer Edelstahl (1.4571), der durch eine besondere Korrosionsbeständigkeit (chemisch inert) und eine hohe Festigkeit und Streckgrenze gekennzeichnet ist. Dadurch können Zündverzugszeitmessungen unter motorrelevanten Bedingungen mit einem Explosionsdruck von bis zu 500 bar durchgeführt werden. Der Messbereich für Zündverzugszeiten im ST liegt zwischen 0.01 ms und bis zu 10 ms.



Abbildung 3.3: HGD-Kinetikstoßrohr.

Als Treibergas werden verschiedene Mischungszusammensetzungen aus Helium und synthetischer Luft verwendet. Zur Messung der Geschwindigkeit der einfallenden Stoß-

welle sind mindestens fünf Druckaufnehmer (PCB 113B22) axial entlang des getriebenen Abschnitts angeordnet. Die aufgezeichneten Daten (Anfangsdruck  $p_1$ , Temperatur  $T_1$  und Stoßgeschwindigkeit) dienen als Eingangsparameter für eine hauseigene Routine zur Bestimmung der Bedingungen hinter der reflektierten Stoßwelle ( $p_5$  und  $T_5$ ), welche auf der für Cantera [84] entwickelten *shock and detonation toolbox* [85] basiert. Die Definition der Zündverzugszeit in dieser Arbeit ist in Bild 3.4 abgebildet und stellt das Zeitintervall zwischen dem durch den reflektierten Stoß resultierenden Druckanstieg und dem steilen Druckanstieg aufgrund der Selbstzündung dar. Dabei wird zur Aufzeichnung der Druckaufnehmer verwendet, welcher der Endwand am nächsten ist und in diesem Fall 9 mm stromaufwärts von der Endwand positioniert ist.

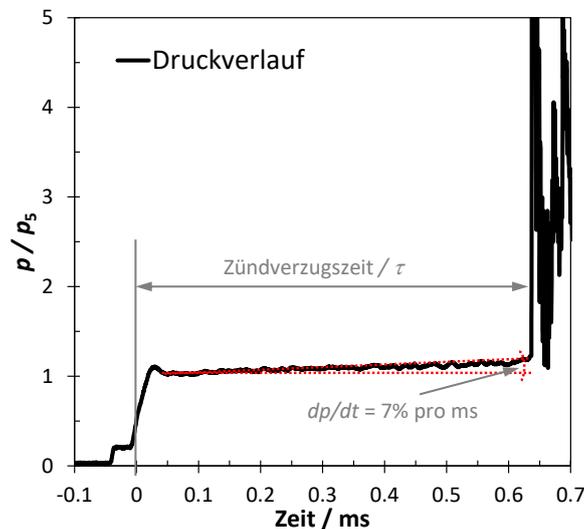


Abbildung 3.4: Druckverlauf mit der Zündverzugszeit von OME<sub>1</sub> bei Versuchsbedingungen von:  $p_5 = 19.3$  bar,  $T_5 = 919$  K,  $\tau = 0.64$  ms unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft. Druckanstieg aufgrund von Stoßabschwächung von 7%/ms.

Aufgrund von Grenzschichteffekten und dem nicht-idealen Bersten der Membranen können Stoßabschwächungen beobachtet werden, die zu einem gewissen Druckanstieg führen [86]. Da dieser Effekt die resultierenden Zündverzugszeitmessungen verkürzen kann, wurde ein empirisch ermittelter, durchschnittlicher Druckanstieg von  $dp/dt = 7\%/ms$  in ein entsprechendes effektives Zeit-Volumen-Profil umgerechnet und in den chemisch-kinetischen Simulationen als Randbedingung miteinbezogen [87]. Allerdings sind erst bei längeren Messzeiten die Effekte der Stoßabschwächungen deutlich in der Zündverzugszeit ( $\tau > 1$  ms) erkennbar. Die Unsicherheiten der Bedingungen hinter dem reflektierten Stoß werden unter Berücksichtigung der Unsicherheiten in: (i) den Anfangstemperaturen und -Drücken, (ii) den Stoßgeschwindigkeiten und (iii) den thermodynamischen Daten der Kraftstoff/Luft-Mischungen abgeschätzt. Diese Effekte führen zu Unsicherheiten bei den Temperaturen und Drücken hinter dem reflektierten Stoß von  $\pm 0.7\%$  bzw.  $\pm 1.5\%$  [44, 88].

### 3.1.2 Rapid Compression Machine (RCM)

Zur Erweiterung des Messbereichs wurde eine *Rapid Compression Maschine* für die Untersuchungen der Zündverzugszeiten eingesetzt. Der Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten RCM wurde bereits in früheren Studien ausführlich beschrieben [51, 83, 89]. Im Unterschied zum Stoßrohr wird hier das Versuchsgas nicht durch eine Stoßwelle komprimiert, sondern mittels eines Kolbens. Die HGD-RCM kann in drei Bereiche unterteilt werden und ist eine pneumatisch angetriebene, hydraulisch gestoppte, horizontale Eintakt-Monokolbenmaschine mit einem zylindrischen Brennkammerdurchmesser von 50 mm und einem Hub von 250 mm. Die drei mechanischen Bereiche sind dabei über eine Kolbenstange miteinander verbunden und bestehen aus dem Kompressions- bzw. Arbeitskolben der Brennkammer, dem Hydraulikkolben, sowie dem Antriebskolben im pneumatischen System. Der schematische Aufbau der Anlage ist in Bild 3.5 dargestellt.

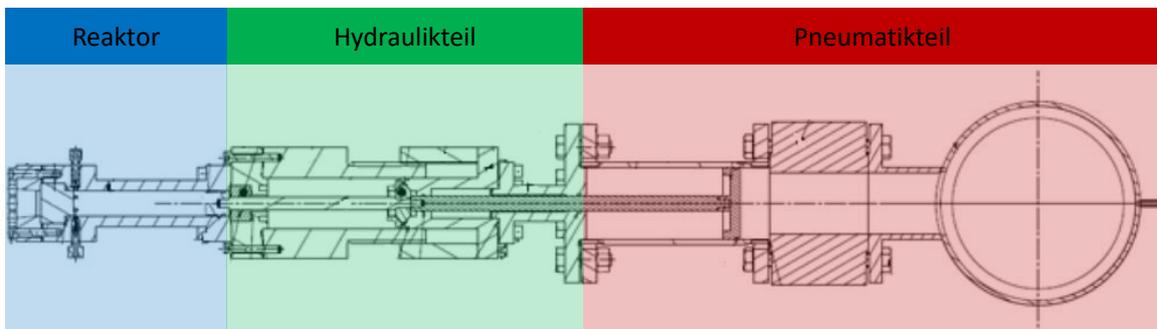


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des Einhubtriebwerks (RCM).

Im Anfangszustand steht die Kolbenbaugruppe im unteren Totpunkt (kurz UT) und wird durch das unter Druck stehende Hydrauliksystem gehalten. Zum Auslösen des Kompressionsvorgangs wird der Antriebskolben mit der Druckluft eines gefüllten Hochdruckbehälters beaufschlagt und anschließend der Magnetauslösemechanismus im Hydrauliksystem geschaltet, wodurch der Druck in dem Hydrauliksystem fällt und die Kolbenbaugruppe mechanisch freigegeben wird. Infolgedessen bewegt sich die Kolbenbaugruppe vom unteren Totpunkt zum oberen Totpunkt (kurz OT), wobei sich das Volumen des Brennraums verringert und als Folge wird das homogene und vorgemischte Versuchsgas im geschlossenen zylindrischen Brennraum sehr schnell verdichtet. Dabei steigen Druck und Temperatur im Verbrennungsraum, was zu einem Selbstzündereignis führen kann. Der Antriebskolben erfüllt in diesem Zusammenhang gleich zwei Funktionen: zum einen treibt er die gesamte Kolbenbaugruppe über den kompletten Kolbenhub an (UT  $\leftrightarrow$  OT), zum anderen hält er diese im oberen Totpunkt während des gesamten Zündprozesses. Das Verhältnis der Kolbenflächen zwischen Arbeits- und Antriebskolben beträgt in etwa 1:8. Dadurch ist zur Blockierung der Kolbenbaugruppe im OT ein deutlich niedriger Druck

im pneumatischen System erforderlich, gegenüber den hohen Drücken, die in der Brennkammer während der Verbrennung auftreten können. Des Weiteren erstreckt sich zur Minimierung von Grenzschichteffekten von der Oberkante des Arbeitskolbens ein konischer Spalt mit einer dahinterliegenden Ringnut, welche als offenes Reservoir dient. Dadurch wird die Grenzschicht im Bereich des Kolbenspalts eingeschlossen und man verhindert die Entstehung von Aufrollwirbeln, sodass sich das Versuchsgas im Kern des Reaktors am Ende des Verdichtungsprozesses näherungsweise in Ruhe befindet. Als Folge davon kann der Wärmeverlust über die Brennkammerwand auf eine dünne thermische Grenzschicht beschränkt werden und im Inneren des Reaktors können Wärmeverluste vernachlässigt werden. Damit kann die Kompression des Kernbereichs vereinfacht als isentropisch angenommen werden. Bild 3.6 veranschaulicht den Vergleich des beschriebenen Spaltkolbens (obere Schnittansicht) gegenüber einem Flachkolben (untere Schnittansicht), der eine Wirbelaufrollung verursacht und dadurch den adiabatischen Kern stört.

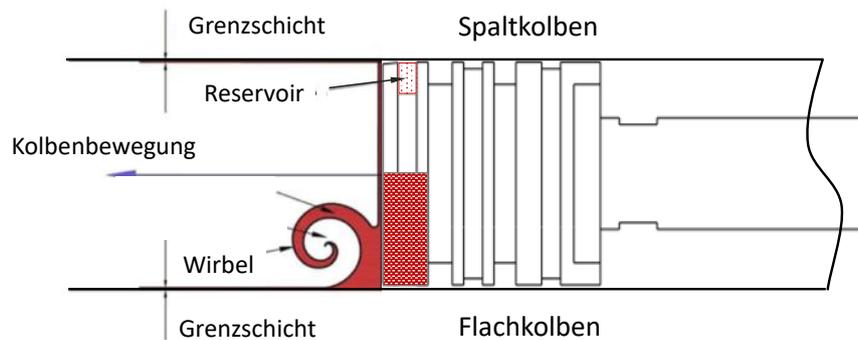


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Entstehung von Aufrollwirbeln durch die Kolbenbewegung während des Verdichtungsprozesses in der RCM. Adaptiert nach [90].

Des Weiteren verfügt die Anlage über ein variables Verdichtungsverhältnis ( $\epsilon = 9 - 32$ ) und kann mittels einer beweglichen Endwand leicht eingestellt werden. Die Brennkammer ist aus austenitischem ferritischem Edelstahl (1.4462) gefertigt und für Spitzendrücken von bis zu 1000 bar für reaktive Zündverzugszeitmessungen ausgelegt. Der Messbereich für Zündverzugszeiten liegt ca. zwischen 3–200 ms. Bild 3.7 zeigt den kompletten Aufbau der HGD-RCM. Zur Messung des Drucks in der Brennkammer wird ein Druckaufnehmer Kistler 6125C-U20 in Kombination mit einem Verstärker (Kistler 5018) verwendet. Aufgrund der adiabaten Kernhypothese und der Voraussetzung, dass die Zeitskala der Kompression schneller ist als die der chemischen Kinetik, kann die Temperatur nach Ende der Kompression aus den Anfangsbedingungen ( $p_1$  und  $T_1$ ) sowie dem Kompressionsdruck  $p_{EOC}$  anhand der Isentropenbeziehung berechnet werden:

$$\frac{T_{EOC}}{T_1} = \left( \frac{p_{EOC}}{p_1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}. \quad (3.18)$$

Um die Anlageneffekte, d. h. die Auswirkungen der Kompressionsphase sowie die Wärmeverluste über die thermische Grenzschicht, zu charakterisieren, werden entsprechende effektive Zeit-Volumen-Profile aus den Druckprofilen von sogenannten nicht-reaktiven Messungen auf der Grundlage der adiabatischen Kernhypothese abgeleitet. Dabei wird jede Versuchsbedingung von einem nicht-reaktiven Versuch begleitet. In einem nicht-reaktiven Gemisch wird der Sauerstoffanteil des entsprechenden reaktiven Gemisches durch Stickstoff ersetzt. Diese effektiven Zeit-Volumen-Profile werden als Randbedingung vorgegeben und sind wesentlich für eine genaue Simulation der RCM-Zündverzugszeitmessungen [90, 91].

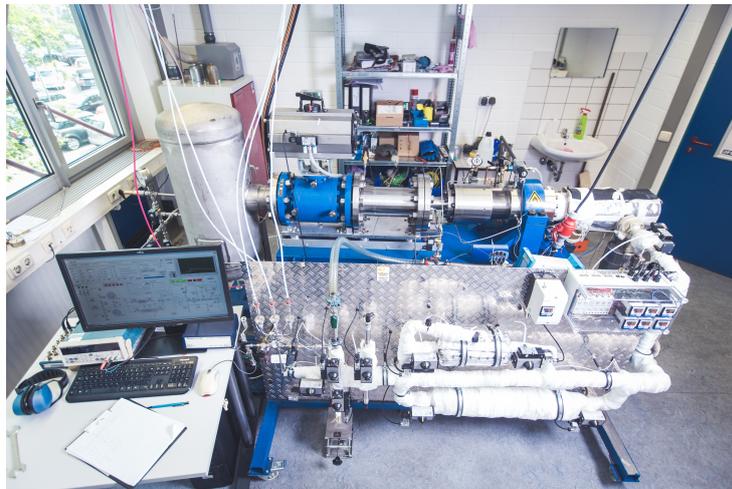


Abbildung 3.7: HGD-Einhubtriebwerk (RCM).

Bild 3.8 zeigt die Druckverläufe eines typischen reaktiven und eines entsprechenden nicht-reaktiven Profils unter luftähnlichen Bedingungen. Die Definition der Zündverzugszeit ist die Zeit zwischen dem durch das Erreichen des oberen Totpunkts des Kolbens verursachten Drucks und dem nahezu augenblicklichen Druckanstieg aufgrund des Zündvorgangs. Die Auswirkung der Messunsicherheiten werden unter Berücksichtigung der Unsicherheiten bei: (i) dem Anfangsdruck und der Anfangstemperatur, (ii) der Gemischvorbereitung und (iii) den dynamischen Drücken abgeschätzt [92]. Diese Effekte führen zu einer Unsicherheit von  $\pm 5$  K bei der Temperatur nach der Kompressionsphase und die durchschnittliche beobachteten Druckschwankungen liegen innerhalb von  $\pm 0.5$  bar. Aufgrund von nicht-idealen Effekten, die jedoch schwer zu quantifizieren sind, wie z. B. einer inhomogenen Zündung oder möglichen Temperatur- und Druckschwankungen, kann es zu einer zusätzlichen Streuung der Zündverzugszeiten kommen. Die Beschreibungen der Unsicherheitsanalyse für die Bedingungen hinter dem reflektierten Stoß im Stoßrohr sowie für die Bedingungen nach Ende der Kompressionsphase in der RCM sind in einer früheren Studie beschrieben worden [93]. Infolgedessen wird die Gesamtunsicherheit für Zündverzugszeiten auf 20% abgeschätzt, wobei die hier beobachtete Streuung der Experimente unter diesem Wert liegt.

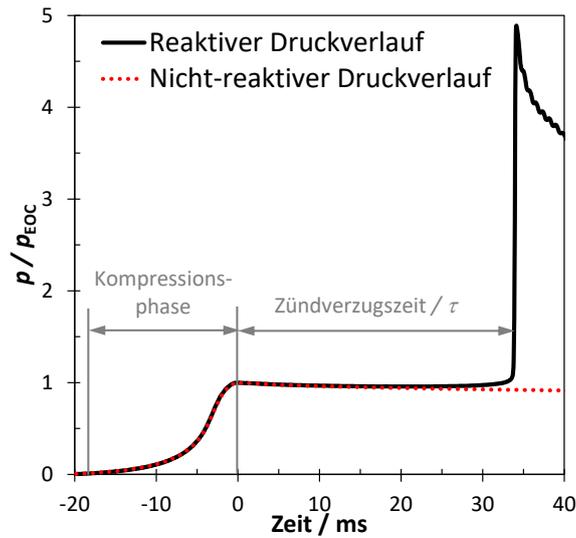


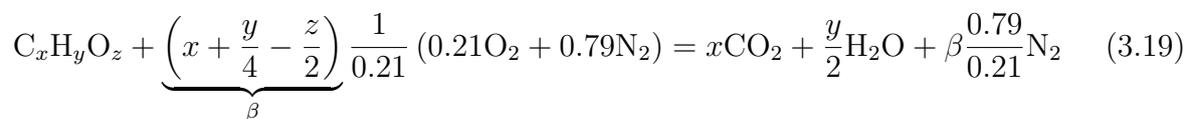
Abbildung 3.8: Druckverlauf mit der Zündverzugszeit von  $\text{OME}_1$  bei Versuchsbedingungen von:  $p_{\text{EOC}} = 19.7$  bar,  $T_{\text{EOC}} = 614$  K,  $\tau = 34$  ms unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft.

Zur Untersuchung der Zündverzugszeiten in ST und RCM wurde  $\text{OME}_1$  (Solvalid DMM, >99.7%, INEOS Paraform GmbH & Co. KG) und DEM (Formaldehyd-diethylacetal, >99.0%, Sigma Aldrich) im Handel erworben. Dagegen wurden  $\text{OME}_{2,3}$  im Rahmen des Kopernikus-Projektes [3] von der Wacker Chemie AG nach etablierten Flüssigphasensynthesewegen hergestellt [94]. Nach der Destillation wurde für  $\text{OME}_2$  eine Reinheit von mindestens 97.4% und für  $\text{OME}_3$  >99% ermittelt [13]. Zur Herstellung der Kraftstoff/Luft-Mischungen wurden hochreiner Sauerstoff ( $\text{O}_2$ , >99.95%), Stickstoff ( $\text{N}_2$ , >99.95%) und Argon ( $\text{Ar}$ , >99.996%) verwendet, die von der Westfalen AG geliefert wurden. Die Reinheit des verwendeten Kohlenstoffdioxids betrug >99.5% und wurde von der Air Products GmbH bezogen.

Für beide Anlagen wurden die reaktiven und nicht-reaktiven Kraftstoffmischungen in Edelstahlmischkesseln hergestellt. Zur Mischungsherstellung wurde die Partialdruck-Methode angewendet, d. h. dass die gasförmigen Komponenten (Sauerstoff:  $\text{O}_2$  und diverse Inertgase:  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ) nach der anfänglichen Verdampfung des Kraftstoffs im Mischkessel zugegeben wurden. Hierzu wurde die Überwachung der Partialdrücke mit zwei statischen Druckaufnehmern (ST: STS ATM 1st: 0–500 mbar und 0–10 bar, RCM: STS ATM 1st: 0–500 mbar und 0–5 bar) realisiert. Nach dem Vormischen wurde eine Mischzeit von mindestens 30 Minuten angesetzt, um die Homogenität in Temperatur und Konzentration zu gewährleisten. Eine institutsinterne Studie untersuchte unterschiedliche Mischzeiten mit dem Ergebnis, dass nach einer Mischzeit von 15 Minuten kein erkennbarer Unterschied in den gemessenen Zündverzugszeiten vorliegt. ST und RCM mit dem entsprechenden angeschlossenen Ventil- und Mischsystem einschließlich der Mischkesseln sind mit einem elektrischen Heizsystem ausgestattet, um die Kondensation der Kraftstoffe bei allen Ver-

suche zu vermeiden. Die Anfangstemperaturverteilungen in beiden Anlagen werden durch mehrere Typ-T Thermoelemente überwacht, die über die gesamte Anlagen verteilt sind. Zur Evakuieren der Einrichtung verfügen beide Anlagen über eine Drehschieberpumpe (Pfeiffer Vacuum Technology AG, DUO 10 M/MC).

Neben Druck und Temperatur ist eine weitere wichtige Größe bei der Verbrennung die Stöchiometrie. Das Luftverhältnis  $\lambda$  eines Kraftstoff/Luft-Gemisches gibt das Mengenverhältnis von Luft zu Kraftstoff an und mit der Annahme einer vollständigen Verbrennung können die Endprodukte einer Verbrennung berechnet werden. Bei vollständiger Verbrennung gilt für einen Kraftstoff mit der Zusammensetzung  $C_xH_yO_z$  die Bruttoreaktionsgleichung:



Die Verbrennung wird als stöchiometrisch ( $\lambda = 1$ ) bezeichnet, wenn hierfür genau diejenige Menge Luft pro Menge Kraftstoff zugeführt wird, die für eine vollständige Verbrennung notwendig ist. Häufig wird stattdessen auch das Brennstoffverhältnis  $\phi = 1/\lambda$  angegeben. In dem Fall eines Luftüberschusses (mageres Gemisch:  $\lambda > 1$ ,  $\phi < 1$ ) läuft weiterhin eine vollständige Verbrennung ab und das Abgas besteht neben den Hauptprodukten Kohlenstoffdioxid und Wasser aus der überschüssigen Luft, also überschüssigem Sauerstoff ( $\beta(\lambda - 1)O_2$ ) und Stickstoff ( $\beta(0.79/0.21)\lambda N_2$ ). Dagegen führt ein Luftmangel (fettes Gemisch:  $\lambda < 1$ ,  $\phi > 1$ ) zur vermehrten Bildung vom giftigen Kohlenstoffmonoxid, da die reduzierte zugeführte Verbrennungsluft für die Nachoxidation zu  $CO_2$  nicht ausreicht. Des Weiteren kann Ruß als Verbrennungsrückstand gebildet werden. Eine Bruttoreaktionsgleichung darf dabei nicht als Reaktionsweg überinterpretiert werden, da sie nur den globalen Umsatz von den Ausgangsstoffen zu den Endprodukten beschreibt. Dagegen können Elementarreaktionen auch den zeitlichen Ablauf beschreiben und werden im Folgenden vorgestellt.

## 3.2 Chemische Reaktionskinetik

Um einen detaillierten Einblick in die Verbrennungskemie von Kraftstoffen zu erhalten, ist es notwendig alle relevanten elementaren Reaktionsschritte und deren Reaktionsgeschwindigkeiten zu formulieren. Die Summe aller Elementarreaktionen stellt den Reaktionsmechanismus dar und die Reaktionsketten dieses hierarchisch aufgebauten Reaktionsmechanismus beeinflussen den gesamten Verbrennungsprozess. Der Reaktionsmechanismus kann hierbei unterteilt werden in einen Basismechanismus, der die Reaktivität

des  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Systems bis hin zu einer bestimmten Kettenlänge von verschiedenen Kohlenstoffarten beschreibt, sowie dem hinzugefügten Sub-Mechanismus zur Beschreibung des Oxidationsprozesses des entsprechenden neuen Kraftstoffs. Da bereits bei der Knallgasreaktion:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  bis zu 20 Elementarreaktionen beteiligt sind (s. Bild 3.9) [95], kann somit ein detaillierter Reaktionsmechanismus in Abhängigkeit der Kettenlänge des Kraftstoffs aus mehreren 100 Spezies mit mehreren 1000 verschiedenen chemischen Reaktionen bestehen.

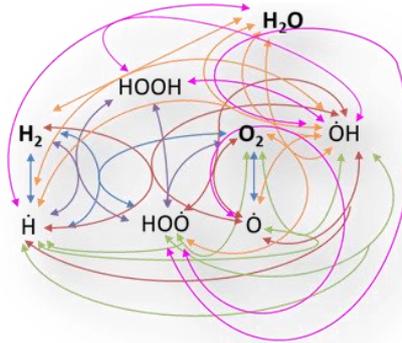


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Reaktionsschemas für den Oxidationsprozess von Wasserstoff [96].

### 3.2.1 Theoretische Grundlagen

Mithilfe der Thermodynamik kann zwar das Reaktionsgleichgewicht einer Brutto- bzw. Globalreaktion nach unendlich langer Reaktionszeit bestimmt werden, aber sie liefert keine Auskünfte über Verlauf und Geschwindigkeit einer Reaktion. Hierzu wird die Reaktionskinetik benötigt, die ein Teilbereich der physikalischen Chemie ist und sich mit dem zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen beschäftigt. Die nachfolgenden Ausführungen wurden in Anlehnung an die Lehrbücher [95, 97, 98] verfasst. Die Elementarreaktionen sind hierbei die grundlegenden Bausteine und laufen auf molekularer Ebene genauso ab, wie es die Reaktionsgleichung vorgibt und können in allgemeiner Form wie folgt formuliert werden:

$$\sum_{i=1}^{N_{\text{Spezies}}} \nu'_i X_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{N_{\text{Spezies}}} \nu''_i X_i. \quad (3.20)$$

Dabei ist  $N_{\text{Spezies}}$  die Anzahl der beteiligten Spezies und  $\nu'_i$  bzw.  $\nu''_i$  steht für den stöchiometrischen Koeffizient der Spezies  $X_i$  auf Edukt- bzw. Produktseite, wobei ein negatives Vorzeichen den Verbrauch der Edukte berücksichtigt. Die Geschwindigkeit  $r$ , mit der eine Reaktion abläuft, ist verknüpft mit der Konzentrationsänderung  $C_i$  einer Spezies nach der Zeit  $t$  und wird wie folgt beschrieben:

$$\frac{dC_i}{dt} = (\nu''_i - \nu'_i) \cdot r_i = \nu \cdot r. \quad (3.21)$$

Mit Ausnahme von irreversiblen Reaktionen besteht zudem für jede Elementarreaktion die Möglichkeit, dass sie sowohl in die vorwärtige als auch in rückwärtige Richtung ablaufen kann und somit lässt sich folgender Zusammenhang aufstellen:

$$\left(\frac{dC_i}{dt}\right) = \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_f + \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_b = \nu \cdot (r_f - r_b). \quad (3.22)$$

Die Indizes  $f$  und  $b$  stehen für die Vor- und Rückwärtsreaktion (engl. *forward* und *backward*). Mittels einem von der Temperatur abhängigen Proportionalitätsfaktors, der auch als Geschwindigkeitskonstante  $k$  bezeichnet wird, kann eine Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Produkt der vorliegenden Konzentrationen hergestellt werden:

$$\left(\frac{dC_i}{dt}\right) = \nu \left( k_f \prod_{i=1}^{N_{\text{Spezies}}} C_i^{\nu'_i} - k_b \prod_{i=1}^{N_{\text{Spezies}}} C_i^{\nu''_i} \right). \quad (3.23)$$

Zur Klassifizierung von Elementarreaktionen ist die Anzahl der beteiligten Teilchen (wie Atome, Radikale oder Moleküle) von wesentlichem Interesse und wird als Molekularität bezeichnet. Damit der Reaktionsschritt jedoch erfolgen kann, müssen die beteiligten Teilchen gleichzeitig miteinander in Wechselwirkung treten. Im Allgemeinen lassen sich dabei drei Arten von Elementarreaktionen unterscheiden: monomolekulare (ein Teilchen ist beteiligt, auch als unimolekular bezeichnet,  $k$  mit der Einheit  $\text{s}^{-1}$ ), bimolekulare (zwei beteiligte Teilchen,  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) und trimolekulare Reaktionen (drei beteiligte Teilchen,  $\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). Bedeutende unimolekulare Reaktionen sind Dissoziationsreaktionen (Zerfallsreaktionen) oder interne Umlagerungsreaktionen (Isomerisierung). Ein Großteil der Elementarreaktionen im Verbrennungsprozess verlaufen bimolekular ab. Daneben sind trimolekularen Reaktionen möglich, wobei die Wahrscheinlichkeit, dass drei Teilchen gleichzeitig zusammentreffen, als äußerst gering angenommen werden kann. Die Existenz ist daher umstritten und bei gewissen trimolekularen Reaktionen ist es nicht eindeutig bestätigt, ob sie indessen nicht aus zwei aufeinanderfolgenden bimolekularen Reaktionen bestehen [99].

### Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten

Die nicht-lineare Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  wurde von Svante Arrhenius durch den folgenden Ausdruck empirisch formuliert [100]:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (3.24)$$

Hierbei steht  $R$  für die universelle Gaskonstante und  $T$  für die absolute Temperatur. Des Weiteren ist  $A$  ein präexponentieller Faktor, der auch als Frequenz- oder Stoßfaktor

bezeichnet wird und ein Maß für die Anzahl der Zusammenstöße pro Zeiteinheit ist. In der Regel müssen die Reaktionspartner genügend Energie zum Überschreiten der energetischen Barriere haben, was der Aktivierungsenergie  $E_a$  entspricht. Zusätzlich dazu muss noch die entropische Barriere überwunden werden, was im Grunde bedeutet, dass die Energie auch in den richtigen internen Freiheitsgraden sein muss. Diese klassische Form der Arrhenius-Gleichung ist für eine Vielzahl von Reaktionen eine gute Annäherung. Allerdings ist die Temperaturunabhängigkeit des präexponentieller Faktors  $A$  nur bei niedrigen Temperaturen gültig. Bei sehr hohen Temperaturen oder bei Reaktionen, in denen Radikale oder Atome mit sehr niedrigen Aktivierungsenergien beteiligt sind, strebt der Exponentialterm gegen den Wert eins. Daher wird für solche Fälle die obige Gleichung (3.24) in die modifizierte Arrhenius-Gleichung überführt und durch den sogenannten präexponentiellen Temperaturabhängigkeitsfaktor  $T^n$  erweitert:

$$k(T) = A \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (3.25)$$

Die reaktionsspezifischen Konstanten:  $A$ ,  $E_a$  und  $n$  können dabei bspw. experimentell bestimmt, durch entsprechende Analogie abgeschätzt oder mittels *ab initio* Methoden berechnet werden. Dieser modifizierter Arrhenius-Ansatz ist in der Regel die Standardform in Reaktionsmechanismen und wird für eine Reaktionsrichtung formuliert. Für reversible Reaktionen kann die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion mittels der Gleichgewichtsthermodynamik bestimmt werden. Mit der Bedingung für den Gleichgewichtszustand kann für ein geschlossenes System nach unendlich langer Zeit die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hin- und Rückreaktion mit der Gleichgewichtskonstante  $K$  verknüpft werden:

$$\frac{k_f(T)}{k_b(T)} = K_c. \quad (3.26)$$

Demzufolge ist die Gleichgewichtskonstante der Stoffmengenkonzentrationen ( $K_c$ ) ebenfalls nur abhängig von der Temperatur. Bei der Verwendung des Partialdrucks als Zusammensetzungsgröße kann infolgedessen auch die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  formuliert werden. Im chemischen Gleichgewicht erreichen sowohl die Entropie  $S$  als auch die freie Enthalpie  $G$  jeweils ein Extremum. Unter diesen Bedingungen erreicht die Entropie ein Maximum ( $dS = 0$ ,  $dS^2 < 0$ ) wohingegen bei der freien Enthalpie ein Minimum ( $dG = 0$ ,  $dG^2 > 0$ ) vorliegt. Dabei kann die Einstellung des Energieminimums über die freie Enthalpie formuliert werden und das chemische Potential  $\mu = \frac{\partial G}{\partial n}$  durch das partielle Differential nach der Stoffmenge  $n$  hergeleitet werden:

$$\sum_i \nu_i \cdot \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{\nu_i} = 0. \quad (3.27)$$

Der druckabhängige Term definiert in diesem Fall die auf die Partialdrücke bezogene Gleichgewichtskonstante  $K_p$  und wird ebenfalls als Massenwirkungsgesetz bezeichnet. Demzufolge kann die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  durch Auflösung der obigen Beziehung aus thermodynamischen Größen berechnet werden:

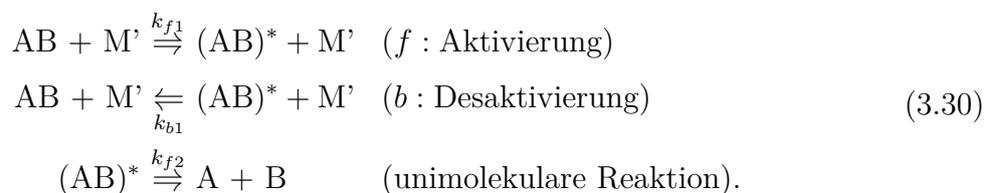
$$K_p = \prod_i \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_i} \Rightarrow K_p = \exp \left( -\frac{\Delta_R G^0}{RT} \right). \quad (3.28)$$

Der Ausdruck  $\sum_i \nu_i \cdot \mu_i^0 = \sum_i \nu_i \cdot G^0 = \Delta_R G^0$  in Gleichung (3.27) ist die molare Gibb'sche Energie der betrachteten chemischen Reaktion und kann mithilfe der Enthalpie und der Entropie bezogen auf Standardbedingungen berechnet werden ( $\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0$ , bei  $T^0 = 298.15$  K unter Atmosphärendruck). Die Werte für die molaren Standardenthalpien und -entropien der verschiedenen an der Reaktion beteiligten Spezies können aus entsprechenden Tabellen entnommen werden oder zumeist mithilfe der später noch vorgestellten NASA-Polynome berechnet werden. Des Weiteren kann eine Beziehung zwischen beiden Gleichgewichtskonstanten über das Massenwirkungsgesetz mit dem idealen Gasgesetz (3.4) verknüpft werden:

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{\sum \nu_i}. \quad (3.29)$$

### Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten

Unimolekulare Zerfallsreaktionen werden zwar im Reaktionsmechanismus häufig als einzelne Elementarreaktionen formuliert, erfolgen aber tatsächlich über komplexe Reaktionsfolgen. Durch Zusammenfassung der Elementarreaktionen zeigt die resultierende Bruttoreaktion eine deutliche Temperatur- und Druckabhängigkeit. Hierzu wird in Dissoziations- und Rekombinationsreaktionen oft ein inerte Stoßpartner benötigt, der die Edukte zunächst in einen angeregten Übergangszustand überführt, welche anschließend auf zwei Wegen weiter reagieren können. Entweder reagiert das aktivierte Molekül  $(AB)^*$  zu den Produkten oder kehrt infolge eines weiteren Stoßes wieder zum Ausgangszustand zurück (Desaktivierung). Das Reaktionsschema lautet somit:



Dieser Prozess wurde erstmals von Lindemann für Dissoziationsreaktionen formuliert. Die zeitlichen Änderungen von AB und  $(AB)^*$  können, wie oben gezeigt, in folgender differentieller Form beschrieben werden:

$$\begin{aligned}\frac{dC_{AB}}{dt} &= -k_{f1}C_{AB}C_{M'} + k_{b1}C_{(AB)^*}C_{M'} \\ \frac{dC_{(AB)^*}}{dt} &= k_{f1}C_{AB}C_{M'} - k_{b1}C_{(AB)^*}C_{M'} - k_{f2}C_{(AB)^*}.\end{aligned}\quad (3.31)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_f$  der zusammengefassten Dissoziationsreaktion  $AB+(M')\Rightarrow A+B+(M')$  kann unter Annahme der Quasistationarität ( $\frac{dC_{(AB)^*}}{dt} = 0$ ), d. h. die Bildung und der Verbrauch von  $(AB)^*$  erfolgt in etwa mit gleicher Geschwindigkeit und für die Bildung der Produkte gilt folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$k_f = -\frac{1}{C_{AB}} \frac{dC_{AB}}{dt} = \frac{k_{f1}k_{f2}C_{M'}}{k_{f2} + k_{b1}C_{M'}}. \quad (3.32)$$

Hierbei unterscheidet man zwei Grenzfälle und die Geschwindigkeitskonstante  $k_f$  nimmt daher für große Drücke ( $p \rightarrow \infty, C_{M'} \rightarrow \infty$ ) und im Niederdruckbereich ( $p \rightarrow 0, C_{M'} \rightarrow 0$ ) die folgenden Grenzwerte an:

$$\begin{aligned}k_f(p \rightarrow \infty) &\equiv k_{f\infty} = \frac{k_{f1}k_{f2}}{k_{b1}} = A_\infty \cdot T^{n_\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a_\infty}}{RT}\right) \\ k_f(p \rightarrow 0) &\equiv k_{f0} = k_{f1}C_{M'} = A_0 \cdot T^{n_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a_0}}{RT}\right).\end{aligned}\quad (3.33)$$

Aufgrund der hohen Konzentration des Stoßpartners im Hochdruckbereich gilt näherungsweise  $k_{b1} \gg k_{f2}$  und demzufolge liegt ein Zeitgesetz 1. Ordnung vor, die von  $C_{M'}$  und damit vom Druck unabhängig ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist daher der Zerfall von  $(AB)^*$ . Dagegen gilt bei niedrigen Drücken der umgekehrte Fall und mit  $k_{b1} \ll k_{f2}$  folgt daraus, dass eine bimolekulare Reaktion vorliegt, die proportional zur Konzentration des inerten Stoßpartners  $C_{M'}$  ist. Im Niederdruckbereich sinkt die Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße infolge der geringen Konzentration an Stoßpartnern und die Aktivierung des Moleküls ist somit geschwindigkeitsbestimmend. Verläuft die Reaktion eindeutig in einem der beiden Grenzfälle, kann die Temperaturabhängigkeit typischerweise durch die modifizierte Arrhenius-Gleichung formuliert werden (s. Gleichung (3.33)). Dagegen kann  $k_f$  im Übergang zwischen beiden Grenzfällen (engl. *fall-off range*) als Funktion von  $C_{M'}$  und damit des Drucks mittels der Lindemann-Form beschrieben werden:

$$k_f = \frac{k_{f\infty}k_{f0}}{k_{f\infty} + k_{f0}} = \frac{k_{f\infty}k_{f1}C_{M'}}{k_{f\infty} + k_{f1}C_{M'}}. \quad (3.34)$$

Der Lindemann-Mechanismus ist allerdings ein sehr vereinfachtes Modell zur Beschreibung der Druckabhängigkeit von Elementarreaktionen. Eine bessere Erfassung der Druckabhängigkeit liefert die *Theorie der unimolekularen Reaktionen*, welche die verschiedene Anregungsgrade des aktivierten Moleküls  $(AB)^*$  in Abhängigkeit des Energieübertrags berücksichtigt. Hierzu wird Gleichung (3.34) durch den druck- und temperaturabhängige

Verbreiterungsfaktor  $F$  erweitert. Ein im detaillierten Reaktionsmechanismus häufig verwendete Beschreibung des Verbreiterungsfaktors ist die semi-empirische Definition nach J. Troe [101, 102] und kann wie folgt formuliert werden:

$$\log(F) = \log(F_{cent}) \left[ 1 + \left( \frac{\log(\frac{k_{f0}}{k_{f\infty}}) + c}{n - 0.14 \cdot (\log(\frac{k_{f0}}{k_{f\infty}}) + c)} \right)^2 \right]^{-1}, \text{ mit} \quad (3.35)$$

$$c = -0.4 - 0.67 \cdot \log(F_{cent})$$

$$n = 0.75 - 1.27 \cdot \log(F_{cent}).$$

Demnach hängt der Verbreiterungsfaktor nur noch vom Parameter  $F_{cent}$  ab, welcher das Verhältnis aus realer *fall-off*-Kurve und Lindemann-Kurve an der Stelle:  $k_{f0} = k_{f\infty}$  angibt. Der  $F_{cent}$ -Parameter kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen und für sehr kleine Werte wird der Übergangsbereich entsprechend verbreitert. Für einen Wert von  $F_{cent} = 1$  erhält man wiederum die ursprüngliche einfache Lindemann-Form (3.34). Der  $F_{cent}$ -Parameter wird durch die vier reaktionsspezifische Koeffizienten der Troe-Formulierung  $a_T, T^*, T^{**}$  und  $T^{***}$  beschrieben, wobei die ersten zwei Summanden in Gleichung (3.36) unter atmosphärischen Bedingungen relevant sind, wohingegen der letzte Term meistens nur bei hohen Temperaturen an Bedeutung gewinnt.

$$F_{cent} = (1 - a_T) \cdot \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a_T \cdot \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right) \quad (3.36)$$

Neben der empirischen Bestimmung, können diese reaktionsspezifischen Troe-Parameter auch mittels der Ansätzen von Rice, Ramsperber, Kassel und Markus (RRKM-Theorien) mit anschließender Master-Gleichung bestimmt werden, auf die an dieser Stelle aber nicht weiter eingegangen werden soll und auf die entsprechende Literatur verwiesen wird [101–105].

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit die Druckabhängigkeit für Dissoziations- und Rekombinationsreaktionen mittels der PLOG-Parametrisierung anzugeben. Diese Parametrisierung stellt druckabhängige Geschwindigkeitskonstanten durch logarithmische Interpolation zwischen vorgegebenen Arrhenius-Gleichungen (3.25) bei verschiedenen Drücken ( $p_1 < p < p_2$ ) dar:

$$\log(k) = \log(k_1) + \left( \log(k_2) - \log(k_1) \right) \frac{\log(p) - \log(p_1)}{\log(p_2) - \log(p_1)}. \quad (3.37)$$

Dabei können Reaktionen mit doppelten PLOG-Geschwindigkeitskoeffizienten für denselben Druck angegeben werden. Die in der Interpolationsformel (3.37) verwendete Geschwindigkeitskonstante ist die Summe aller für diesen Druck angegebenen Geschwindigkeitskoeffizienten. Dabei können sogar negative A-Faktoren für jeden der verwendeten

Arrhenius-Gleichungen bei einem bestimmten Druck verwendet werden. Dennoch muss die Summe aller Geschwindigkeitskoeffizienten bei einem bestimmten Druck stets positiv sein.

### NASA-Polynome

Für jede im Reaktionsmechanismus vorkommende Spezies müssen die thermodynamischen Eigenschaften bekannt sein. Da sich die Temperatur bei Verbrennungsprozessen in weiten Bereichen ändert, müssen diese als Funktion der Temperatur vorliegen. Den quantitativen Zusammenhang zwischen Energiezufuhr/-abfuhr und der resultierenden Temperaturänderung stellt die Wärmekapazität dar. Zur Bestimmung dieses Schlüsselparameters ist die Kenntnis über die Freiheitsgrade  $f$  erforderlich und die (molare) spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_{p,M}$  kann durch die folgende einfache Annahme abgeschätzt werden:

$$c_{p,M} = \left( \frac{f}{2} + 1 \right) R. \quad (3.38)$$

Aus thermodynamischer Sicht bezeichnet man als Freiheitsgrade bei idealen Gasen jede Möglichkeit eines Moleküls, Energie in Form einer Translations-, Rotations- und Schwingungsbewegung zu speichern. Die Gesamtzahl der Freiheitsgrade setzt sich aus der Summe der einzelnen Beiträgen zusammen:  $f = f_{trans} + f_{rot} + 2 \cdot f_{vib}$ . Aus kinetischer Sicht muss jeder Schwingungsfreiheitsgrad doppelt gezählt werden, da in einer Schwingung sowohl kinetische Energie als auch potentielle Energie steckt. Die Translation besitzt für jede Raumkoordinate einen Freiheitsgrad. Bei der Rotationsbewegung ist der Freiheitsgrad abhängig von der Molekülstruktur und hat  $f_{rot} = 2$  Freiheitsgrade für lineare Moleküle und  $f_{rot} = 3$  Freiheitsgrade für nicht-lineare Moleküle. Translation- und Rotationsbewegungen sind bereits bei niedrigen Temperaturen vollständig angeregt und tragen somit nur einen konstanten Beitrag zur Wärmekapazität bei. Dagegen werden Schwingungsbewegungen im Allgemeinen erst bei höheren Temperaturen angeregt und leisten somit den temperaturabhängigen Beitrag zur Wärmekapazität. Die Schwingungsmöglichkeiten sind dabei sowohl von der Anzahl der Atome als auch von der Molekülstruktur abhängig. Die temperaturabhängigen Stoffdaten können durch kalorische Messungen, quantenmechanische Berechnungen oder Gruppenbeitragsansätzen gewonnen werden. Zur Durchführung der Simulationen werden die thermodynamischen Daten in Form von Polynomansätzen dargestellt. Mithilfe der sogenannten NASA-Polynome, die für jede Spezies aus zwei Sets von sieben Parametern  $a_i$  bestehen und jeweils für fest vorgegebene Temperaturintervalle gültig sind, kann die (molare) spezifische isobare Wärmekapazität  $c_{p,M}$  berechnet werden. Für die verwendeten NASA-Polynome (4. Grades) ergibt sich folgende Form:

$$\frac{c_{p,M}}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4. \quad (3.39)$$

Dabei kann durch Integration des Polynomansatzes für die spezifische Wärmekapazität die NASA-Polynome für die molare Enthalpie ( $h_M = \int c_{p,M} dT$ ) und die molare Entropie ( $s_M = \int c_{p,M}/T dT$ ) bestimmt werden. Dabei kann der zusätzliche Koeffizient  $a_6$  anhand der Standardbildungsenthalpie bestimmt werden sowie lässt sich der Koeffizient  $a_7$  aus der Standardentropie ableiten.

$$\begin{aligned} \frac{h_M}{RT} &= a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \\ \frac{s_M}{R} &= a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \end{aligned} \quad (3.40)$$

### 3.2.2 Schematische Darstellung der Kraftstoffoxidation

Eine schematische Darstellung der Hauptreaktionswege im Oxidationsprozess von Kohlenwasserstoffen ist in Bild 3.10 dargestellt. Zum besseren Verständnis der in dieser Arbeit entwickelten kinetischen Reaktionsmechanismen wird im Folgenden eine kurze Erläuterung der Hoch- und Niedertemperaturkinetik gegeben. Eine ausführliche Beschreibung des Reaktionsschemas für die Kraftstoffoxidation ist in der Literatur [106, 107] zu finden.

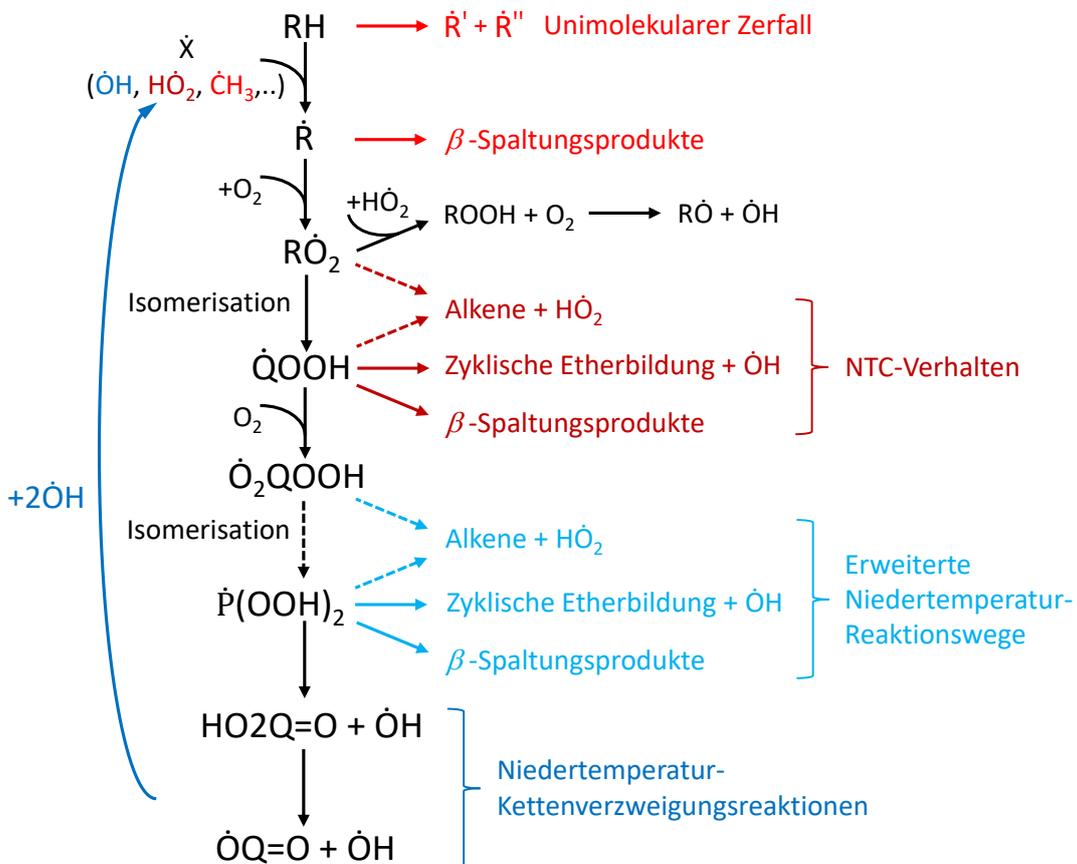


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der wichtigsten Reaktionswege, die in dieser Arbeit für die Verbrennung von Di-Ether berücksichtigt wurden. Adaptiert nach [106, 107].

Ausgehend von dem zu oxidierendem Kraftstoff, der in Bild 3.10 mit RH bezeichnet wird, werden im ersten Schritt die Kraftstoffradikale (kurz  $\dot{R}$ ) durch Wasserstoff (H-Atom)-Abstraktionsreaktionen mittels kleiner freier Radikale (bspw.:  $\dot{X} = \dot{O}H$ ,  $H\dot{O}_2$  und  $\dot{C}H_3$ ) gebildet. Die Kraftstoffradikale reagieren im Niedertemperaturbereich mit molekularem Sauerstoff und bilden Alkyl-Peroxy-Radikale (kurz  $R\dot{O}_2$ ), welche nach interner Wasserstoffumlagerungsreaktion zum Alkyl-Hydroperoxid-Radikal (kurz  $\dot{Q}OOH$ ) isomerisieren kann oder durch eine externe Wasserstoffabstraktionsreaktion mit einem Hydroperoxy-Radikal ( $H\dot{O}_2$ ) zum Alkyl-Hydroperoxid (kurz ROOH) reagieren kann. Das gebildete Alkyl-Hydroperoxid kann anschließend in ein Alkoxy-Radikal (kurz  $R\dot{O}$ ) und ein Hydroxyl-Radikal ( $\dot{O}H$ ) zerfallen. Allerdings ist diese Reaktionskette nicht kettenverzweigend, da insgesamt zwei Radikale in diesem Reaktionspfad verbraucht werden und nur zwei neue gebildet werden. Demzufolge nimmt die Anzahl der Radikale nicht zu, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigen könnte und zur Zündung führen würde. Darüber hinaus ist das  $R\dot{O}$ -Radikal nicht sonderlich reaktiv. Dagegen erfolgt eine effektive Kettenverzweigung über das  $\dot{Q}OOH$ -Radikal, welches über eine zweite  $O_2$ -Addition zum Peroxyhydroperoxy-Alkyl-Radikal (kurz  $\dot{O}_2\dot{Q}OOH$ ) reagiert. Dieses kann nun durch eine weitere Isomerisation zum  $\dot{P}(OOH)_2$ -Radikal weiterreagieren, welches jedoch aufgrund der schwachen O–O Bindungsenergie leicht zu einem Ketohydroperoxid (kurz  $HO_2Q=O$ ) und einem  $\dot{O}H$ -Radikal zerfällt. Diese Reaktionskette ist bis hier hin nur kettenerhaltend. Da aber das Ketohydroperoxid in einem weiteren Zersetzungsschritt ein Carbonyl-Alkoxy-Radikal (kurz  $\dot{O}Q=O$ ) bildet, wird ein weiteres  $\dot{O}H$ -Radikal freigesetzt. Zusammenfassend kann man daher sagen, dass in der gesamten Prozesskette ein Radikal verbraucht wird und am Ende zwei hochreaktive  $\dot{O}H$ -Radikale gebildet werden und somit eine wirksame Kettenverzweigung stattfindet.

Im Jahr 2015 veröffentlichte Bugler et al. [108] eine erweiterte Reaktionskette für die Niedertemperaturkinetik von  $n$ -Alkanen. In der Untersuchung zeigte Bugler et al. [108], dass das gebildete  $\dot{P}(OOH)_2$ -Radikal ebenfalls über eine  $\beta$ -Spaltungsreaktion, eine zyklischer Etherbildung sowie die Bildung eines Olefins und  $H\dot{O}_2$ -Radikals verbraucht werden kann. Demzufolge ähneln diese erweiterte Reaktionswege des  $\dot{P}(OOH)_2$ -Radikals dem Reaktionsschema des  $\dot{Q}OOH$ -Radikals (s. Bild 3.10). Für eine ausführliche Beschreibung der Verbrennungschemie von  $n$ -Alkanen (und anderen Kraftstoffen) sollten diese erweiterte Reaktionswege bei der Entwicklung von Reaktionsmechanismen einbezogen werden, um ein genaues Verständnis aller chemischen Vorgängen zu erhalten, die das Oxidationsverhalten steuern.

Mit steigenden Temperaturen verlieren die Niedertemperaturreaktionsketten an Bedeutung und andere Reaktionswege gewinnen dagegen an Dominanz. Infolgedessen steht die interne Wasserstoffumlagerungsreaktion zum  $\dot{Q}OOH$ -Radikal in Konkurrenz zur kon-

zertierten Eliminierungsreaktion, die zur Bildung von Olefinen und  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ -Radikalen führen kann. Des Weiteren konkurriert die zweite Sauerstoffaddition an das  $\dot{\text{Q}}\text{OOH}$ -Radikal mit der  $\beta$ -Spaltungsreaktion sowie der Bildung vom zyklischen Ether und einem  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikal. Beim Übergang vom niedrigen zum mittleren Temperaturbereich führen diese neue Reaktionsketten im Oxidationsprozess von  $n$ -Alkanen zu einer Verlängerung der Zündverzugszeit. Das Verhalten, bei dem sich die Reaktivität verringert und somit zu einem Anstieg der Zündverzugszeit mit steigender Temperatur führt, wird als NTC-Verhalten bezeichnet. Der NTC-Bereich ist ebenfalls durch eine Zwei-Stufen-Zündung gekennzeichnet, bei der in der ersten Stufe die Niedertemperaturreaktionskette sehr schnell bis zum Keto-hydroperoxid abläuft. Aufgrund der resultierenden Temperaturerhöhung kommt es aber zum Abbruch der Kettenverzweigung und anschließend wird der restliche Kraftstoff durch die oben beschriebene Prozesskette langsamer abgebaut bis schließlich die Selbstzündung einsetzt. Darüber hinaus steht durch die Erhöhung der Temperatur die erste  $\text{O}_2$ -Addition in Konkurrenz zur  $\beta$ -Spaltungsreaktion vom Kraftstoffradikal, die durch eine Kettenfortpflanzung bei Kohlenwasserstoffen zur Bildung eines Olefins und eines Radikals führt. Bei hohen Temperaturen kann der Kraftstoffzerfall ebenfalls durch einen unimolekularen Schritt verlaufen, da die notwendige Aktivierungsenergie vorhanden ist und die entsprechende Energieaufnahme durch Stöße mit anderen Molekülen erfolgen kann. Durch diese beschriebene Reaktionsketten kann der Kraftstoff in Abhängigkeit der Temperatur umgesetzt werden, um schließlich bei einer vollständigen Verbrennung die Hauptprodukte Kohlenstoffdioxid und Wasser zu bilden.

Zur Simulation von verbrennungstechnischen Problemen sind die kinetische Reaktionsmodelle in drei Hauptbestandteile gegliedert: (i) aus dem vollständigen Satz an Elementarreaktionen einschließlich den Parameter des Arrhenius-Ansatzes zur zeitlichen Auflösung der Reaktionskinetik, (ii) den Polynomen zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften wie Enthalpie, Entropie und spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck für jede Spezies und (iii) weitere Spezieskenngrößen zur Beschreibung von Stoff- und Wärmetransportprozessen (1D Simulationen).

# 4 Kinetische Reaktionsmodellierung

Reaktionsmechanismen sind effektive Werkzeuge zur Untersuchung der Reaktionspfade von gasförmigen und flüssigen Kraftstoffen und ermöglichen die Abbildung von chemisch-kinetisch kontrollierten Prozessen in technischen Verbrennungssystemen, wie z. B. Zündverhalten, Brenngeschwindigkeiten und Schadstoffbildung. Zur Optimierung des Brennverfahrens ist hierfür ein genaues Verständnis der Reaktionskinetik zwingend erforderlich. Dieses Kapitel beschreibt die Entwicklung der Reaktionsmechanismen für die Nieder- und Hochtemperaturoxidation der in dieser Arbeit vorgestellten Di-Ether Kraftstoffe. Darüber hinaus werden die Begriffe Reaktionsklassen und Ratenregeln definiert und beschrieben, die eine Struktur und wichtige Leitlinien für die Entwicklung von Reaktionsmechanismen liefern.

## 4.1 Konzept der Reaktionsklassen und Ratenregeln

Ausgehend von der Molekülstruktur des Kraftstoffs werden bei der Entwicklung eines kinetischen Reaktionsmechanismus mögliche Verbrauchswege berücksichtigt, die durch eine Vielzahl an Elementarreaktionen beschrieben werden. Wenn dabei alle möglichen Elementarreaktionen für alle beteiligten Zwischenspezies in Betracht gezogen werden, kann der Mechanismus sehr schnell an Umfang zunehmen. Um ein unnötiges Wachstum des Mechanismus zu vermeiden, müssen daher Kriterien oder Annahmen eingeführt werden, die trotz einer detaillierten Beschreibung der Verbrennungskinetik die Anzahl an neuen Elementarreaktionen und neuen Spezies begrenzt. Neben der Verwendung von automatisierten Mechanismusgeneratoren wie bspw. Genesys [68] und RMG [109], ist die manuelle Zusammenstellung von Elementarreaktionen zur Beschreibung der Kraftstoffumsetzung entlang komplexer chemischer Reaktionswege heutzutage immer noch üblich. Für die Entwicklung von Mechanismen hat sich hierbei der Ansatz von Reaktionsklassen (kurz RK) und Ratenregeln als wertvolles Hilfsmittel zur Ableitung der kraftstoffspezifischen Chemie etabliert.

Da derzeit in der Literatur keine vordefinierten Reaktionsklassen für Di-Ether Kraftstoffe existieren, erfolgt die Modellentwicklung in dieser Arbeit dem Ansatz der Reaktionsklassen für *n*-Alkane, die ursprünglich von Curran et al. [74] vorgeschlagen und kürzlich von Bugler et al. [108] überarbeitet wurden. Elementarreaktionen werden in der Regel nach ihrem Auftreten in 9 Hoch- und in 27 Niedertemperaturreaktionsklassen unterteilt. Eine Übersicht der verwendeten RK ist in Tabelle 4.1 gegeben.

Tabelle 4.1: Übersicht: Hoch- und Niedertemperaturreaktionsklassen. Rechte Spalte: Auflistung der RK, die im jeweiligen Sub-Mechanismus verwendet wurde.

Nr.	Reaktionsklasse	Sub-Mechanismus
<b>Hochtemperaturreaktionsklassen</b>		
1	Unimolekularer Zerfall des Kraftstoffes RH	OME <sub>x</sub> , DEM, (DMC)
2	H-Atom-Abstraktion: $\text{RH} + \dot{\text{X}} \rightleftharpoons \dot{\text{R}} + \text{XH}$	OME <sub>x</sub> , DEM, (DMC)
3	$\beta$ -Zerfall der Kraftstoffradikale $\dot{\text{R}}$	OME <sub>x</sub> , DEM, (DMC)
4	$\dot{\text{R}} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Alken} + \text{H}\dot{\text{O}}_2$	DEM
5	Isomerisierung der Kraftstoffradikale	OME <sub>x</sub> , DEM
6	Alken: H-Atom-Abstraktion	DEM
7	Alken: $\dot{\text{R}}$ -Addition	DEM
8	Alkenradikal Zerfall	DEM
9	Alken-Zerfall	DEM
<b>Niedertemperaturreaktionsklassen</b>		
10	Erste Sauerstoffaddition: $\dot{\text{R}} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{R}\dot{\text{O}}_2$	OME <sub>x</sub> , DEM
11	$\dot{\text{R}} + \text{R}'\dot{\text{O}}_2 \rightleftharpoons \text{R}\dot{\text{O}} + \text{R}'\dot{\text{O}}$	OME <sub>x</sub> , DEM
11a	$\dot{\text{R}} + \text{R}'\dot{\text{O}} \rightleftharpoons \text{RH} + \text{R}'\dot{\text{O}}$	OME <sub>x</sub> , DEM
11b	$\text{R}\dot{\text{O}}_2 + \dot{\text{R}}' \rightleftharpoons \text{R}\dot{\text{O}} + \text{R}'\dot{\text{O}}$	OME <sub>x</sub> , DEM
12	$\text{R}\dot{\text{O}}_2 \rightleftharpoons \dot{\text{Q}}\text{OOH}$	OME <sub>x</sub> , DEM
12a	$\text{R}\dot{\text{O}}_2 \rightleftharpoons \text{Alkene} + \text{H}\dot{\text{O}}_2$	DEM
13	$\text{R}\dot{\text{O}}_2 + \text{H}\dot{\text{O}}_2 \rightleftharpoons \text{ROOH} + \text{O}_2$	OME <sub>x</sub> , DEM
14	$\text{R}\dot{\text{O}}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{ROOH} + \text{H}\dot{\text{O}}_2$	OME <sub>x</sub> , DEM
14a	$\text{RH} + \text{R}\dot{\text{O}}_2 \rightleftharpoons \dot{\text{R}} + \text{ROOH}$	OME <sub>x</sub> , DEM
15	$\text{R}\dot{\text{O}}_2 + \text{CH}_3\dot{\text{O}}_2 \rightleftharpoons \text{R}\dot{\text{O}} + \text{CH}_3\dot{\text{O}} + \text{O}_2$	OME <sub>x</sub> , DEM
16	$\text{R}\dot{\text{O}}_2 + \text{R}'\dot{\text{O}}_2 \rightleftharpoons \text{R}\dot{\text{O}} + \text{R}'\dot{\text{O}} + \text{O}_2$	OME <sub>x</sub> , DEM
17	$\text{ROOH} \rightleftharpoons \text{R}\dot{\text{O}} + \dot{\text{O}}\text{H}$	OME <sub>x</sub> , DEM
18	$\text{R}\dot{\text{O}}$ -Zerfall	OME <sub>x</sub> , DEM
19	$\dot{\text{Q}}\text{OOH} \rightleftharpoons \text{zyklischer Ether} + \dot{\text{O}}\text{H}$	OME <sub>x</sub> , DEM
20	$\dot{\text{Q}}\text{OOH} \rightleftharpoons \text{Alkene} + \text{H}\dot{\text{O}}_2$	DEM
21	$\beta$ -Zerfall der $\dot{\text{Q}}\text{OOH}$ -Radikale	OME <sub>x</sub> , DEM
22	Zweite Sauerstoffaddition: $\dot{\text{Q}}\text{OOH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \dot{\text{O}}_2\text{QOOH}$	OME <sub>x</sub> , DEM
23	$\dot{\text{O}}_2\text{QOOH} \rightleftharpoons \text{Keto} \text{hydroperoxid} + \dot{\text{O}}\text{H}$	OME <sub>x</sub> , DEM
23a	$\dot{\text{O}}_2\text{QOOH} \rightleftharpoons \text{EROOH} + \text{H}\dot{\text{O}}_2$	DEM

Nr.	Reaktionsklasse	Sub-Mechanismus
23b	$\dot{\text{O}}_2\text{QOOH} \rightleftharpoons \dot{\text{P}}(\text{OOH})_2$	DEM
23c	$\dot{\text{P}}(\text{OOH})_2$ -Zerfall	DEM
24	Ketohydroperoxid-Zerfall	OME <sub>x</sub> , DEM
24a	$\dot{\text{P}}(\text{OOH})_2 \rightleftharpoons \text{EROOH} + \text{H}\dot{\text{O}}_2$	DEM
24b	EROOH-Zerfall	DEM
24c	$\dot{\text{P}}(\text{OOH})_2 \rightleftharpoons \text{zyklischer EtherOOH} + \dot{\text{O}}\text{H}$	DEM
24d	Zyklischer EtherOOH-Zerfall	DEM
25	Zyklische Ether-Zerfall	OME <sub>x</sub> , DEM

Es ist ersichtlich, dass jede Reaktionsklasse die Edukte und Produkte von Elementarreaktion mit gemeinsamen Merkmalen beschreibt. Darüber hinaus definiert dieser Ansatz direkt die nachfolgenden Reaktionsklassen, die für den entsprechenden Molekültyp relevant sind. Somit wird ein vollständiger Satz von Elementarreaktionen vorgeschlagen, der ein Reaktionsnetzwerk bildet unter denen die Verbrennung abläuft, um den Kraftstoff in seine End- und Zwischenprodukte umzusetzen. Die größte Herausforderung bei diesem Ansatz ist das Sicherstellen der Vollständigkeit der wesentlichen RK für die benutzerdefinierte Fragestellung zur Anwendung des Reaktionsmechanismus.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten jeder Elementarreaktion wird der Ansatz der Ratenregeln verwendet, welcher auf dem Konzept von Analogien basiert. Darunter versteht man, dass die Kenntnis über die Verbrennungskinetik von Molekülen mit ähnlicher Struktur übertragbar ist. Mit dieser Annahme können demzufolge für denselben Reaktionstyp entsprechende Reaktionsgeschwindigkeiten adaptiert werden. Die Hoch- und Niedertemperaturkinetik von OME<sub>1</sub> ist experimentell und theoretisch gut untersucht und dient daher als Ausgangspunkt zur konsistenten und detaillierten Modellentwicklung der langkettigen linearen Oxymethylenethern. Die Ähnlichkeit dieser Moleküle spiegelt sich auch in ihren Bindungsdissoziationsenergien (kurz BDE) wieder, die eine Schlüsselkomponente zur Ableitung der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten auf der Grundlage einheitlicher Ratenregeln darstellt. Als Bindungsdissoziationsenergien versteht man die Menge an Energie, die aufgewendet werden muss, um die kovalente Bindung zwischen zwei Atomen eines Moleküls vollständig zu spalten. Bei Spaltungsreaktionen entspricht die Aktivierungsenergie maximal der Energie dieser kovalenten Bindung, ist aber in der Regel kleiner und kann sogar wesentlich kleiner sein, wenn simultan zur Bindungsspaltung auch neue Bindungen gebildet werden [98]. Im Allgemeinen gilt, je niedriger die Aktivierungsenergie ist, desto schneller kann eine Reaktion ablaufen. Darüber hinaus folgen viele Reaktionen einem Arrhenius-Verhalten und werden mit steigender Temperatur des Reaktionssystems schneller.

Die Molekülstruktur der OME<sub>x</sub>-Kraftstoffe ist im Bild 4.1 dargestellt und man erkennt, dass hier lediglich vier Arten von Bindungen existieren: C–H-Bindungen und C–O-Bindungen an der primären C–O-Stelle, sowie C–H-Bindungen und C–O-Bindungen an der sekundären bzw. zentralen O–C–O-Stelle.

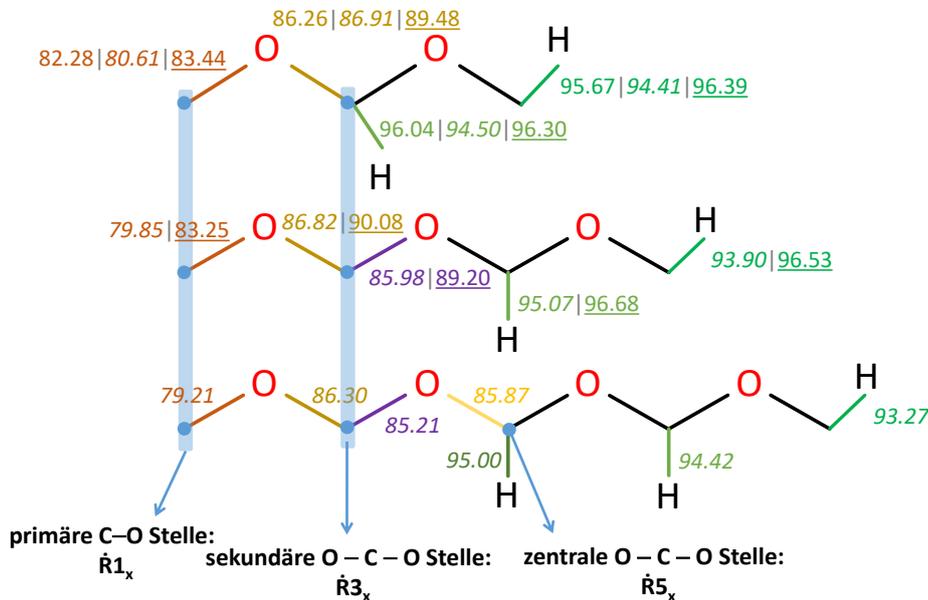


Abbildung 4.1: Bindungsdissoziationsenergien (BDE, Einheit: kmol/cal) bei 0 K von OME<sub>x</sub> aus Jacobs et al. [51], Sun et al. [55] (*kursiv*), Ras et al. [73] (unterstrichen).

Zahlreiche theoretische Berechnungen aus der Literatur [51, 55, 73, 110] insbesondere für OME<sub>1</sub> zeigen, dass die BDE der primären C–O-Stelle deutlich niedriger sind als die der sekundären bzw. zentrale O–C–O-Stelle. Des Weiteren weisen die sekundären bzw. zentralen C–H-Bindungen höhere BDE auf als die der primären C–H-Bindungen. Beide beobachteten Phänomene unterscheiden sich im Vergleich zu den BDE von konventionell gesättigten Kohlenwasserstoffen wie bspw. bei *n*-Alkanen [111]. Sun et al. [55] führte diesen Gegensatz der BDE auf das Vorhandensein von mehreren O-Atomen zurück, die durch die Delokalisierung von Elektronen die Reihenfolge der Energie umkehren. Ein Vergleich der BDE von OME<sub>1–3</sub> aus der Arbeit von Sun et al. [55] zeigt, dass mit Erweiterung der OME<sub>x</sub>-Kettenlänge die Bindungen schwächer werden, jedoch zeigen alle Bindungen desselben Typs wieder das zuvor beschriebene Verhalten. Auf dieser Grundlage können für eine konsistente Modellentwicklung entsprechende Ratenregeln abgeleitet werden, welche in diesem Kapitel noch näher beschrieben wird.

Beim DEM Kraftstoff müssen zusätzlich zu den C–H- und C–O-Bindungsarten, die beim OME<sub>x</sub> Kraftstoff auftreten, C–C-Bindungen aufgrund der Molekülstruktur berücksichtigt werden (s. Bild 4.2). In meiner zuvor veröffentlichten Arbeit zu DEM [83] wurde gezeigt, dass die stärkste C–H-Bindung an dieser primären Seite auftritt und somit der primären C–H-Bindung bei *n*-Alkanen [112] nahekommt. Demzufolge können die Reak-

tionsgeschwindigkeitskoeffizienten für den entsprechenden Reaktionstyp in Analogie zu  $n$ -Alkanen abgeleitet werden. Im Gegensatz dazu ähneln jedoch die C–H- und C–O-Bindungen der zentralen Gruppe O–C–O-Stelle denen von  $\text{OME}_x$ . Auf Grundlage dessen wurden zur Herleitung der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten des Sub-Mechanismus von DEM Analogien ähnlicher Reaktionen herangezogen.

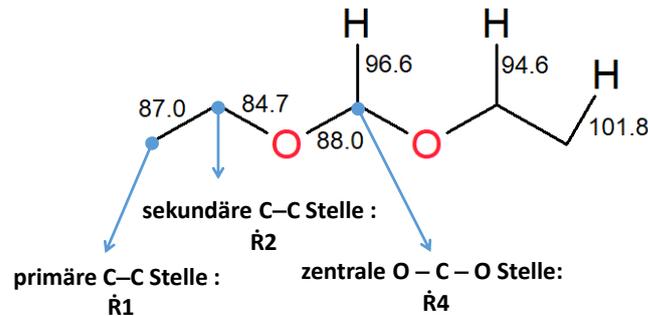


Abbildung 4.2: Bindungsdissoziationsenergien (BDE, Einheit:  $\text{kmol/cal}$ ) bei 0 K von DEM aus Jacobs et al. [83].

## 4.2 Mechanismusentwicklung

In der folgenden Beschreibung werden die Einzelheiten der in dieser Arbeit neu entwickelten Mechanismen im Detail erläutert. Als  $\text{C}_0$ – $\text{C}_4$ -Basismechanismus wurde in dieser Arbeit der aktuelle NUIG1.1 [33] genutzt. Im Basismechanismus selbst wurden Reaktionen mit doppelten PLOG-Geschwindigkeitskoeffizienten und negativem A-Faktor angepasst, um Simulationen mit bestimmten chemisch-kinetischen Analysetools (bspw. LOGEresearch simulation software suite [113]) zu ermöglichen sowie die Kompatibilität mit CFD-Solvern zu erhöhen. Des Weiteren wurde der Sub-Mechanismus für Methylformiat (kurz MF:  $\text{CH}_3\text{OCHO}$ ) im Basismechanismus durch den entsprechenden aus der Arbeit von Li et al. [71] übernommen, welche aus den MF-Mechanismen von Dooley et al. [114] und Tan et al. [115] zusammengesetzt wurde. Untersuchungen von Li et al. [71] haben hierzu gezeigt, dass dieser Sub-Mechanismus deutlich die Vorhersage wichtiger Spezies, die während der Oxidation von  $\text{OME}_1$  entstehen, verbessert. Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für  $\text{OME}_x$  und DEM basieren hauptsächlich auf Analogien zu Dimethylether, Diethylether, sowie  $n$ -Pentan ( $n\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) bzw.  $n$ -Heptan und werden, wenn verfügbar, durch *ab initio* Berechnungen ergänzt. Bei der kinetischen Modellentwicklung für  $\text{OME}_{1-3}$  und DEM wurden ausschließlich für unimolekulare Zerfallsreaktionen druckabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten verwendet, da mehrere Veröffentlichungen [108, 116–118] gezeigt haben, dass die Druckabhängigkeit anderer Reaktionen oberhalb des Atmosphärendrucks bei niedrigen Temperaturen die Modellperformance nicht wesentlich beeinträchtigt. Daher scheint diese Vereinfachung gültig zu sein.

### 4.2.1 Hoch- und Niedertemperaturkinetik von Oxymethylenethern

Unter Berücksichtigung der aktuellen Literatur wurde der bereits veröffentlichte Mechanismus aus meiner früheren OME<sub>1</sub>-Studie [51] in dieser Arbeit überarbeitet. Des Weiteren dient der neue Sub-Mechanismus von OME<sub>1</sub> als Grundlage für die Entwicklung der OME<sub>x</sub>-Reaktionsmodelle mit höherem Polymerisationsgrad. Die Veröffentlichungen zu OME<sub>1</sub> erfolgten im Rahmen einer Kooperation mit dem Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (LTT) sowie mit dem Institut für Technische Verbrennung (kurz ITV) der RWTH Aachen University. Dabei erfolgte die Beschreibung des Oxidationsverhalten von OME<sub>1</sub> in zwei Teilen: zu einem die rein theoretische Arbeit von Kopp et al. [69] (Teil I) aus dem Jahr 2018, die auf high-level *ab initio* Rechnungen basiert sowie ein Jahr später meine experimentelle und detaillierte Modellierungsstudie (Teil II) [51]. Die Ergebnisse dieser Arbeiten dienten anschließend als Grundlage für viele nachfolgenden Modellierungsstudien. Insgesamt besteht der neue Sub-Mechanismus von OME<sub>x</sub> aus 941 Reaktionen und 171 Spezies.

#### Hochtemperaturchemie

Die Reaktionsklassen RK 1-3 und RK 5 repräsentieren den Hochtemperaturmechanismus von OME<sub>1-3</sub>. Aufgrund der Molekularstruktur von OME<sub>x</sub>, da diese keine C–C-Bindungen ausweist, können keine C=C-Doppelbindungen gebildet werden. Daher werden die Hochtemperaturreaktionsklassen aus Tabelle 4.1: RK 4 und 6-9 bei der Modellentwicklung nicht berücksichtigt. Dementsprechend können auch die RK 12a und 20 in der Niedertemperaturkinetik von OME<sub>x</sub> außer Acht gelassen werden.

#### Reaktionsklasse 1: Unimolekularer Zerfall

Über den unimolekularen Zerfall vom OME<sub>1</sub> existieren zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen mit diversen Ergebnissen [72, 110, 119–124]. Einerseits zeigen Studien [71, 119], dass einfache C–O-Bindungsspaltungsreaktionen gegenüber den komplexeren Isomerisierung-Zersetzungsreaktionen bevorzugt ablaufen. Wiederum zeigen andere Untersuchungen [122, 124], dass die Isomerisierung-Zersetzungsreaktionen aus thermodynamischer Sicht die absolut favorisierenden Reaktionspfade sind. In dieser Arbeit wurde bei der Entwicklung des OME<sub>1</sub>-Mechanismus, die zwei folgenden C–O-Bindungsspaltungsreaktionen berücksichtigt:



Obwohl die ermittelten Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Bindungs-

spaltungsreaktionen (R3.1a)–(R3.1b) aus den experimentellen und theoretischen Arbeiten von Golka et al. [72, 120] und Peukert et al. [121] ähnlich sind, unterscheiden sich ihre Ergebnisse dennoch grundsätzlich. Während die Ergebnisse von Peukert et al. [121] eher darauf hindeuten, dass die primären C–O-Bindungsspaltungsreaktionen (R3.1a) im Vergleich zu den sekundären C–O-Bindungsspaltungsreaktionen (R3.1b) vernachlässigbar sind, zeigen die Untersuchungen von Golka et al. [120] genau das Gegenteil. Allerdings haben beide Arbeiten in ihren Untersuchungen mögliche Isomerisierung-Zersetzungsreaktionen nicht berücksichtigt, welche jedoch ein wichtiger Reaktionstyp bei der unimolekularen Zersetzung von  $\text{OME}_x$  ist. Daher werden in dieser Arbeit, für den  $\text{OME}_1$ -Mechanismus, die zwei folgenden Isomerisierung-Zersetzungsreaktionen zusätzlich berücksichtigt:



Die Isomerisierung-Zersetzungsreaktion (R3.1c), die zur Alkoholabspaltung führt, erfolgt hier mittels einer H-Atom-Migration und wurde in der Zündverzugszeitstudie (Temperaturen über 1100 K) von Hu et al. [39] als kraftstoffspezifische Ketteninitiierungsreaktion identifiziert. Die H-Atom-Migration ist eigentlich ein mehrstufiger Prozess, bei der die Bildung von MeOH und eines Singulett-Diradikals (hier Methoxymethylen:  $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}$ ) vorausgeht, die im Prozessablauf auch die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist. Methoxymethylen ist ein Zwischenprodukt bei der Pyrolyse von  $\text{OME}_1$ , welches aber schnell in Methyl- und Formyl- ( $\dot{\text{H}}\text{C}\ddot{\text{O}}$ ) Radikale zerfällt [124]. Diese zweistufige unimolekulare Zersetzung wird in dieser Arbeit jedoch zu einer einzelnen Reaktion zusammengefasst. Dagegen erfolgt die Isomerisierung-Zersetzungsreaktion, bei der DME (sauerstoffhaltiges Oligomer mit reduziertem Polymersiationsgrad:  $\text{OME}_0$ ) und FA gebildet wird, über eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe-Migration und ist vermutlich ebenfalls eine mehrstufige Zerfallsreaktion [122]. Die theoretischen Arbeiten von Vermeire et al. [45] und Döntgen et al. [124] haben hierzu gezeigt, dass die Barriere für diese  $\text{CH}_3$ -Gruppe-Migrationsreaktion relativ hoch ist, was darauf hindeutet, dass Reaktion (R3.1d) vernachlässigbar wäre. Für eine umfassende Beschreibung der Reaktionskinetik von  $\text{OME}_x$  wird dieser Reaktionstyp jedoch in dieser Arbeit weiterhin miteinbezogen.

Alle verwendeten druckabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für die unimolekularen Zerfallsreaktionen (R3.1a)–(R3.1f) der RK 1 in dieser Arbeit wurden aus der kürzlich veröffentlichten Studie von Döntgen et al. [124] entnommen, die mittels high-level *ab initio* Methoden bestimmt wurden. Ein Vergleich der Hochdruck-Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für die Hauptzerfallsreaktionen (R3.1a)–(R3.1c) von  $\text{OME}_1$  sind in Bild 4.3 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei niedrigen Temperaturen die Methyl-Abspaltung ( $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ) der primären C–O-Bindung, aufgrund der niedrigeren BDE, gegenüber

der Methoxy-Abspaltung ( $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$ ) der sekundären O–C–O-Bindung geringfügig dominiert. Mit steigender Temperatur konvergieren die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten beider Bindungsspaltungsreaktionen zueinander. Des Weiteren zeigte eine kürzlich veröffentlichte theoretische Studie zur thermischen Zersetzung von azyklischen Ethern [125], dass bei niedrigen Temperaturen die Isomerisierung-Zersetzungsreaktionen, die zu Alkohol führen, gegenüber den einfachen Bindungsspaltungsreaktionen bevorzugt ablaufen, aber wiederum bei hohen Temperaturen mit diesen konkurrieren ( $T > 1000$  K). Die berechneten *ab initio* Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für die unimolekularen Zerfallsreaktionen von  $\text{OME}_1$  aus der Arbeit von Döntgen et al. [124] zeigen genau das beschriebene Verhalten. Die Barriere für die die Isomerisierungs-Zersetzungsreaktion (R3.1c) (70.7 kcal/mol [124]) liegt 11.58 kcal/mol unter der Energie der schwächsten C–O-Bindungsspaltung (82.28 kcal/mol [51], s. Bild 4.1) und ist somit der energetische bevorzugte Verbrauchsweg von  $\text{OME}_1$ .

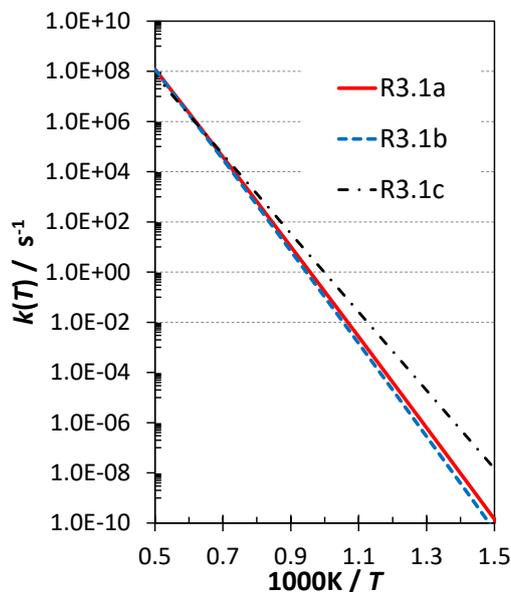
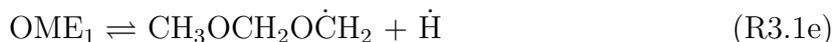


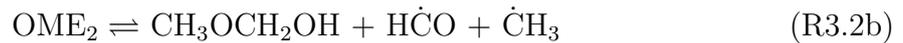
Abbildung 4.3: Hochdruckgeschwindigkeitskoeffizienten für unimolekulare Zerfallsreaktionen für  $\text{OME}_1$  von Döntgen et al. [124].

Bei der Modellentwicklung wurde darüber hinaus auch die C–H-Bindungsspaltungsreaktionen berücksichtigt, die üblicherweise nur bei sehr hohen Temperaturen Einfluss haben und zur Abspaltung von primären und sekundären Wasserstoffatomen führt:



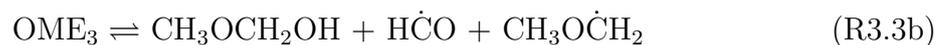
Mit Erweiterung der  $\text{OME}_x$ -Kettenlänge werden weitere C–O-, C–H-Bindungsspaltungs- und Isomerisierung-Zersetzungsreaktionen möglich. Dadurch ergeben sich bei der

Entwicklung des OME<sub>2</sub>-Mechanismus acht und im OME<sub>3</sub>-Mechanismus elf mögliche unimolekulare Zersetzungsreaktionen. Für die C–O-Bindungsbruchreaktionen der höheren OME<sub>x</sub> wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten in Analogie zu OME<sub>1</sub> zugeordnet. Die möglichen H-Atom-Migration von OME<sub>2</sub>, die zu Methanol bzw. Methoxymethanol (kurz MethoxyMeOH: CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>OH, Hemiformal) führen:



wurden in der Arbeit von Ras et al. [73] berechnet. Allerdings wurden nur die Hochdruckgeschwindigkeitskoeffizienten zur Verfügung gestellt. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die druckabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion (R3.1c) aus dem OME<sub>1</sub>-Mechanismus für die höheren OME<sub>x</sub> entsprechend modifiziert, so dass die Hochdruckgeschwindigkeitskoeffizienten beider Arbeiten übereinstimmen. Für die Alkoholabspaltungsreaktion bei OME<sub>2</sub> wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten in Analogie zu OME<sub>1</sub> übernommen. Ein Vergleich zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit von OME<sub>1</sub> aus der theoretischen Arbeit von Döntgen et al. [124] zeigte eine gute Übereinstimmung zu der berechneten Reaktionsgeschwindigkeit für die Alkoholabspaltung von OME<sub>2</sub> aus der Arbeit von Ras et al. [73] (s. Bild 4.4). Des Weiteren geht aus der Arbeit von Ras et al. [73] hervor, dass die Hemiformalabspaltungsreaktion deutlich schneller gegenüber der Alkoholabspaltungsreaktion abläuft. Daher musste zur Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeit der A-Faktor aus dem OME<sub>1</sub>-Mechanismus mit dem Faktor sechs multipliziert werden (s. Bild 4.4). Beide H-Atom-Migration (R3.2a)–(R3.2b) sind ebenfalls zweistufige unimolekulare Zersetzungsreaktionen, wobei im Fall der Hemiformalabspaltungsreaktion wiederum die Bildung eines Methoxymethylens vorausgeht, welches anschließend schnell in Methyl- und Formyl-Radikale zerfällt [73].

Bei der Entwicklung des OME<sub>3</sub>-Mechanismus wurde die entsprechende H-Atom-Migrationsreaktion in Analogie zu OME<sub>2</sub> abgeschätzt:



Dementsprechend wurde die Reaktion (R3.3a), die zu Methanol führt, in Analogie zur Reaktion (R3.1c) aus dem OME<sub>1</sub>-Mechanismus übernommen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für die H-Atom-Migration der Reaktionen (R3.3b)–(R3.3c), bei der Methoxymethanol bzw. Methoxymethoxymethanol (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>OH) gebildet werden, wurde entsprechend zur modifizierten Reaktion (R3.2b) adaptiert. Allerdings wurde

zur Verbesserung der Modellperformance der A-Faktor von Reaktion (R3.3b) um den Faktor zwei vergrößert, die innerhalb dieser Arbeit als allgemein tolerierte Unsicherheit angenommen wird. Dieser Wert basiert auf den Fehlerabschätzungen, die typischerweise für high-level *ab initio* Rechnungen angegeben werden.

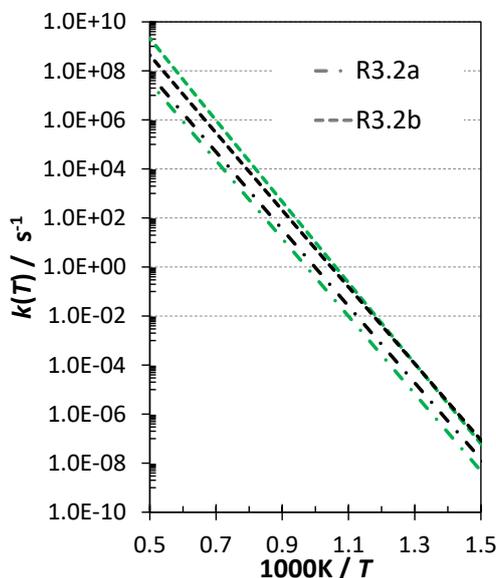


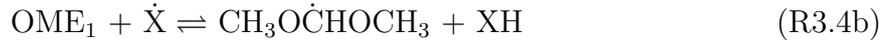
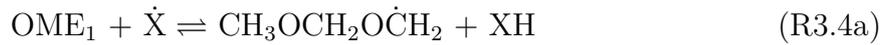
Abbildung 4.4: Hochdruckgeschwindigkeitskoeffizienten für unimolekulare Zerfallsreaktionen für  $\text{OME}_2$  von Ras et al. [73] (grüne Linien) im Vergleich zu der in dieser Arbeit modifizierten unimolekularen Zerfallsreaktionen für  $\text{OME}_2$ , basierend auf der theoretischen Arbeit zu  $\text{OME}_1$  von Döntgen et al. [124] (schwarze Linien).

Zur Vollständigkeit wurden ebenfalls die Isomerisierung-Zersetzungsreaktionen, die zu FA und zu einem Oligomer mit reduziertem Polymerisationsgrad führen, bei den höheren  $\text{OME}_x$  Mechanismus berücksichtigt. Hierzu wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion (R3.1d) aus dem  $\text{OME}_1$ -Mechanismus übernommen.

Darüber hinaus wurde die Erweiterung der  $(\text{CH}_2\text{O})_x$ -Gruppe auch für die C–H-Bindungsbrüche berücksichtigt. Hierfür wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten für die H-Atom-Abspaltungsreaktion an der primären Stelle von  $\text{OME}_{2,3}$  entsprechend der Reaktion von  $\text{OME}_1$  zugeordnet. Auf gleiche Weise wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Abspaltungsreaktion der sekundären und zentralen Wasserstoffatome geschätzt, wobei der A-Faktor für die sekundäre Stelle der höheren  $\text{OME}_x$ , aufgrund der Symmetrie, mit dem Faktor zwei erweitert wurde.

#### Reaktionsklasse 2: H-Atom-Abstraktion

H-Atom-Abstraktionsreaktionen von  $\text{OME}_1$  können entweder an der primären C–O-Stelle oder an der sekundären O–C–O-Stelle stattfinden und führen mittels Reaktionen (R3.4a)–(R3.4b) zu den zwei möglichen  $\text{OME}_1$ -Kraftstoffradikale  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$  (kurz  $\dot{\text{R}}_{11}$ ) und  $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_3$  (kurz  $\dot{\text{R}}_{31}$ , vgl. Bild 4.1):



Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für die H-Atom-Abstraktion mit  $\dot{\text{X}} = \text{O}_2$ ,  $\ddot{\text{O}}$ ,  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ ,  $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$  und  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  von  $\text{OME}_1$  wurden aus der Arbeit von Vermeire et al. [45] entnommen. Die H-Atom-Abstraktionsreaktionen der ersten vier genannten Radikale wurden in der Arbeit [45] quantenmechanisch berechnet. Aktuell existieren jedoch keine quantenmechanischen Berechnungen für die H-Atom-Abstraktion mit  $\text{CH}_3\dot{\text{O}}_2$ , obwohl wie später gezeigt wird, diese Reaktion insbesondere im mittleren Temperaturbereich ( $\sim 825$  K) einen starken Einfluss auf die Zündverzugszeit haben kann. Daher werden die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für diese Reaktionen von der Abstraktion durch  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ -Radikale abgeleitet. Der A-Faktor wurde hierzu um 20% verringert, um die geringere Reaktivität der  $\text{CH}_3\dot{\text{O}}_2$ -Radikale im Vergleich zu den  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ -Radikalen zu erfassen [126, 127]. Des Weiteren wurden die A-Faktoren der H-Atom-Abstraktionen durch  $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$ -Radikale um den Faktor zwei zur ursprünglichen Rate erhöht, was zur Verbesserung der Modellperformance im Übergang vom nieder zum mittleren Temperaturbereich führte (700–900 K). Die quantenmechanische Berechnung aus der Arbeit von Kopp et al. [69] wurden für die H-Atom-Abstraktion durch  $\dot{\text{H}}$ - und  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ -Radikale verwendet. Einen sehr großen Einfluss im Oxidationsprozess von  $\text{OME}_1$  hat die H-Atom-Abstraktion durch  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikale sowohl bei niedrigen als auch hohen Temperaturen. Diese Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten wurden aus der Arbeit von He et al. [50] übernommen, da deren Berechnungen den experimentellen Trend der Radikalmessungen mit  $\text{OME}_1$  von Vovelle et al. [128] wiedergeben können. Allerdings wurde hierzu der A-Faktor für die H-Atom-Abstraktionsreaktion an der sekundären Stelle von  $\text{OME}_1$  um 25% verringert, um eine bessere Übereinstimmung zwischen Modellvorhersage und gemessenen Zündverzugszeiten zu erzielen. H-Atom-Abstraktionsreaktionen durch  $\dot{\text{O}}\text{CHO}$ - und  $\dot{\text{O}}_2\text{CHO}$ -Radikale wurde in Analogie zu DME aus dem Basismechanismus abgeschätzt. Des Weiteren wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten zur H-Atom-Abstraktion durch  $\text{OME}_1$ -Kraftstoffradikale durch eine entsprechende Analogie aus dem DEE-Mechanismus von Yasunaga et al. [129] übernommen ( $\text{OME}_1 + \dot{\text{R}}_1 \rightleftharpoons \text{OME}_1 + \dot{\text{R}}_3$ ).

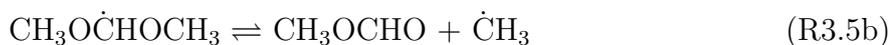
Die H-Atom-Abstraktionen mit  $\dot{\text{H}}$ ,  $\ddot{\text{O}}$ ,  $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $\dot{\text{O}}\text{CHO}$ ,  $\dot{\text{O}}_2\text{CHO}$ ,  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$  und  $\dot{\text{O}}\text{H}$  an der primären Stelle von  $\text{OME}_2$  wurden in Analogie zu  $\text{OME}_1$  zugeordnet. Entsprechend der Ratenregel, die bei Reaktion (R3.1f) zur Anwendung kam, wurde hier ebenfalls der A-Faktor zur H-Atom-Abstraktion an der sekundäre Stelle von  $\text{OME}_{2,3}$  um den Faktor zwei vergrößert, um den höheren Anzahl der möglichen Abstraktionsstellen Rechnung zu tragen. Des Weiteren wurden die quantenmechanischen Berechnungen zur H-Atom-Abstraktion durch  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$  und  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ -Radikale von  $\text{OME}_2$  aus der Arbeit von Ras el al. [73] übernommen. Allerdings wurde der A-Faktor für die

Abstraktion durch  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ -Radikale innerhalb seiner Unsicherheit um den Faktor zwei vergrößert.

Alle vorgestellten Geschwindigkeitskoeffizienten wurden ebenfalls für die entsprechenden H-Atom-Abstraktionsreaktionen an der primären und sekundären Stelle von  $\text{OME}_3$  verwendet. Zur Verbesserung der Modellperformance musste jedoch der A-Faktor für die Wasserstoffabstraktion durch  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikale an der primären Stelle von  $\text{OME}_3$ , ähnlich wie zuvor an der sekundären Stelle von  $\text{OME}_1$ , um 25% verringert werden. Für die zentrale Stelle von  $\text{OME}_3$  wurde in Analogie zur H-Atom-Abstraktion von der sekundären Stelle von  $\text{OME}_1$  zugeordnet bzw. im Fall von  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$  und  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  durch die Analogie zur Wasserstoffabstraktion von der sekundären Stelle von  $\text{OME}_2$  abgeleitet. Hierbei wurde der A-Faktor aufgrund der Anzahl an H-Atomen halbiert.

#### *Reaktionsklasse 3 und 5: $\beta$ -Zerfall und Isomerisierung der Kraftstoffradikale*

Für  $\text{OME}_1$  wurden insgesamt vier  $\beta$ -Zerfallsreaktionen berücksichtigt. Diese basieren größtenteils auf den quantenmechanisch berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für den  $\beta$ -Zerfall (RK 3) der Kraftstoffradikale  $\dot{\text{R}}1_1$  und  $\dot{\text{R}}3_1$  von  $\text{OME}_1$  aus Teil I, der bereits vorgestellten Modellierungsstudie von  $\text{OME}_1$  [69]. Aus dieser theoretischen Arbeit [69] stammen ebenfalls die Geschwindigkeitsparametern für die Isomerisierungsreaktion (RK 5) der  $\text{OME}_1$ -Kraftstoffradikale. Die Berechnungen wurden auf dem Theorieniveau CSD(T)/aug-cc-pV(D+T)Z//B2PLYPD3BJ/6-311++g(d,p) durchgeführt. In Teil II [51] der genannten Modellierungsstudie, wurden jedoch die druckabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für die zwei Hauptzerfallsreaktionen der  $\text{OME}_1$ -Kraftstoffradikale (R3.5a)–(R3.5b) über einen größeren Temperaturbereich (500–2000 K) neu angepasst und die Hochdruckgeschwindigkeitskoeffizienten entsprechend in dieser Arbeit verwendet:



Für den  $\beta$ -Zerfall von  $\text{OME}_2$  wurden drei Hauptzerfallsreaktionen betrachtet und die quantenmechanischen berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten aus der Arbeit von He et al. [50] übernommen. Im Vergleich der Reaktion (R3.5a) von  $\text{OME}_1$  zur entsprechenden  $\beta$ -Zerfallsreaktion von  $\text{OME}_2$  zeigen beide Reaktionen ein ähnliches Trendverhalten und liegen innerhalb der allgemeinen Unsicherheiten dieser Rechnungen. Die zwei anderen  $\beta$ -Zerfallsreaktionen finden am sekundären Kraftstoffradikal von  $\text{OME}_2$  statt und führen jeweils zu den Produkten Methoxymethylformiat und eines Methylradikals sowie zu Methylformiat und eines DME-Radikals. Im Vergleich zu  $\text{OME}_1$  ist die  $\beta$ -Spaltungsreaktion, die zu einem Methylradikal führt, bei  $\text{OME}_2$  aber deutlich schneller. Die Ergebnisse von Ras et al. [73], der diese Reaktionen ebenfalls berechnet hat,

belegen den beschriebenen Verlauf der  $\beta$ -Spaltungsreaktion.

Da derzeit keine quantenmechanischen Berechnungen für den  $\beta$ -Zerfall von  $\text{OME}_3$  in der Literatur existieren, wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten in Analogie zu  $\text{OME}_2$  zugeordnet. Des Weiteren wurde der Zerfall des zentralen Kraftstoffradikals von  $\text{OME}_3$  (kurz  $\dot{\text{R}}5_3$ ) vom  $\beta$ -Zerfall des  $\text{OME}_2$ -Radikals, die zu Methylformiat und DME-Radikal führt, abgeleitet und der A-Faktor aufgrund der Symmetrie verdoppelt. Mangels Literaturdaten zur Isomerisierungsreaktion der  $\text{OME}_{2,3}$ -Kraftstoffradikale sind die Daten aus dem  $\text{OME}_1$ -Mechanismus übernommen worden.

### Niedertemperaturchemie

Die folgenden Niedertemperaturreaktionsklassen wurden in dieser Arbeit bei der Modellentwicklung von  $\text{OME}_x$  berücksichtigt.

#### *Reaktionsklasse 10 und 22: Sauerstoffaddition*

Die Hochdruckreaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für Reaktionen  $\dot{\text{R}} + \text{O}_2$  (RK 10) und  $\dot{\text{Q}}\text{OOH} + \text{O}_2$  (RK 22) wurden in Analogie zu DME übernommen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Sauerstoffaddition an der primären Stelle von  $\text{OME}_1$  wurden entsprechend der Reaktion im DME-Mechanismus zugeordnet, während für die Reaktion mit Sauerstoff an der sekundären Stelle die Geschwindigkeitskoeffizienten um den Faktor drei erhöht wurden. Auf diese Weise gleicht das Verhältnis beider Reaktionen demjenigen, welches für die Sauerstoffaddition an der primären und sekundären Stelle bei  $n$ -Alkanen empfohlen wird [130].

Die Sauerstoffadditionen an der primären Seite von  $\text{OME}_{2,3}$  wurden in Analogie zu  $\text{OME}_1$  zugeordnet. Des Weiteren wurde die Anlagerung von molekularem Sauerstoff an der sekundären Stelle von  $\text{OME}_{2,3}$  sowie an der zentralen Stelle von  $\text{OME}_3$  in Analogie zur  $\text{O}_2$ -Addition an der sekundären Seite von  $\text{OME}_1$  adaptiert.

#### *Reaktionsklasse 12: Interne Isomerisierung ( $\text{RO}_2 \rightleftharpoons \dot{\text{Q}}\text{OOH}$ )*

Für  $\text{OME}_1$  wurden insgesamt drei verschiedene Reaktionen zur internen Isomerisierung berücksichtigt:



Reaktionen (R3.6a) und (R3.6c) erfolgen über einen ringförmigen Übergangszustand mit sechs Atomen und über verschiedene interne H-Atom-Transferwege, die entweder an der sekundären Stelle ( $\dot{\text{Q}}1\text{OOH}_1$ :  $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{OOH}$ ) oder an der primären Stel-

le ( $\dot{Q}3OOH_1$ :  $CH_3OCH(OOH)O\dot{C}H_2$ ) stattfinden. Des Weiteren ist eine weitere interne Isomerisierungsreaktion möglich, die über einen ringförmigen Übergangszustand mit acht Atomen und einer internen Wasserstoffumlagerung stattfindet, an der die primären Stellen ( $\dot{Q}1fOOH_1$ :  $\dot{C}H_2OCH_2OCH_2OOH$ ) beteiligt sind. Für alle drei Reaktionen wurden die *ab initio* Geschwindigkeitskoeffizienten von Vermeire et al. [45] verwendet. Ein Vergleich mit den Berechnungsergebnissen für RK 12 von He et al. [50] zeigt, dass beide innerhalb eines Faktors von zwei bis drei miteinander übereinstimmen.

Für die  $RO_2$ -Isomerisierung von  $OME_2$  mit der Hydroperoxidgruppe an der primären Stelle wurden zwei mögliche und an der sekundären Stelle insgesamt drei mögliche Reaktionen berücksichtigt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Isomerisierungsreaktionen, die über einen ringförmigen Übergangszustand mit sechs oder acht Atomen sowie einer Wasserstoffumlagerung an der sekundären Stelle erfolgen, wurden in Analogie zu den entsprechenden Reaktionen von  $OME_1$  (R3.6a bzw. R3.6b) zugeordnet. Dagegen wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten der  $OME_2$ -Reaktionen aus RK 12, bei denen ein ringförmigen Übergangszustand mit sechs Atomen und ein H-Atom-Transfer an der primären Stelle beteiligt ist, in Analogie zur dazugehörigen Wasserstoffumlagerungsreaktion von  $OME_1$  übernommen (R3.6c). Allerdings wurde hierbei der A-Faktor, aufgrund der Symmetrie und den damit um die Hälfte resultierenden H-Atom-Abstraktionsmöglichkeiten, durch den Faktor zwei geteilt. Eine ähnliche Methode wurde angewandt, um die Geschwindigkeitskoeffizienten für die interne Wasserstoffumlagerungsreaktion von der sekundären Stelle abzuschätzen, die über einen ringförmigen Übergangszustand mit acht Atomen verläuft (Analogie zu R3.6b). In diesem Fall wurde jedoch der A-Faktor mit dem Faktor von  $2/3$  multipliziert, um die unterschiedliche Anzahl für die Abstraktion verfügbaren H-Atome zu berücksichtigen. Darüber hinaus wurde die Aktivierungsenergie um  $0.7$  kcal/mol erhöht, um die stärkere C–H-Bindung an der sekundären Stelle im Vergleich zur C–H-BDE an der primären Stelle von  $OME_1$  zu berücksichtigen.

Auf Basis dieser vorgestellten Methoden zur Entwicklung des  $OME_2$ -Mechanismus, wurden die Geschwindigkeitskonstanten zur internen Wasserstoffumlagerung mit der Hydroperoxidgruppe an der primären oder sekundären Stellen von  $OME_3$  abgeschätzt. Für die zwei zusätzlichen Isomerisierungsreaktionen von  $OME_3$  mit der Hydroperoxidgruppe an der zentralen Stelle, die über einen ringförmigen Übergangszustand mit sechs oder acht Atomen verlaufen kann, wurden die Geschwindigkeitsparametern von den entsprechenden Reaktionen von  $OME_1$  (R3.6b und R3.6c) als Analogien übernommen. Allerdings wurden die A-Faktoren im Vergleich zu den Isomerisierungsreaktionen von  $OME_1$  modifiziert, um die unterschiedliche Anzahl für die Abstraktion verfügbaren H-Atome im Fall von  $OME_3$  zu berücksichtigen. Folglich wurde der A-Faktor der Isomerisierungsreaktion (R3.6b) um den Faktor zwei erhöht und entsprechend bei der Isomerisierungsreaktion (R3.6c) mit

dem Faktor 2/3 multipliziert. Zudem wurde bei der Isomerisierungsreaktion (R3.6c) die Aktivierungsenergie um 0.7 kcal/mol erhöht, um die höhere BDE der sekundären C–H-Bindung im Vergleich zur primären C–H-Bindung weiterhin zu berücksichtigen.

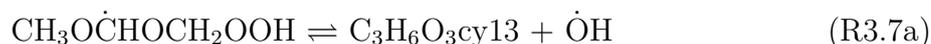
*Reaktionsklasse 11 und RK 13 - 18:*

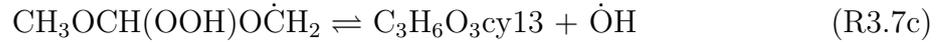
Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionsklassen 11, 13, 14 und 15 fehlen oder sind in aktuellen Literaturmodellen [45, 50] von OME<sub>1</sub> nicht berechnet. Demzufolge wurden die aus meiner zuvor veröffentlichten Arbeit [51] empfohlenen Werte mittels Analogien zu *n*-Pentan [130] bzw. *n*-Heptan [44] hierfür herangezogen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der RK 11a, 14b, 16 und RK 18 im OME<sub>1</sub>-Mechanismus wurden anhand von Analogien des gleichen Reaktionstyps aus dem DME-Modell von Burke et al. [126] abgeschätzt. Für die Zersetzung der ROOH-Spezies (RK 17) wurde der vorgeschlagene Geschwindigkeitskoeffizient aus meiner Arbeit [51] genommen ( $k = 2.2 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-21\,134 \text{ K}/T) \text{ cm}^3/\text{mol/s}$ ). Dies entspricht dem Vorschlag von Burke et al. [93, 131] für den entsprechenden Reaktionstyp von DME, wobei die Aktivierungsenergie um 1.5 kcal/mol erhöht wurde, um eine bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Zündverzugszeiten zu erzielen (s. Kapitel 5.1). Der sich daraus ergebene Geschwindigkeitskoeffizient ähnelt damit dem Wert für diesen Reaktionstyp aus dem *n*-Heptan-Mechanismus von Zhang et al. [44] und liegt deutlich innerhalb der Unsicherheit der von Sakai et al. [132] für DEE und von He et al. [50] für OME<sub>1</sub> vorgeschlagenen Koeffizienten.

Die hier vorgestellten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für OME<sub>1</sub> wurden entsprechend den Analogien der Reaktionen im OME<sub>2,3</sub>-Mechanismus zugeordnet. Der A-Faktor der  $\beta$ -Zerfallsreaktion des R $\dot{O}$ -Radikals mit einer C– $\dot{O}$ -Bindung an der sekundären Stelle, wurde jedoch aufgrund der Asymmetrie durch den Faktor zwei dividiert (RK 18).

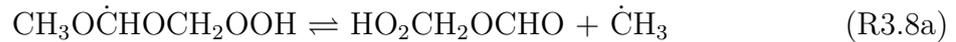
*Reaktionsklasse 19 und 21:  $\dot{Q}OOH$  Zerfall*

Zusätzlich zur bereits erwähnten zweiten Addition an molekularem Sauerstoff (RK 22), die zu  $\dot{O}_2QOOH$ -Radikalen führt, können  $\dot{Q}OOH$ -Radikale u. a. auch zur Bildung von zyklischem Ether (RK 19) führen oder über eine  $\beta$ -Spaltung (RK 21) verbraucht werden. Für die Radikale  $\dot{Q}1OOH_1$  und  $\dot{Q}1fOOH_1$  wurden jeweils eine vier- bzw. sechsgliedrige zyklische Etherbildung betrachtet, die zu Methoxy-1,3-Dioxetan (kurz C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>cy13) oder 1,3,5-Trioxan (kurz C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>cy15) sowie zur Abspaltung eines  $\dot{O}H$ -Radikals führen. Darüber hinaus wurde ein dritter Reaktionskanal für die zyklische Etherbildung des  $\dot{Q}3OOH_1$ -Radikals, die über eine viergliedrige Ringgröße abläuft, im Mechanismus implementiert. Alle drei möglichen zyklischen Etherbildungen wurden von Vermeire et al. [45] berechnet und für den in dieser Arbeit entwickelten OME<sub>1</sub>-Mechanismus übernommen:





Ein Vergleich mit den Berechnungsergebnissen für RK 19 von He et al. [50] zeigt, dass beide innerhalb eines Faktors von zwei miteinander übereinstimmen und somit innerhalb der allgemeinen Unsicherheiten liegen. Jedoch konnte durch die Verwendung der Geschwindigkeitskoeffizienten von Vermeire et al. [45] eine bessere Performance des Modells, speziell im mittleren Temperaturbereich, erzielt werden. In den Untersuchungen zum Selbstzündverhalten wird später gezeigt, dass die Vorhersagen der Zündverzugszeiten bei niedrigen und mittleren Temperaturen sehr sensitiv gegenüber dem  $\beta$ -Zerfall des  $\dot{\text{Q}}1\text{OOH}_1$ -Radikals ist (R3.8a)–(R3.8b). Deswegen wurde in meiner Modellierungsstudie zu OME<sub>1</sub> [51] die Dissoziationskinetik des  $\dot{\text{Q}}1\text{OOH}_1$ -Radikals auf der Grundlage von Geometrien und harmonischen Frequenzen auf der Ebene der B2PLYP-D3/6-311++G(d,p) Theorie berechnet, wobei *Single-Point* Energien auf der Ebene der CCSD(T)/CBS(aug-cc-pVXZ;X=D,T) Theorie verwendet wurde.



Vermeire et al. [45] hat ebenfalls die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen (R3.8a)–(R3.8b) berechnet. Allerdings zeigt ihr Ergebnis für die  $\beta$ -Spaltungsreaktion (R3.8a), die an der primären Methoxygruppe mit den Produkten Methyl und Hydroperoxidmethylformiat ( $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$ ) stattfindet, einen deutlichen schnelleren Zerfall des  $\dot{\text{Q}}1\text{OOH}_1$ -Radikals, über den gesamten Temperaturbereich. Simulationen hierzu haben gezeigt, dass dies einerseits zur Unterschätzung der Reaktivität im Niedertemperaturbereich führt, wohingegen die Reaktivität im Hochtemperaturbereich überschätzt wird. Dagegen liegen die berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten aus beiden Arbeiten [45, 51] für die andere  $\beta$ -Spaltungsreaktion (R3.8b), die zu den Produkten Methylformiat und Methylhydroperoxid-Radikal ( $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{O}_2\text{H}$ ) führt, innerhalb ihrer Unsicherheiten beisammen. Bei den übrigen  $\beta$ -Spaltungsreaktionen der RK 19 wurden ebenfalls die Geschwindigkeitsparameter aus der Arbeit von Vermeire et al. [45] übernommen:



Die Geschwindigkeitsparameter für die zyklische Etherbildung der  $\dot{\text{Q}}\text{OOH}$ -Radikale von OME<sub>2,3</sub> (RK 19) wurden anhand der Position der Hydroperoxidgruppe (primäre, sekundäre oder zentrale Stelle) sowie über den dazugehörigen Übergangszustand (vier-

bzw. sechsgliedrigen Ring), entsprechend den Analogien (R3.7a)–(R3.7c) zu OME<sub>1</sub> abgeschätzt. Mit ähnlicher Methodik wurden auch die möglichen  $\beta$ -Zerfallsreaktionen der  $\dot{Q}OOH$ -Radikale von OME<sub>2,3</sub> (RK 21) hergeleitet. Auf Basis der Position der Hydroperoxidgruppe, der Radikalstelle und der C–O-Bindungsspaltung in der Molekülstruktur wurden die Geschwindigkeitsparameter entsprechend den Analogien der Reaktionen im OME<sub>1</sub>-Mechanismus (R3.8a)–(R3.9b) zugeordnet. Aufgrund der längeren Molekülkette von OME<sub>2,3</sub> sind jedoch weitere  $\beta$ -Zerfallsreaktionen im Vergleich zu OME<sub>1</sub> möglich. Insgesamt wurden im OME<sub>2</sub>-Mechanismus sieben und für OME<sub>3</sub> zwölf  $\beta$ - $\dot{Q}OOH$  Zerfallsreaktionen berücksichtigt. Hierzu wurde u. a. die thermische Zerfallsreaktion von OME<sub>1</sub>, bei der Methylformiat, Formaldehyd und Hydroxyl-Radikal entstehen (R3.9b), als Analogie für die  $\beta$ -Reaktionen der  $\dot{Q}OOH$ -Radikale verwendet, die an der sekundären bzw. zentralen Stelle von OME<sub>2,3</sub> die Hydroperoxidgruppe haben und über die  $\beta$ -Spaltung in zwei stabile Moleküle mit jeweils einer endständigen Carbonylgruppe sowie zu einem Hydroxyl-Radikal zerfallen. Des Weiteren basieren die Geschwindigkeitskoeffizienten aller weiteren betrachteten  $\beta$ -Spaltungsreaktionen auf der  $\beta$ -Zerfallsreaktion des OME<sub>2</sub>-Kraftstoffradikals, die zu den Produkten Methylformiat und DME-Radikal führt. Zur Verbesserung der Modellperformance wurden jedoch der A-Faktor dieser zwei verwendeten Analogien halbiert.

#### *Reaktionsklasse 23 und 24: $\dot{O}_2QOOH$ Zerfall und verwandte Reaktionen*

Für die RK 23 wurden die Geschwindigkeitsparameter für die interne Isomerisierung des  $\dot{O}_2QOOH$ -Radikals mit anschließender Ketohydroperoxidbildung unter Abgabe eines  $\dot{O}H$ -Radikals aus den theoretischen Untersuchungen von Vermeire et al. [45] übernommen. Das Ketohydroperoxid ist relativ stabil und wird mittels einer weiteren  $\dot{O}H$ -Abstraktion zu einem sauerstoffhaltigen Radikalspezies umgewandelt. Dieser initiierte Kettenverzweigungsprozess trägt maßgeblich zum Abbau des Kraftstoffs bei. Für die Zersetzung des Ketohydroperoxids wurden die gleichen Werte angenommen, wie für die O–O-Spaltreaktion der RK 17. Um eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Zündverzugszeiten im Niedertemperaturbereich zu erzielen, wurde die Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion des Ketohydroperoxids mit einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung an der sekundären Stelle und der Hydroperoxidgruppe an der primären Stelle um 0.8 kcal/mol reduziert. Die hier verwendete Geschwindigkeitskoeffizienten liegen dennoch innerhalb der Unsicherheit der von Vermeire et al. [45] und He et al. [50] vorgeschlagenen Koeffizienten. Für den Zerfall der sauerstoffhaltigen Radikalspezies in RK 24 wurden ebenfalls die Geschwindigkeitsparameter aus der Arbeit von Vermeire et al. [45] genommen.

Zur Abschätzung der Geschwindigkeitsparametern für die Reaktionen der RK 23 im OME<sub>2,3</sub>-Mechanismus, wurden die entsprechenden Analogien zu OME<sub>1</sub> unter Berücksich-

tigung der Position der Hydroperoxid- und der Peroxidgruppe in der Molekülkette von  $\text{OME}_x$  zugeordnet. Für Reaktionen zur internen Isomerisierung von  $\dot{\text{O}}_2\text{QOOH}$  und Bildung des Ketohydroperoxids, welche die Hydroperoxidgruppe an der sekundäre Stelle haben und über einen ringförmigen Übergangszustand mit acht Atomen ablaufen, wurden der A-Faktor aufgrund der zur Verfügung stehenden H-Atomen halbiert und die Aktivierungsenergie um 0.7 kcal/mol erhöht, was in etwa der Unterschied zwischen den entsprechenden C–H-BDE entspricht (s. Bild 4.1). Die Geschwindigkeitsparametern für die Zersetzung von Ketohydroperoxide und sauerstoffhaltigen Radikalspezies basieren auf den entsprechenden Reaktionen im  $\text{OME}_1$ -Mechanismus (RK 24). Zur Verbesserung der Modellperformance im Niedertemperaturbereich von  $\text{OME}_2$  wurden die Aktivierungsenergien der Zersetzungsreaktionen aller Ketohydroperoxide mit einer sekundären Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung wieder um 0.7 kcal/mol reduziert. Ein ähnliches Vorgehen kann auch in der Mechanismusedwicklung von  $n$ -Alkanen beobachtet werden, bei der die Aktivierungsenergien für die Zerfall der Ketohydroperoxide im  $n$ -Heptan-Mechanismus [44] im Vergleich zu den Zersetzungsreaktionen im  $n$ -Pentan-Mechanismus [130] um denselben Betrag reduziert wurde. Die Geschwindigkeitskoeffizienten zum Abbau der Ketohydroperoxide im  $\text{OME}_3$ -Mechanismus wurden entsprechend den Analogien aus dem  $\text{OME}_2$ -Mechanismus hergeleitet.

In meiner zuvor veröffentlichten Modellierungsstudie zu  $\text{OME}_1$  [51] wurde zwar die von Bugler et al. [108] vorgestellten erweiterten Isomerisierungswege der  $\dot{\text{P}}(\text{OOH})_2$ -Radikale implementiert (RK 23b-c, 24c-d), aber neue Untersuchungen hierzu haben gezeigt, dass diese Reaktionsklassen kaum Einfluss in der Vorhersage der Zündverzugszeiten im Niedertemperaturbereich von  $\text{OME}_1$  nehmen. Daher wurden sie in dieser Arbeit zur Vereinfachung der Modellierung der höheren  $\text{OME}_x$ -Mechanismen nicht berücksichtigt.

#### *Reaktionsklasse 25: Zyklischer Etherzerfall und verschiedene Sub-Mechanismen*

Die Zerfallsreaktionen für den zyklischer Ether wurden aus He et al. [50] entwickelten kinetischen Modell bis hin zu  $\text{OME}_3$  übernommen, die wiederum auf Analogien zum DME-Modell aus der Arbeit von Rodriguez et al. [133] basieren. Zusätzlich wurden für die Zwischenprodukte Methoxymethylformiat (kurz MMF:  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCHO}$ ) und Dimethylcarbonat, die hauptsächlich während der Niedertemperaturoxidation von  $\text{OME}_1$  entstehen, neue Sub-Mechanismen entwickelt. Der Sub-Mechanismus für MMF basiert weitestgehend auf Analogien zu  $\text{OME}_1$  [45, 50, 69], wohingegen Reaktionen an der Aldehyde-Gruppe auf Analogien zu Methylformiat [114] beruhen. Allerdings wurden die A-Faktoren, die von der primären Stelle von  $\text{OME}_1$  abgeleitet wurden, aufgrund der Symmetrie halbiert. Für DMC wurden die Reaktionen, die den Kraftstoffzerfall beschreiben, aus dem Mechanismus von Sun et al. [57] implementiert. Die Geschwindigkeitskonstanten für die H-Atom-

Abstraktionsreaktionen wurden durch Analogien zu MF [114, 134] abgeschätzt, wobei der A-Faktor aufgrund der Symmetrie von DMC mit dem Faktor zwei multipliziert wurde. Darüber hinaus wurde zudem ein kleiner Sub-Mechanismus für Ameisensäureanhydrid (HCOOCHO) aus dem DEE-Mechanismus von Sakai et al. [132] übernommen.

Für die Sub-Mechanismen der Zwischenprodukte mit Erweiterung der OME<sub>x</sub>-Kettenlänge wurden die Geschwindigkeitskonstanten in Analogie zu den entsprechenden Reaktionen von OME<sub>1</sub> hergeleitet. Zur Beschreibung der Halbacetale, die beim unimolekularen Zerfall der höheren OME<sub>x</sub> entstehen, wurde der bisherige unveröffentlichte Sub-Mechanismus von Methoxymethanol des Lehrstuhls für Hochdruck-Gasdynamik verwendet, der für diese Arbeit zur Verfügung gestellt wurde (M. Döntgen, persönliche Kommunikation). In dieser theoretischen Studie wurde die Kinetik und die Thermochemie von MethoxyMeOH mit Hilfe von high-level *ab initio* Berechnungen bestimmt.

## 4.2.2 Hoch- und Niedertemperaturkinetik von Diethoxymethan

Der hier vorgestellte Mechanismus für DEM, welcher sowohl Hoch- als auch Niedertemperaturpfade beinhaltet, basiert auf meiner zuvor veröffentlichten Arbeit [83]<sup>1</sup>. Diese Veröffentlichung erfolgte in einer Kooperation mit dem ITV und dem LTT der RWTH Aachen University und setzt sich sowohl experimentell als auch theoretisch mit der Oxidationskinetik von DEM auseinander. Um die Vorhersage der Modellperformance zu verbessern, wurden in der genannten Studie [83] die Geschwindigkeitskoeffizienten für die unimolekulare Zersetzung des Kraftstoffs und die thermische Dissoziation eines relevanten Hydroperoxid-Radikals mittels high-level *ab initio* Methoden berechnet. Die Berechnungen wurden auf dem Theorieniveau B3LYP-D3BJ/def2-TZVP für Molekülstrukturen, harmonische Frequenzen und eindimensionale Profile durchgeführt. Die Berechnungen der *Single-Point* Energie wurden auf dem DLPNO-CCSD(T)/CBS-Theorieniveau unter Verwendung der cc-pVTZ und cc-pVQZ Basissätze durchgeführt. Der entwickelte DEM-Mechanismus berücksichtigt hier aus Tabelle 4.1 alle definierten Reaktionsklassen und besteht aus 539 Reaktionen und 123 Spezies. Analogien zu DEE und OME<sub>1</sub> wurden von Sakai et al. [132] und Yasunaga et al. [129] für DEE sowie von den theoretischen Arbeiten von He et al. [50], Vermeire et al. [45] und den aus meiner Arbeit empfohlenen Werte für OME<sub>1</sub> [51] übernommen. Zudem wurden Analogien zu dem kürzlich veröffentlichten detaillierten Mechanismus für *n*-Heptan von Zhang et al. [44] gezogen. Darüber hinaus wurden high-level *ab initio* reaktionskinetische Daten für mehrere Schlüsselreaktionen aus der Arbeit von Kröger et al. [135] verwendet.

---

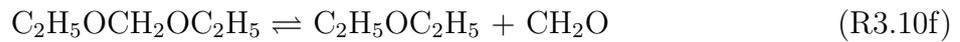
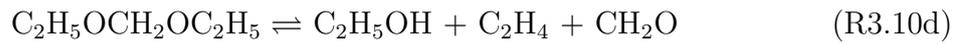
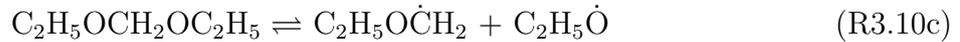
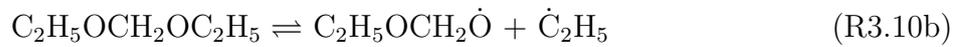
<sup>1</sup>Übernommen mit Genehmigung von Energy Fuels 2021, 35, 19, 16086-16100. Copyright © 2021, American Chemical Society.

## Hochtemperaturchemie

Die Hochtemperaturkinetik des DEM-Mechanismus besteht aus den folgenden neun Reaktionsklassen:

### Reaktionsklasse 1: Unimolekularer Zerfall

Für DEM wurden sechs mögliche unimolekulare Zerfallsreaktionen betrachtet. Neben der einfachen Bindungsspaltungskinetik (R3.10a)–(R3.10c) wurden auch die komplexeren Isomerisierung-Zersetzungswege (R3.10d)–(R3.10f) berücksichtigt, die zur Bildung von EtOH und DEE führen. Die druckabhängigen Geschwindigkeitskonstanten wurden in meiner Arbeit [83] mit high-level *ab initio* Methoden bestimmt.



Die unimolekularen Kohlenstoff-Wasserstoff-Dissoziationsreaktionen führen zur Bildung der drei DEM-Kraftstoffradikale. Da die BDE aller C–H-Spaltungen im Vergleich zu den C–C- und C–O-Bindungsstärken höher sind (s. Bild 4.2), kann davon ausgegangen werden, dass die unimolekularen Kraftstoffzerfallsreaktionen (R3.10g)–(R3.10i), die ein DEM-Radikal und ein  $\dot{\text{H}}$ -Radikal erzeugen, nicht bevorzugt ablaufen. Für eine umfassende Beschreibung der Kinetik von DEM wurden die C–H-Spaltungsreaktionen dennoch berücksichtigt.



Herzler et al. [63] untersuchte den Zerfall der C–O-Bindung an der sekundären Stelle von DEM in einem Single-Pulse Stoßrohr, was als Ergebnis zur unimolekulare Zersetzungsreaktion (R3.10b) zu den folgenden Geschwindigkeitskoeffizienten führte:  $k_{\text{R3.10b}} = 10^{16.32 \pm 0.45} \cdot \exp((-38\,214 \pm 1160) \text{ K}/T) \text{ s}^{-1}$ . Der Vergleich, der verwendeten *ab initio* Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit dem experimentell bestimmten Geschwindigkeitsausdruck  $k_{\text{R3.10b}}$ , aus der Arbeit von Herzler et al. [63], zeigt eine gute Übereinstimmung (s. Bild 4.5, links). Ebenfalls liegt der Verlauf der *ab initio* Gesamtreaktionsgeschwindigkeit  $k_{\text{total}}$ , die aus der Summe aller unimolekularen Zerfallsreaktionen (R3.10a)–(R3.10i) er-

mittelt wurde, weitestgehend innerhalb der allgemeinen Unsicherheit zu den abgeleiteten Reaktionsgeschwindigkeitsparametern aus den experimentellen Ergebnissen von Herzler et al. [63]:  $k_p(\text{DEM} \rightarrow \text{Produkte}) = 10^{15.93 \pm 0.15} \cdot \exp((-36\,179 \pm 403) \text{ K}/T) \text{ s}^{-1}$ . Allerdings ist diese abgeleitete Aktivierungsenergie niedriger als die berechnete Aktivierungsenergie und weist daher eine schwächere Temperaturabhängigkeit auf, wie in Bild 4.5 (rechts) zu sehen ist. Hierzu wurde die berechnete Gesamtreaktionsgeschwindigkeit mittels einer linearen Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate in eine zweiparametrische Arrhenius-Form abgeleitet:  $k_{total} = A \cdot \exp(-E_a/T)$ , mit  $E_a = 40\,393 \text{ K}$ .

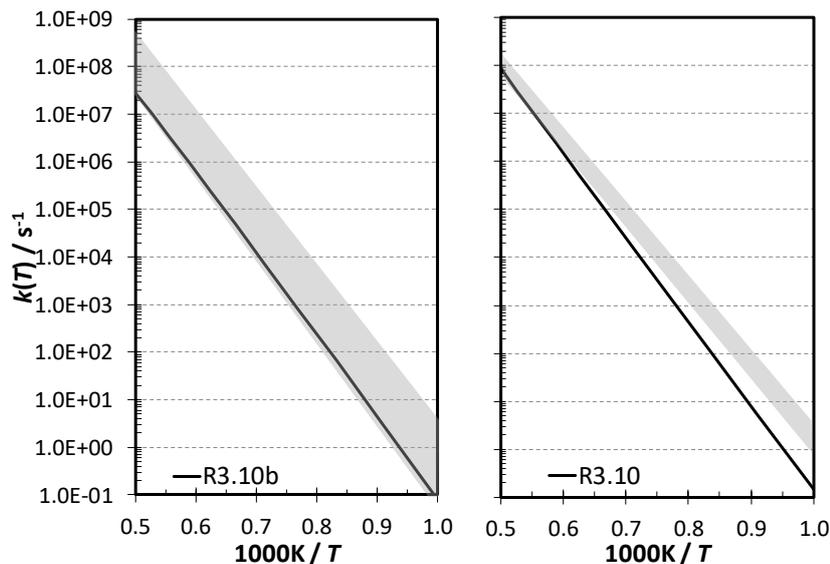


Abbildung 4.5: Arrhenius-Diagramm der in der Arbeit von Jacobs et al. [83] berechneten *ab initio* Geschwindigkeitskonstanten (Linie) im Vergleich zur experimentellen Bestimmung aus der Literatur [63] (graue Schattierung).

Bei der Modellierung von DEM wurden zwei H-Atom-Migrationsreaktionen (R3.10d)–(R3.10e), die zur Alkoholabspaltung führen, berücksichtigt. Allerdings liegt die Barriere der Alkoholabspaltungsreaktion (R3.10d), mit den Produkten EtOH, Ethen und Formaldehyd, um  $12.9 \text{ kcal/mol}$  über der niedrigsten Barriere und ist daher für den Verbrauch von DEM kaum relevant. Die H-Atom-Migration (R3.10e), die zu den Produkten EtOH, Ethyl- ( $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ ) und Formyl-Radikale führt, ist hier der energetisch bevorzugte Verbrauchsweg von DEM. Ähnlich zur H-Atom-Migration von  $\text{OME}_1$  (R3.1e), ist die H-Atom-Migrationsreaktion (R3.10e) ebenfalls eine zweistufige unimolekulare Zersetzung und wird in dieser Arbeit zu einer Reaktion zusammengefasst. Im alternativen Reaktionsweg des sequenziellen Prozesses im Fall von DEM ergeben sich Ethanol und das Zwischenprodukt Ethoxymethylen, welches schnell zu Ethyl- und Formyl-Radikalen zerfällt. Bild 4.6 zeigt, dass bei niedrigen Temperaturen der Verlauf der Alkoholabspaltungsreaktion (R3.10e) dominant gegenüber der primären C–C- (R3.10a) und sekundären C–O- (R3.10b) Bindungsspaltung ist. Somit zeigen diese Hauptzerfallsreaktionen der

RK 1 von DEM ein ähnliches Verhalten, welches bereits in der OME<sub>1</sub>-Modellierungsstudie ausführlicher diskutiert wurde (s. Kapitel 4.2.1). Allerdings konkurriert hier die sekundäre C–O-Bindungsspaltungsreaktion bereits schon bei niedrigeren Temperaturen mit der Isomerisierung-Zersetzungsreaktion ( $T < 1000$  K). Ein vergleichbarer Verlauf der Alkoholabspaltungsreaktionen zur C–O-Bindungsspaltungsreaktion kann auch in den Untersuchungsergebnissen zu DEE von Lizardo-Huerta et al. [125] beobachtet werden.

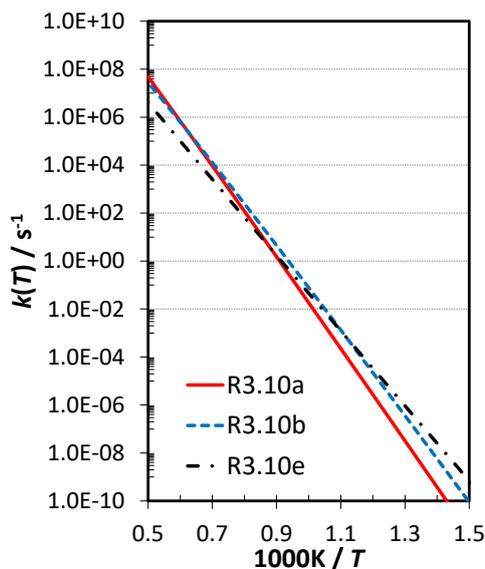


Abbildung 4.6: Hochdruckgeschwindigkeitskoeffizienten für unimolekulare Zerfallsreaktionen für DEM von Jacobs et al. [83].

#### Reaktionsklasse 2: H-Atom-Abstraktion

H-Atom-Abstraktionen von DEM können sowohl an der primären C–C-Stelle ( $\dot{\text{R}}1$ :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ), an der sekundären C–C-Stelle ( $\dot{\text{R}}2$ :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ ) als auch an der zentralen O–C–O-Stelle ( $\dot{\text{R}}4$ :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOC}_2\text{H}_5$ ) erfolgen, was zu folgenden Reaktionen führt (vgl. Bild 4.2):



Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Wasserstoffabstraktionsreaktionen durch die folgenden Radikale:  $\dot{\text{X}} = \text{O}_2$ ,  $\ddot{\text{O}}$ ,  $\text{H}\ddot{\text{O}}_2$ ,  $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$ ,  $\text{CH}_3\dot{\text{O}}_2$  und  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , wurden für den Fall an der primären C–C-Stelle von DEM, durch entsprechende Reaktionsparametern von *n*-Heptane abgeschätzt [44]. Jedoch wurde der A-Faktor der H-Atom-Abstraktion durch Methoxy-Radikale ( $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$ ) durch den Faktor zwei dividiert. Dies entspricht auch den Werten zur entsprechenden Wasserstoffabstraktionsreaktion im DEE-Mechanismus von

Yasunaga et al. [129]. Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die sekundäre C–C-Stelle von DEM wurden dagegen in Analogie zu den Geschwindigkeitskoeffizienten der H-Atom-Abstraktion an der primären Radikalposition von OME<sub>1</sub> unter Anwendung des Verhältnisses zwischen sekundärer und primärer Position im *n*-Heptan-Mechanismus von Zhang et al. [44] bestimmt. Die Geschwindigkeitsparameter für die H-Atom-Abstraktionen vom zentralen Kohlenstoff und für die sekundäre Stelle von DEM wurden die entsprechenden Reaktionen aus meinem OME<sub>1</sub>-Mechanismus abgeschätzt [51]. Zu den sensitivsten Reaktionen in Bezug auf die Zündverzugszeit von DEM gehört die H-Atom-Abstraktion durch  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikale. Im Niedertemperaturbereich ist der Verlauf der Gesamtgeschwindigkeit mit der vorgestellten Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ähnlich zu den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten von Vovelle et al. [128]. Zur Verbesserung der Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Zündverzugszeiten wurde der ursprüngliche A-Faktor für die H-Atom-Abstraktion durch  $\dot{\text{O}}\text{H}$  [50], die in diesem Fall zum Kraftstoffradikal  $\dot{\text{R}}4$  führt, jedoch um 40% erhöht. Des Weiteren wurde um die Modellvorhersage der Zündverzugszeiten im mittleren sowie im hohen Temperaturbereich zu verbessern, der A-Faktor der H-Atom-Abstraktion durch Hydroperoxyl-Radikale, die zum Kraftstoffradikal  $\dot{\text{R}}2$  führt, um den Faktor zwei erhöht. H-Atom-Abstraktionsreaktionen durch  $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ -Radikale haben bei niedrigen Temperaturen nur geringe Auswirkungen auf den Kraftstoffverbrauch, aber diese Reaktionen gewinnen bei Temperaturen über 800 K an Bedeutung. H-Atom-Abstraktionsreaktionen durch andere Radikalspezies, d. h.:  $\dot{\text{R}}$ ,  $\dot{\text{R}}\text{O}_2$ ,  $\dot{\text{O}}_2\text{CHO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}}$  und  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_3$ , wurden in Analogie zu DEE oder OME<sub>1</sub> abgeschätzt. Dagegen wurden für die H-Atom-Abstraktionsreaktionen durch  $\dot{\text{H}}$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  und  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$  die quantenmechanisch berechneten Geschwindigkeitsparameter von Kröger et al. [135] für alle Abstraktionsstellen verwendet.

*Reaktionsklasse 3 und 5:  $\beta$ -Zerfall und Isomerisierung der Kraftstoffradikale*

In der theoretischen Arbeit von Kröger et al. [135] wurden für alle DEM-Kraftstoffradikale ( $\dot{\text{R}}1$ ,  $\dot{\text{R}}2$  und  $\dot{\text{R}}4$ ) insgesamt neun  $\beta$ -Spaltungsreaktionen (RK 3) und drei Isomerisierungsreaktionen (RK 5) berechnet. Die entsprechenden Hochdruckgeschwindigkeitskoeffizienten wurden in das kinetische Modell implementiert. Die Hauptzerfallsreaktionen sind hierbei:



*Reaktionsklasse 4:  $\dot{\text{R}} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Alken} + \dot{\text{H}}\text{O}_2$  und verwandte Reaktionen (RK 6 - 9)*

Die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktionen (R3.13a)–(R3.13b) der RK 4, bei denen die Spezies  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_3$  und  $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ -Radikale entstehen, wurden entsprechend

den Reaktionen aus dem *n*-Heptan-Mechanismus [44] übernommen, da dieser Reaktionstyp in früheren DEE-Arbeiten [129, 132] nicht berücksichtigt wurde. Diese und die nachfolgenden RK der Hochtemperaturkinetik von DEM sind für das Kraftstoffradikal  $\dot{R}4$  irrelevant, da hier keine C–C-Nachbarbindungen vorliegen und dementsprechend, ähnlich zur OME<sub>x</sub>-Kinetik, keine C=C-Doppelbindungen gebildet werden können.



Die Reaktionsgeschwindigkeiten aller übrigen RK 6-9 wurden auf der Grundlage von Analogien zu DEE [129, 132], DEM [83, 135], OME<sub>1</sub> [45, 50, 69] und *n*-Heptan [44] sowie aus anderen Literaturquellen [136, 137] abgeschätzt.

### Niedertemperaturchemie

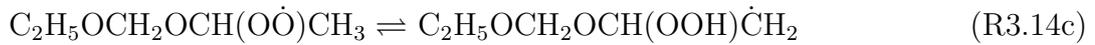
Bei der Modellierungsentwicklung von DEM wurden alle 27 Niedertemperaturreaktionsklassen aus Tabelle 4.1 berücksichtigt und werden im Folgenden vorgestellt:

#### *Reaktionsklasse 10 und 22: Sauerstoffaddition*

In den RK 10 und 22 der Niedertemperaturkinetik wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Additionsreaktionen  $\dot{R} + O_2$  und  $\dot{Q}OOH + O_2$  mit der gleichen Methodik bestimmt, wie sie bereits für die H-Atom-Abstraktionsreaktionen vorgestellt wurden. Die Geschwindigkeitsparameter, die an der Ethoxy-Seitenkette beteiligt sind, wurden anhand der Addition von molekularem Sauerstoff an der primären Stelle von OME<sub>1</sub> [51] sowie an die von Zhang et al. [44] vorgeschlagene primären und sekundären Radikalstellen von *n*-Heptan bestimmt. Die Werte für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Sauerstoffaddition an der zentralen Kohlenstoffstelle von DEM wurden entsprechend der dazugehörigen Reaktion im OME<sub>1</sub>-Mechanismus [51] übernommen.

#### *Reaktionsklasse 12: Interne Isomerisierung ( $R\dot{O}_2 \rightleftharpoons \dot{Q}OOH$ ) und verwandte Reaktionen*

Im Niedertemperaturoxidationsmechanismus von DEM wurden insgesamt sieben interne Isomerisierungsreaktionen berücksichtigt. Bei der internen Isomerisierungsreaktion können die primären Peroxyl-Kraftstoffradikale von DEM (kurz  $R1\dot{O}_2$ :  $C_2H_5OCH_2OC_2H_4O\dot{O}$ ) über zwei verschiedene interne H-Atom-Transferwege Hydroperoxid-Kraftstoffradikale  $\dot{Q}1OOH$  erzeugen (R3.14a–R3.14b). Die Geschwindigkeitskoeffizienten für diese interne Isomerisierungsreaktionen von  $R1\dot{O}_2$  in  $\dot{Q}1OOHb$  ( $C_2H_5OCH_2O\dot{C}HCH_2OOH$ ) und  $\dot{Q}1OOHc$  ( $C_2H_5O\dot{C}HOCH_2CH_2OOH$ ) wurden in Analogie zu den entsprechenden Isomerisierungsreaktionen von DEE, die über einen ringförmigen Übergangszustand mit fünf bzw. sieben Atomen ablaufen, zugeordnet.



Ein ähnliches Verfahren wurde angewandt, um die Geschwindigkeitskoeffizienten für die internen Wasserstoffumlagerungsreaktion mit der Hydroperoxidgruppe an der sekundären Stelle von DEM, die hier mit  $\dot{\text{Q}}2\text{OOH}$  gekennzeichnet sind (R3.14c)–(R3.14e), abzuschätzen. Die interne Isomerisierung zu  $\dot{\text{Q}}2\text{OOHa}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OCH}(\text{OOH})\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ) und  $\dot{\text{Q}}2\text{OOHc}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$ ) kann über einen ringförmigen Übergangszustand mit fünf bzw. sechs Atomen an der primären bzw. zentralen Stelle erfolgen. Für diese Reaktionen wurden die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Isomerisierungsreaktion aus der Arbeit zu DEE von Sakai et al. [132] übernommen. Des Weiteren kann die Radikalbildung auch durch eine interne Wasserstoffumlagerung über einen ringförmigen Übergangszustand mit acht Atomen erfolgen, die zur Bildung des  $\dot{\text{Q}}2\text{OOHd}$ -Radikals ( $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$ ) führt. Die Geschwindigkeitsparameter für diese Reaktion wurden aus der entsprechenden Isomerisierungsreaktion von  $\text{OME}_1$  abgeleitet [45]. Der A-Faktor wurde jedoch mit einem Faktor von 2/3 multipliziert, um die unterschiedliche Anzahl der für die Abstraktion verfügbaren H-Atome zu berücksichtigen. Außerdem wurde die Aktivierungsenergie um 1 kcal/mol verringert, um der schwächeren C–H-Bindung an der sekundären Stelle von DEM (94.6 kcal/mol, s. Bild 4.2) im Vergleich zur C–H-Bindung an der primären Stelle von  $\text{OME}_1$  zu berücksichtigen (95.67 kcal/mol, s. Bild 4.1).

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (R3.14f)–(R3.14g), die zur Bildung der Radikale:  $\dot{\text{Q}}4\text{OOHa}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}(\text{OOH})\text{OCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ) und  $\dot{\text{Q}}4\text{OOHb}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}(\text{OOH})\text{O}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ ) führen, wurden in Analogie zu DEE mit der Hydroperoxidgruppe an der sekundären Stelle abgeschätzt [132]. Diese wurden im Vergleich zu den entsprechenden Isomerisierungsreaktionen von DEE jedoch um den Faktor zwei erhöht, um die doppelte Menge an Abstraktionsstellen im Fall von DEM miteinzubeziehen.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit Peroxyl-Kraftstoffradikale  $\text{R1}\dot{\text{O}}_2$  und  $\text{R2}\dot{\text{O}}_2$ , die über eine konzertierte Eliminierungsreaktion die Spezies  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_3$  und  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ -Radikale bilden (RK 12a), wurden unter Verwendung von Analogien für den gleichen Reaktionstyp aus dem DEE-Mechanismus von Sakai et al. [132] übernommen.

Reaktionsklasse 11 und RK 13 - 18

Die Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Niedertemperaturklassen wurden für die Ethoxy-Seitenkette in Analogie zu DEE geschätzt [129, 132]. Falls möglich wurden die Reaktionen an der zentralen Stelle von DEM in Analogie zu OME<sub>1</sub> abgeschätzt.

Reaktionsklassen 19 - 21:  $\dot{Q}OOH$  Zerfall

Neben der bereits diskutierten zweiten Sauerstoffaddition, die zur Bildung von  $\dot{O}_2QOOH$ -Radikalen führt (RK 22), können Hydroperoxid-Radikale von DEM sowohl über eine zyklische Etherbildung (RK 19),  $\beta$ -Zerfallsreaktion (RK 21) sowie in diesem Fall wegen der vorhandenen C–C-Bindung auch mittels einer konzertierten Eliminierungsreaktion (RK 20) verbraucht werden.

In der RK 19 wurden für die  $\dot{Q}1OOHb$ - und  $\dot{Q}1OOHc$ -Radikale eine drei- bzw. fünfgliedrige zyklische Etherbildung betrachtet (R3.15a–R3.15b), die entsprechend zu den jeweiligen Reaktionen aus dem DEE-Mechanismus von Sakai et al. [132] übernommen wurden.

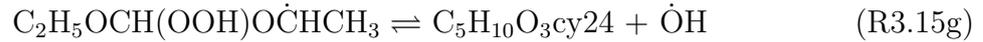


Die Geschwindigkeitsparameter für die Reaktionen mit  $\dot{Q}2OOHa$  und  $\dot{Q}2OOHc$ , an denen eine drei- bzw. viergliedrige Ringbildung beteiligt ist (R3.15c–R3.15d), basieren auf Analogien zur Bildung von 2-Ethoxyoxirane bzw. 2,4-Dimethyl-1,3-Dioxetane aus dem DEE-Mechanismus [132]. Darüber hinaus wurde ein dritter Reaktionskanal für die zyklische Etherbildung des  $\dot{Q}2OOHd$ -Radikals betrachtet, welcher über eine sechsgliedrige Ringgröße abläuft (R3.15e). Die Geschwindigkeitskoeffizienten für diese Reaktion wurden von der zyklischen Etherbildung aus dem OME<sub>1</sub>-Mechanismus abgeschätzt, die zu 1,3,5-Trioxan und einem Hydroxyl-Radikal führt [45].

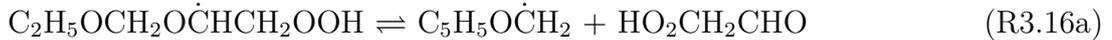


Für die zyklische Etherbildung der  $\dot{Q}4OOH$ -Radikale (R3.15g–R3.15f) wurden ebenfalls Analogien zu DEE angenommen, die über eine vier bzw. fünfgliedrige Ringgröße ablaufen, wobei die Zwischenprodukte 2,4-Dimethyl-1,3-Dioxetan bzw. 2-Methyl-1,3-Dioxolan und ein Hydroxyl-Radikal entstehen [132].





In RK 21 wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten für die mögliche  $\beta$ -Spaltungsreaktion des  $\dot{\text{Q}}1\text{OOHb}$ -Radikals (R3.16a) in Analogie anhand der Radikalstelle der entsprechenden  $\beta$ -Spaltung des DEM-Kraftstoffradikals  $\dot{\text{R}}2$  zugeordnet. Der A-Faktor wurde jedoch im Vergleich dazu um den Faktor zwei verringert, um die Symmetrie der Radikale zu berücksichtigen. Mit derselben Methodik wurden auch die Geschwindigkeitskoeffizienten der  $\beta$ -Spaltungsreaktion des  $\dot{\text{Q}}1\text{OOHc}$ -Radikals abgeschätzt, die zu den Produkten Ethyl-Radikal und Hydroperoxyethylformiat ( $\text{HO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OCHO}$ ) führen (R3.16b). Des Weiteren wurde für das  $\dot{\text{Q}}1\text{OOHc}$ -Radikal auch der  $\beta$ -Zerfall betrachtet, bei dem Ethylformiat, Ethylen und ein Hydroperoxyl-Radikal entstehen (R3.16c). Bei dieser Reaktion basieren die Geschwindigkeitsparameter auf der entsprechenden Reaktion im DEE-Mechanismus.



In meiner zuvor veröffentlichten Modellierungsstudie zu  $\text{OME}_1$  [51] erwies sich die  $\beta$ -Spaltungsreaktion des  $\dot{\text{Q}}1\text{OOH}_1$ -Radikals ( $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{OOH}$ ) als sehr sensitiv in Bezug auf die Vorhersage der Zündverzugszeiten im Nieder- und Mitteltemperaturbereich der  $\text{OME}_1$ -Verbrennung. Daher wurde in meiner Modellierungsstudie zu DEM, die Bindungsspaltungsreaktion des  $\dot{\text{Q}}2\text{OOHc}$ -Radikals (R3.16d), was demselben Reaktionstyp entspricht, mittels high-level *ab initio* Methoden bestimmt. Des Weiteren wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der  $\dot{\text{Q}}4\text{OOHb}$ -Zersetzungsreaktion, die zu Ethylformiat, Acetaldehyd und einem Hydroxyl-Radikal führt (R3.16e), in Analogie zur entsprechenden Reaktion im  $\text{OME}_1$ -Mechanismus zugeordnet. Die Aktivierungsenergie wurde dabei um 2 kcal/mol erhöht, um die stärkere Bindung der O–C–O-Gruppe an der zentralen Stelle zu berücksichtigen. Die Werte der übrigen  $\beta$ -Spaltungsreaktion des  $\dot{\text{Q}}4\text{OOHa}$ -Radikals (R3.16f) wurde basierend auf Analogien zu den entsprechenden Reaktionen im DEE-Mechanismus von Yasunaga et al. [129] übernommen.

Außerdem wurden auch hier wieder die ungesättigten Moleküle ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_3$ ) berücksichtigt, die durch  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ -Eliminierungsreaktionen aus den entsprechenden  $\dot{\text{Q}}\text{OOH}$ -Radikale in der RK 20 entstehen. Für die Spezies mit der Radikalstelle an der Primärstelle von DEM wurden die Geschwindigkeitsparameter von der entsprechenden Reaktion

im DEE-Mechanismus von Yasunaga et al. [129] abgeschätzt. Jedoch haben weder Sakai et al. [132] noch Yasunaga et al. [129] die konzertierte Eliminierung von  $\dot{\text{H}}\text{O}_2$  bei DEE berücksichtigt, welches äquivalent zum  $\dot{\text{Q}}1\text{OOHb}$ -Radikal im DEM-Mechanismus ist. Daher wurden diese Geschwindigkeitskoeffizienten anhand der entsprechenden Reaktion im DEE-Mechanismus, basierend auf der Arbeit zu DEE von Tang et al. [138], übernommen.

*Reaktionsklasse 23 und 24:  $\dot{\text{O}}_2\text{QOOH}$  Zerfall und verwandte Reaktionen*

Für RK 23 wurden acht verschiedene Reaktionen für die interne Isomerisierung von  $\dot{\text{O}}_2\text{QOOH}$ -Radikalen mit anschließender Ketohydroperoxidbildung und Freisetzung eines  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikals betrachtet. Die Geschwindigkeitsparameter der DEE-Mechanismen [129, 132] wurden hierfür verwendet, um die Geschwindigkeitskoeffizienten für einen ringförmigen Übergangszustand mit fünf bzw. sieben Atomen abzuschätzen. Für Isomerisierungsreaktionen, die über eine sechs- bzw. achtegliedrige Ringgröße verlaufen, wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten in Analogie zu den entsprechenden Reaktionen von  $\text{OME}_1$  abgeschätzt. Die Unterschiede in der Struktur zwischen  $\text{OME}_1$  und DEM erforderten jedoch eine Änderung der Aktivierungsenergie um  $-1$  kcal/mol, im Falle der H-Atom-Umlagerungsreaktionen von der sekundären Stelle der Ethylgruppe und um  $+0.6$  kcal/mol für eine H-Atom-Übertragung von der zentralen Stelle. Außerdem wurde im ersten genannten Fall der A-Faktor zusätzlich durch den Faktor zwei geteilt, um die unterschiedliche Anzahl der für die Abstraktion verfügbaren H-Atome zu berücksichtigen.

Für die Zersetzung des Ketohydroperoxids (RK 24) wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten für die O–O-Spaltreaktion aus den entsprechenden Reaktionen des  $\text{OME}_1$ -Mechanismus übernommen. Für die sensitivste Reaktion in Bezug zur Reaktivität in dieser RK wurde ein Geschwindigkeitskoeffizient von  $k = 2.0 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-19121 \text{ K}/T) \text{ cm}^3/\text{mol/s}$  angenommen, der aus dem DEE-Mechanismus von Sakai et al. [132] mit einer um 1 kcal/mol verringerten Aktivierungsenergie abgeleitet wurde, um eine bessere Übereinstimmung der gemessenen Zündverzugszeiten im Niedertemperaturbereich zu erzielen ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(=\text{O})\text{OCH}(\text{OOH})\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(=\text{O})\text{OCH}(\dot{\text{O}})\text{CH}_3 + \dot{\text{O}}\text{H}$ ).

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Radikale der erweiterten Zersetzungswege (RK 23b-c, 24a-d) wurden in Analogie zu denen für die entsprechenden  $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ -Radikale geschätzt. Im Gegensatz zur Oxidationschemie von  $\text{OME}_x$  beeinflusst diese RK in der Niedertemperaturkinetik von DEM das Zündverhalten und umfasst die Bildung eines ungesättigten Moleküls durch konzertierte Eliminierung von  $\dot{\text{H}}\text{O}_2$  sowie eine interne H-Atom-Transferreaktion, die zur Spezies  $\dot{\text{P}}(\text{OOH})_2$  führt.  $\dot{\text{P}}(\text{OOH})_2$  reagiert anschließend weiter durch eine zyklische Etherbildung und eine  $\beta$ -Spaltungsreaktion.

*Reaktionsklasse 25: Zyklischer Etherzerfall und verschiedene Sub-Mechanismen*

Die Zerfallsreaktionen für den zyklischen Ether unter einer sechsgliedrigen Ringgröße wurden aus dem DEE-Mechanismus von Sakai et al. [132] abgeschätzt, wohingegen die Geschwindigkeitskonstanten für einen sechsgliedrigen zyklischen Etherzerfall aus dem OME<sub>1</sub>-Mechanismus abgeschätzt wurden.

Die Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten der übrigen RK wurden in Analogie zu OME<sub>1</sub>, DEE und *n*-Heptan abgeschätzt. Zur Vervollständigung der Modellentwicklung von DEM, wurden für die stabilen Zwischenprodukte Diethylcarbonat (kurz DEC: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC(=O)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), Ethylformiat (kurz EF: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCHO) und Diethylether die entsprechenden Mechanismen von Nakamura et al. [139], Sun et al. [140] und Sakai et al. [132] hinzugefügt. Des Weiteren wurden für Ethoxymethylformiat, Ethoxycarbonylformiat und Formylacetat neue Sub-Mechanismen entwickelt und in den DEM-Mechanismus implementiert.

### 4.2.3 Thermodynamische Daten

Neben dem Reaktionsmechanismus, der aus einer Abfolge von Elementarreaktionen einschließlich den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Arrhenius-Ansatzes besteht, benötigt man auch die thermodynamischen Größen für alle im Reaktionsmechanismus aufgeführten Spezies, die durch die NASA-Polynome angegeben werden. Abgesehen von der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten, der Rückreaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Reaktionsenthalpie sind die thermodynamischen Eigenschaften auch zum Lösen der Energiegleichung von wesentlicher Bedeutung.

Die thermodynamischen Parameter der C<sub>0</sub>–C<sub>4</sub>-Spezies wurden vom Basismechanismus NUIG1.1 [33] übernommen. Des Weiteren wurden die thermodynamischen Daten von relevanten stabilen Molekülen und Radikale, wie bspw. Kraftstoff, Kraftstoffradikale, Kraftstoffperoxid-Radikale, interne Wasserstoffisomerisierungsprodukte, Hydroperoxide sowie für die bei der unimolekularen Zersetzung entstehenden Kraftstofffragmente, für den Sub-Mechanismus von OME<sub>1</sub> aus der Arbeit von Kopp et al. [69], für OME<sub>2</sub> aus der Arbeit von Döntgen et al. [141] und für den Kraftstoff DEM aus der Arbeit von Kröger et al. [135] und Döntgen et al. [141] übernommen, welche mittels high-level *ab initio* Methoden berechnet wurden. Neben diesen Veröffentlichungen wurden auch weitere Literaturdaten verwendet [37, 50, 132, 136, 139, 140, 142], die größtenteils quantenmechanisch berechnet wurden oder mit Hilfe von Gruppenbeitragsansätzen bestimmt wurden. Alle weiteren thermochemischen Eigenschaften der kraftstoffrelevanten Spezies der hier vorgestellten Mechanismen wurden mit der in THERM [70] implementierten Benson-Gruppenbeitragsmethode ermittelt.

# 5 Oxidations- und Verbrennungskinetik von Di-Ethern

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen und der chemisch-kinetischen Modellrechnungen vorgestellt und diskutiert. Der Fokus liegt hier auf der Charakterisierung und dem Verständnis des Selbstzündverhaltens von kurz- und langkettigen Di-Ethern als Kraftstoff. Alle hier untersuchten Di-Ether haben eine ähnliche Molekülstruktur, wobei OME<sub>1</sub> hierfür als Ausgangskraftstoff betrachtet wird. Der Einfluss der linearen Erweiterung der zentralen CH<sub>2</sub>O-Gruppe in der OME<sub>x</sub>-Kettenlänge sowie das Ersetzen der endständigen Methylgruppe durch jeweils eine Ethylgruppe auf das Zündverhalten soll im Folgenden untersucht werden. Darüber hinaus wird auch das Zündverhalten durch Ersetzen der CH<sub>2</sub>O-Gruppe mit einer Carbonylgruppe in der Molekülstruktur von OME<sub>1</sub> betrachtet. Die im Anschluss diskutierten experimentellen und theoretischen Ergebnisse basieren teilweise auf bereits zuvor veröffentlichten Arbeiten [23, 51, 59, 83, 143].

Die Zündverzugszeitmessungen aller Kraftstoffe wurden vom Nieder- bis zum Hochtemperaturbereich unter verschiedenen Drücken, Kraftstoff/Luft-Verhältnissen und Gemischzusammensetzungen durchgeführt. Zündverzugszeiten über etwa 3 ms wurden dabei in der RCM gemessen und der Messbereich von kürzeren Zündverzugszeiten wurde durch das Stoßrohr abgedeckt. Die Messungen werden dabei mit den entsprechenden Simulationen ergänzt. Zur Simulation der Zündverzugszeiten aus RCM und Stoßrohr einschließlich der Anlageneffekte werden die in Kapitel 2.1 beschriebenen Zeit-Volumen-Profile unter Verwendung des Cantera software package [84] genutzt. Des Weiteren wurde verifiziert, dass der entwickelte Mechanismus auch mit anderen Solvern kompatibel ist, indem Simulationen unter der Annahme eines konstanten Volumenreaktors in LOGEresearch simulation software suite [113] durchgeführt wurden. Die Simulationen des konstanten Volumenreaktors zur Vorhersage der Zündverzugszeiten zeigten hierbei aber keine nennenswerten Unterschiede zwischen beiden hier vorgestellten Solvern. Darüber hinaus wurde die Modellperformance auch gegen verfügbare Literaturdaten getestet: Zündverzugszeiten, laminare Brenngeschwindigkeiten und Speziesmessungen.

## 5.1 Experimentelle und numerische kinetische Untersuchung von Oxymethylenethern

In meiner Veröffentlichung [51] wurde bereits der komplette experimentelle Datensatz von OME<sub>1</sub> vorgestellt, die im ST und in der RCM bei Drücken zwischen 10 bar und 40 bar in einem Temperaturbereich von 590–1215 K unter stöchiometrischen Bedingungen durchgeführt wurde. Die Untersuchungen der Zündverzugszeiten von OME<sub>2,3</sub>, die hinter der

reflektierten Stoßwelle bei Drücken von 10 bar und 20 bar in einem Temperaturbereich zwischen 665 K und 1185 K unter verschiedenen Kraftstoff/Luft-Verhältnissen ( $\phi = 0.5, 1.0$  und  $2.0$ ) gemessen wurden, erfolgten im Rahmen einer Kooperation mit dem ITV der RWTH Aachen University [59]. Gegenstand dieser Veröffentlichung aus dem Jahr 2020 war eine experimentelle und theoretische Oxidationsstudie für höhere  $\text{OME}_x$ . Zur Validation des neu entwickelten  $\text{OME}_{2-4}$ -Modells dienten die in diesem Kapitel vorgestellten Stoßrohr-Datensätze. Darüber hinaus enthält die vorliegende Arbeit neue experimentelle RCM-Zündverzugszeitmessungen von reinem  $\text{OME}_{2,3}$ , die bei Kompressionsdrücken von 10 bar und 20 bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft durchgeführt wurden. Um den Niedertemperaturbereich von  $\text{OME}_{2,3}$  in der RCM zu untersuchen, wurde der Isentropenexponent des Gemisches hierzu geändert, indem ein Teil des Stickstoffs durch Kohlenstoffdioxid ersetzt wurde. Eine Übersicht über die entsprechenden experimentellen Bedingungen einschließlich der Mischungszusammensetzung, sowie die für die Untersuchung berücksichtigten Anlagen, ist in Tabelle 5.1 dargestellt.

In den folgenden Abschnitten werden die  $\text{OME}_x$ -Kraftstoffe einzeln detailliert betrachtet sowie die relevanten Reaktionswege und die entscheidenden Reaktionen näher untersucht, um die chemisch-kinetischen Vorgänge zu verstehen, die das Selbstzündverhalten von  $\text{OME}_x$  steuern. Zudem werden im folgenden Unterkapitel die Untersuchungen zur Zündcharakteristik von  $\text{OME}_1$ /Dieselsurrogat-Gemische sowie das in der Niedertemperaturkinetik von  $\text{OME}_1$  gebildete Intermediat DMC diskutiert.

Tabelle 5.1: Übersicht der untersuchten  $\text{OME}_x$ -Kraftstoffgemische, die Versuchsbedingungen und die verwendeten Anlagen.

	$\text{OME}_1$	$\text{OME}_2$	$\text{OME}_3$
$p$ / bar	10, 20, 40	10, 20	10, 20
$T$ / K	590–1215	560–1185	565–1090
$\phi$ / -	1.0	0.5, 1.0, 2.0	0.5, 1.0, 2.0
Inertgas/ $\text{O}_2$	3.762	3.762	3.762
Inertgas	$\text{N}_2$	$\text{N}_2, \text{CO}_2$	$\text{N}_2, \text{CO}_2$
Anlage	ST [51], RCM [51]	ST [59], RCM	ST [59], RCM

### 5.1.1 Untersuchung des Zündverhaltens von $\text{OME}_1$

Die Selbstzündcharakteristik eines homogen vorgemischten  $\text{OME}_1$ -Kraftstoffs in einem Luft-Gemisch wurde in meiner Arbeit [51] bereits veröffentlicht. Um diese Daten zu ergänzen und zur weiteren Validierung des Modells wurden die ST-Zündverzugszeitmessungen aus der Arbeit von Herzler et al. [47] für brennstoffarme, brennstoffreiche und stöchiome-

trische Bedingungen in Luft bei 30 bar verwendet. Die experimentellen und simulierten Zündverzugszeiten sind in Bild 5.1 dargestellt. Für den kompletten untersuchten Temperaturbereich kann eine gute Übereinstimmung des neu entwickelten OME<sub>1</sub>-Modells zwischen Messungen und Modellperformance auf das Selbstzündverhalten festgestellt werden. Insgesamt werden im Bild 5.1 mehr als 86% der experimentellen Daten innerhalb einer Unsicherheit von  $\pm 20\%$  vom neu entwickelten Modell wiedergeben. Bei hohen Temperaturen kann für OME<sub>1</sub> ein Arrhenius-ähnliches Zündverhalten beobachtet werden. In Abhängigkeit von Druck und Temperatur, hier bei 20 bar und 1100 K, ist eine Änderung der Reaktivität zu erkennen, die zu einer geringeren Zunahme der Zündverzugszeit bei abnehmender Temperatur führt. Bei etwa 700 K ist eine zweite Änderung der Reaktivität zu beobachten, die wiederum zu einem stärkeren Anstieg der Zündverzugszeitkurve bei abnehmender Temperatur führt. Die Steigung der Zündverzugszeitkurve, welches die globale Aktivierungsenergie darstellt, ist im Niedertemperaturbereich jedoch geringer als im Hochtemperaturbereich. Dieses Zündverhalten von OME<sub>1</sub> wird auch bei Simulationen unter der Annahme eines konstanten Volumens unter denselben Bedingungen beobachtet und ist somit nicht auf Anlageneffekten zurückzuführen (s. Bild 5.30).

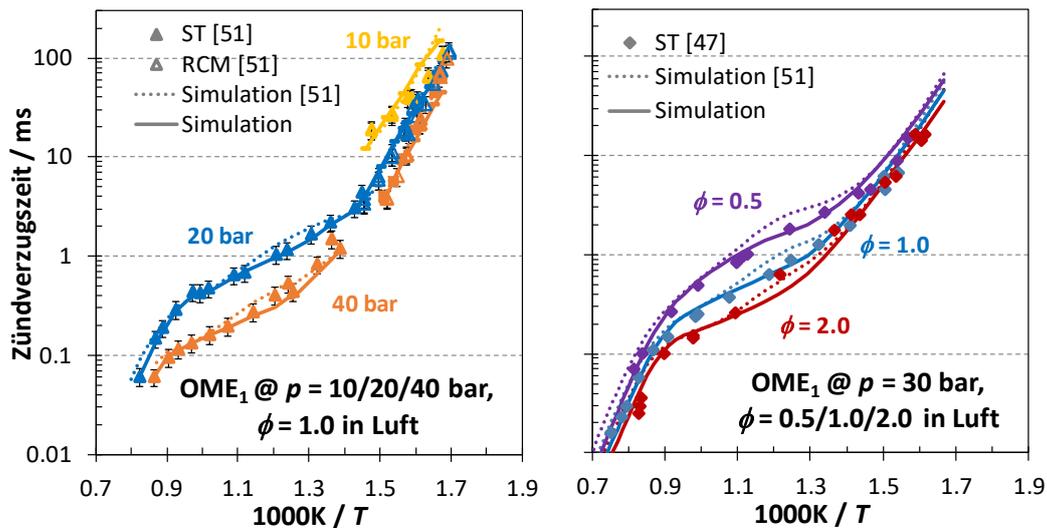


Abbildung 5.1: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von OME<sub>1</sub> in Luft (volle Symbole: ST, offene: RCM) und den Simulationsergebnissen. Links: Druckvariation von 10 bis 40 bar unter stöchiometrischen Bedingungen [51]. Rechts:  $\phi$ -Variation von 0.5 bis 2.0 bei 30 bar [47].

Des Weiteren wird die typische Abhängigkeit von Druck und Kraftstoff/Luft-Verhältnis beobachtet, d. h. die Reaktivität steigt mit zunehmendem Druck bzw. zunehmendem Kraftstoff/Luft-Verhältnis. Dieser Effekt auf die Reaktivität wird hauptsächlich durch die Kraftstoffkonzentration gesteuert, da diese direkt mit der Radikal-Bildung zusammenhängt. Daher führt eine höhere Ausgangskraftstoffkonzentration im Allgemeinen zu einer höheren Reaktivität bei niedrigeren Temperaturen. Im Gegensatz dazu wird die Re-

aktivität bei höheren Temperaturen durch die Chemie von kleinen Radikalen gesteuert. In Bild 5.1 sind zudem die Simulationsergebnisse meines zuvor veröffentlichten OME<sub>1</sub>-Modells [51] dargestellt (gestrichelte Linie). Der Vergleich der Ergebnisse zwischen meinem veröffentlichten und dem aktuellen Modell zeigt, dass die Modellperformance besonders im Temperaturbereich von 700 K und 900 K sowie im Hochtemperaturbereich deutlich verbessert wurde. Grund hierfür sind zu einem die neu verwendeten *ab initio* Geschwindigkeitskoeffizienten für die unimolekulare Zerfallsreaktionen von OME<sub>1</sub> aus der Arbeit von Döntgen et al. [124], sowie das neue Verzweungsverhältnis zwischen der zyklischen Etherbildung und der  $\beta$ -Spaltungsreaktion des  $\dot{Q}1OOH_1$ -Radikals, durch Verwendung der originalen Hochdruckraten. Dagegen konnten in der Modellperformance für die Niedertemperaturkinetik keine Unterschiede identifiziert werden. Daher kann in Bild 5.1 (links) beobachtet werden, dass die Zündverzugszeiten bei 10 bar im Niedertemperaturbereich weiterhin durch die RCM Simulation leicht überschätzt werden. Bei den Messungen mit der  $\phi$ -Variation von 0.5–2.0 bei 30 bar von Herzler et al. [47] (Bild 5.1, rechts) wurden für die ersten 2.8 ms ein Druckanstieg von nur 1%/ms beobachtet, gefolgt von einem konstanten Druckverlauf. Die Simulationen in der Arbeit von Herzler et al. [47] wurden daher unter der Annahme eines Reaktormoduls mit konstantem Druck durchgeführt. Zum besseren Vergleich der Simulationsergebnisse zwischen der Arbeit von Herzler et al. [47] und dieser Arbeit, wurden bei den Simulationen zur Zündverzugsarbeit der Datensätze bei 30 bar derselbe Ansatz verfolgt.

### 5.1.1.1 Reaktionspfad- und Sensitivitätsanalyse

Um das Oxidationsschema der in dieser Arbeit untersuchten Kraftstoffe detaillierter zu veranschaulichen, wurden zu diesem Zweck Reaktionspfadanalysen (kurz: ROP, engl. *rate of production*) bei verschiedenen Temperaturen unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft durchgeführt, unter Verwendung des Reaktormoduls mit konstantem Volumen in Cantera [84]. Die drei ausgewählten Temperaturen repräsentieren dabei jeweils den Nieder-, Mittel- und Hochtemperaturbereich des entsprechenden Kraftstoffs. Für alle in dieser Arbeit diskutierten Reaktionspfadanalysen, erfolgten dabei die Berechnungen zu dem Zeitpunkt, wenn 20% der ursprünglichen Kraftstoffkonzentration verbraucht wurden. Reaktionswege, die im betrachteten Temperaturbereich weniger als 3% des Reaktionspfads aufweisen, wurden nicht dargestellt.

Zur Untersuchung der Reaktionsflüsse von OME<sub>1</sub> wurden Berechnungen mit dem neu entwickelten OME<sub>x</sub>-Mechanismus bei den Temperaturen 600 K, 825 K und 1050 K und einem Druck von 20 bar durchgeführt (s. Bild 5.2). Dabei zeigte sich, dass der Hauptverbrauchsweg dieses Kraftstoffs mittels H-Atom-Abstraktion durch Hydroxyl-Radikale ( $\dot{O}H$ ) über den gesamten Temperaturbereich stattfindet, was zur Bildung der beiden

möglichen Kraftstoffradikale  $\dot{R}_1$  ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\dot{\text{O}}\text{CH}_2$ ) und  $\dot{R}_3$  ( $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_3$ ) führt. Anschließend werden die gebildeten Kraftstoffradikale entweder durch  $\beta$ -Spaltungsreaktionen verbraucht oder reagieren mit molekularem Sauerstoff und bilden  $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ -Radikale. Ähnlich zu den Ergebnissen früherer Studien [35, 144], ist die primäre Radikalstelle ( $\dot{R}_1$ ) die bevorzugte Abstraktionsseite. Abgesehen von der H-Atom-Abstraktionsreaktion durch  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikale, wird der Kraftstoff je nach Temperatur auch durch H-Atom-Abstraktion mit  $\dot{\text{H}}$ ,  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$  und  $\text{CH}_3\dot{\text{O}}_2$ -Radikalen verbraucht. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass der  $\text{OME}_1$ -Kraftstoff bei der höchsten untersuchten Temperatur zusätzlich durch die Isomerisierung-Zersetzungsreaktion, die zu Methanol sowie Methyl- und Formyl-Radikalen führt (R3.1c), verbraucht wird. Allerdings liegt jeder dieser Beiträge teilweise deutlich unter 10%. Darüber hinaus ist der Beitrag zum Kraftstoffverbrauch der einfachen C–O-Bindungsspaltungsreaktionen in der RK 1 vernachlässigbar.

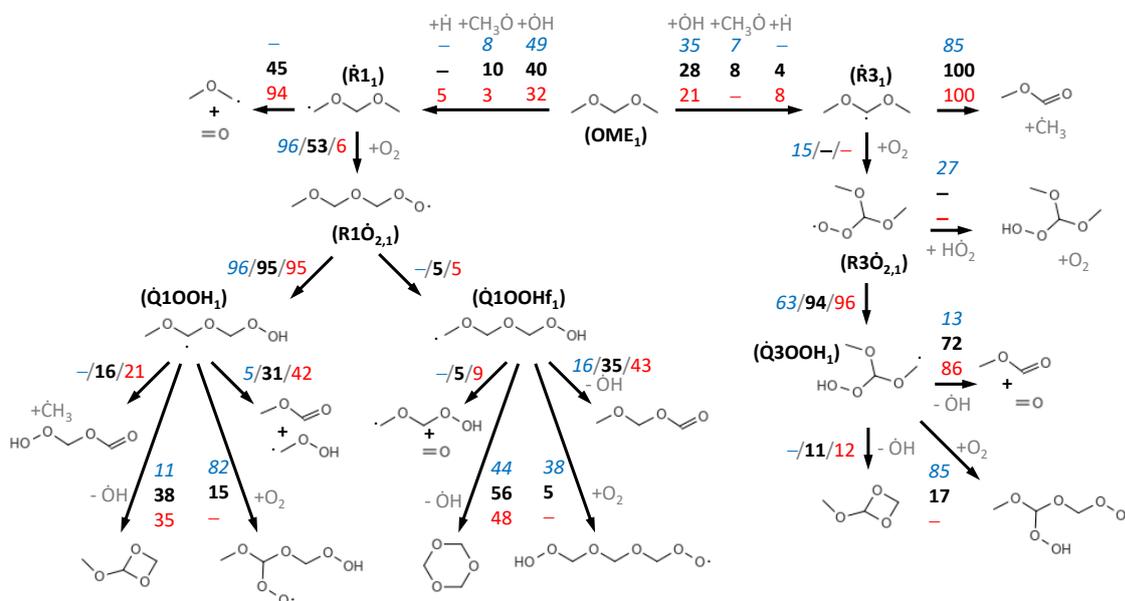


Abbildung 5.2: Der vom Modell vorhergesagte Oxidationsmechanismus von  $\text{OME}_1$  für Temperaturen von  $T = 600$  K (blau), 825 K (schwarz) und 1050 K (rot) bei  $p = 20$  bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft. Die Analysen des Reaktionspfads wurden durchgeführt, wenn 20% der ursprünglichen Kraftstoffkonzentration verbraucht wurden.

Ein wichtiges Ergebnis der Reaktionspfadanalyse ist, dass sich das sekundäre Radikal ( $\dot{R}_3$ ) überwiegend zu MF und  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ -Radikale, nahezu über den gesamten untersuchten Temperaturbereich, zersetzt. Dies liegt an der geringen Barrierenhöhe der  $\beta$ -Spaltungsreaktion des  $\dot{R}_3$ -Radikals, welches die schwache C–O-Bindung spaltet (s. Bild 4.1). Die entsprechende Bindungsdissoziationsenergie ist im Vergleich zu typischen C–C-Bindungsstärken bei Alkanen deutlich geringer und ist auch schwächer als die andere C–O-Bindungsstärke bei der  $\beta$ -Spaltungsreaktion des  $\dot{R}_1$ -Radikals. Folglich werden über diesen Reaktionsweg fast keine Peroxyl-Radikale gebildet, die alkanähnliche

Niedertemperaturreaktionswege initiieren könnten und somit zu möglichen Kettenverzweigungsreaktionen führen würden. Ausschließlich bei der niedrigsten untersuchten Temperatur (600 K) werden nennenswerte Mengen an  $R3\dot{O}_{2,1}$ -Radikale gebildet, die typische Niedertemperaturreaktionen eingehen könnten.

Im Gegensatz dazu ist die  $O_2$ -Addition der Hauptverbrauchsweg des  $\dot{R}1_1$ -Radikals und konkurriert bei steigender Temperatur mit der  $\beta$ -Spaltungsreaktion. Die gebildeten Peroxyl-Radikale ( $R1\dot{O}_{2,1}$ ) können durch zwei mögliche Isomerisierungsreaktionen verbraucht werden, wobei die Isomerisierungsreaktion mit dem ringförmigen Übergangszustand mit sechs Atomen und der Wasserstoffabstraktion an der sekundären Stelle im gesamten Temperaturbereich dominiert. In den nachfolgenden Reaktionen zersetzen sich die Hydroperoxid-Radikale  $\dot{Q}1OOH_1$  ( $CH_3O\dot{C}HOCH_2OOH$ ), bei mittleren und hohen Temperaturen, bevorzugt zu zyklischen Etherspezies (R3.7a). Im Vergleich zu meinem veröffentlichten  $OME_1$ -Modell [51] konkurriert hier die zyklische Etherbildung stärker mit der  $\beta$ -Spaltungsreaktion des  $\dot{Q}1OOH_1$ -Radikals, die zu MF und Methylhydroperoxid-Radikal ( $\dot{C}H_2O_2H$ ) führt (R3.8b). Das geänderte Verzweigungsverhältnis ist darauf zurückzuführen, dass in dieser Arbeit die originalen *ab initio* Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktionen mit zyklischer Etherbildung (R3.7a) und für die  $\beta$ -Spaltungsreaktion (R3.8a), die an der Methoxygruppe mit den Produkten Hydroperoxymethylformiat ( $HO_2CH_2OCHO$ ) und  $\dot{C}H_3$ -Radikal erfolgen, verwendet wurden. In der vorherigen Modellierungsstudie [51] wurden die A-Faktoren dieser beiden Reaktionen innerhalb ihrer Unsicherheiten modifiziert. Dagegen verläuft der Verbrauchsweg des Hydroperoxid-Radikals  $\dot{Q}1OOHf_1$  ( $\dot{C}H_2OCH_2OCH_2OOH$ ), welches durch Wasserstoffabstraktion an der primären Stelle zur Peroxygruppe gebildet wird, vergleichbar wie in meiner  $OME_1$ -Veröffentlichung [51] ab und bildet im primären Verbrauchsweg einen ringförmigen Übergangszustand mit acht Atomen und produziert hauptsächlich 1,3,5-Trioxan. Bei beiden Hydroperoxid-Radikalen  $\dot{Q}1OOH_1$  und  $\dot{Q}1OOHf_1$  findet die zweite  $O_2$ -Addition ausschließlich bei niedrigen Temperaturen statt. Das  $OME_1$  trotz signifikanter Niedertemperaturchemie in der hier diskutierten Zündverzugszeituntersuchung kein NTC-Verhalten besitzt, wie es bspw. für langkettige *n*-Alkanen zu beobachten ist, liegt an dem Fehlen der reaktivitätshemmenden konzertierten Eliminierungsreaktionen, die aufgrund der Molekülstruktur von  $OME_1$  nicht stattfinden können. Im Vergleich zum Oxidationsweg von DME mit NTC-Bereich, welche im mittleren Temperaturbereich überwiegend über eine Kettenfortpflanzungsreaktion abläuft und somit die Reaktivität hemmt, können bei  $OME_1$  noch mögliche Kettenverzweigungsreaktionen eingeleitet werden.

Zur weiteren Veranschaulichung des Oxidationsschemas von  $OME_1$  wurden die wichtigsten Reaktionen für die Vorhersage der Reaktivität mittels einer Sensitivitätsanalyse ermittelt. Die Berechnungen erfolgten unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft sowie

unter Verwendung eines homogenen Reaktormoduls bei konstantem Volumen in Cantera [84]. In der Sensitivitätsanalyse wird der dimensionslose Sensitivitätskoeffizient  $S$  für jede Reaktion als  $S = \log_{10}(\tau_+/\tau_-)/\log_{10}(2.0/0.5)$  definiert, wenn der A-Faktor einer bestimmten Reaktion bei der Berechnung der Zündverzugszeit ( $\tau$ ) um den Faktor zwei erhöht und verringert wird. Daher zeigt eine Reaktion mit einem positiven Sensitivitätskoeffizienten  $S$  eine insgesamt hemmende Wirkung auf die Reaktivität und umgekehrt bei einem negativen  $S$ -Koeffizienten. Diese Methode wird bei allen in dieser Arbeit diskutierten Sensitivitätsanalysen verwendet. Bild 5.3 zeigt das Ergebnis der Sensitivitätsanalysen für OME<sub>1</sub> für die Temperaturen:  $T = 600$  K, 825 K und 1050 K bei einem Druck von 20 bar, wobei im Folgenden nur die Reaktionen mit relevanten Sensitivitätskoeffizienten  $S$  vorgestellt werden.

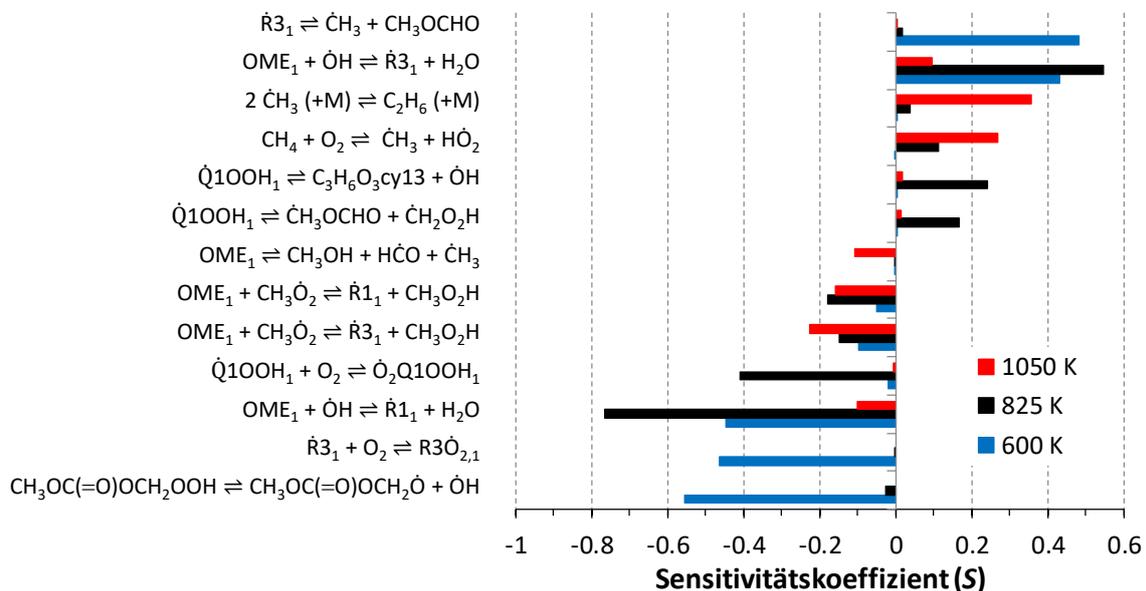


Abbildung 5.3: Sensitivitätsanalysen zur Zündverzugszeit von OME<sub>1</sub> für verschiedene Temperaturen:  $T = 600$  K (blau), 825 K (schwarz) und 1050 K (rot) unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft bei 20 bar.

Methyl-Radikale spielen in Bezug auf die Reaktivität von OME<sub>1</sub> eine wichtige Rolle, da sie nahezu über den gesamten Temperaturbereich in allen Hauptverbrauchsweegen gebildet werden. Allerdings haben sie kaum Einfluss auf den direkten Verbrauch von OME<sub>1</sub>, bspw. durch eine Wasserstoffabstraktionsreaktion. Dagegen ist die H-Atom-Abstraktion durch Hydroxyl-Radikale in Bezug auf die Zündverzugszeit sehr sensitiv. Die Bildung der primären OME<sub>1</sub>-Kraftstoffradikale führt schließlich zu Niedertemperaturkettenverzweigungen, sodass die Wasserstoffabstraktion durch  $\dot{O}H$ -Radikale einen hohen negativen Sensitivitätskoeffizienten ausweist und folglich die Reaktivität fördert. Im Gegensatz dazu weist die H-Atom-Abstraktion an der sekundären Stelle einen positiven Sensitivitätskoeffizienten auf, was zur Hemmung der Reaktivität führt. Nur bei

der niedrigsten untersuchten Temperatur wird das  $\dot{R}3_1$ -Radikal auch in nennenswerten Mengen durch die Addition von  $O_2$  verbraucht und durchläuft den Prozess der Kettenverzweigung, der zur möglichen Bildung von zwei  $\dot{O}H$ -Radikalen führt. Daher zeigt die Sensitivitätsanalyse bei 600 K den stärksten reaktivitätsfördernden Effekt für die Zersetzungsreaktion des Ketohydroperoxids ( $CH_3OC(=O)OCH_2OOH$ ) im  $\dot{R}3_1$ -Verbrauchsweg auf. Mit steigender Temperatur werden die  $\dot{R}3_1$ -Kraftstoffradikale jedoch überwiegend durch die  $\beta$ -Spaltungsreaktion verbraucht und zerfallen zu Methylformiat und Methylradikalen. Die gebildeten Methylradikale können sich anschließend an molekularen Sauerstoff anlagern und folglich Methylperoxylradikale ( $CH_3\dot{O}_2$ ) bilden. Diese wiederum fördern durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen die Reaktivität von  $OME_1$  im mittleren Temperaturbereich stark. In diesem Fall gibt es aber kaum einen Unterschied in der Sensitivität zwischen der primären und der sekundären Seite, da die reaktivitätsfördernde Wirkung aus der anschließenden Zersetzung des Methylhydroperoxids in ein Methoxy- und ein Hydroxylradikal resultiert. Des Weiteren spielt bei 825 K die Konkurrenz zwischen Kettenfortpflanzungs- und Kettenverzweigungsreaktion des  $\dot{Q}1OOH_1$ -Radikals eine wichtige Rolle bei der Steuerung der Reaktivität. Die zweite Addition an  $O_2$  und die anschließenden Kettenverzweigungswege konkurrieren mit der Bildung des zyklischen Ethers Methoxy-1,3-Dioxetan ( $C_3H_6O_3$ cy13, (R3.7a)) sowie der Dissoziation des  $\dot{Q}1OOH_1$ -Radikals (R3.8b), die jeweils zur Hemmung der Reaktivität führen. Mit steigender Temperatur verliert dieser Konkurrenzkampf aber an Bedeutung und die  $C_0$ - $C_1$ -Chemie gewinnt dagegen an Bedeutung und weist den höchsten Sensitivitätskoeffizienten in Bezug auf die Zündverzugszeit auf. Neben der Zersetzung von Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ), die im Allgemeinen bei hohen Temperaturen eine wichtige Reaktion für Kohlenwasserstoff-Kraftstoffe ist, sind hier  $C_1$ -Reaktionen aufgrund der hohen Konzentrationen von Methylradikalen wichtig. Bei kraftstoffspezifischen Reaktionen ist die Zündverzugszeit sehr sensitiv gegenüber der unimolekularen Zersetzung von  $OME_1$  unter Bildung von Methanol sowie Methyl- und Formylradikalen, da sie aufgrund der Bildung reaktiver Radikale als kraftstoffspezifische Initiierungsreaktion wirkt.

### 5.1.1.2 Einfluss der Zugabe von $OME_1$ auf die Verbrennungskinetik von *n*-Heptan

In den motorischen Untersuchungen von Omari et al. [11] wurde für den Zielkonflikt zwischen Rußreduktion und Verschlechterung der Kraftstoffeigenschaften ein Kraftstoffverhältnis mit 35% (liq. vol.)  $OME_1$  in Diesel als optimales Mischungsverhältnis ermittelt. Für ein besseres Verständnis des Einflusses von oxygenerierten Additiven auf die Zündung und Verbrennung von konventionellem Kraftstoff wurden, basierend auf den Ergebnissen von Omari et al. [11], experimentelle und theoretische Grundlagenuntersuchungen zum Zündverhalten von  $OME_1$  als Additiv durchgeführt. Allerdings wurde zur Untersuchung

der Reaktionskinetik *n*-Heptan statt Diesel verwendet, da *n*-Heptan aufgrund seiner ähnlichen Cetanzahl (DCN = 53.8 [145]) und seiner ähnlichen Zündcharakteristik einen einfachen Einkomponenten-Modellkraftstoff für Diesel darstellt.

Alle Messungen wurden in denselben Anlagen untersucht, wobei die gemessenen Stoßrohr-Zündverzugszeiten von *n*-Heptan in der Arbeit von Zhang et al. [44] veröffentlicht wurden. Der experimentelle Datensatz von OME<sub>1</sub> stammt aus meiner Veröffentlichung [51], alle anderen behandelten Kraftstoffmischungen wurden im Rahmen dieser Arbeiten durchgeführt. Die neuen Zündverzugszeitmessungen für verschiedene Mischungsverhältnissen von 20% bis 80% flüssigem Volumenanteil OME<sub>1</sub> in *n*-Heptan wurden in ST und RCM bei einem Druck von 20 bar, in einem Temperaturbereich von  $T = 612\text{--}1199$  K, unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft durchgeführt. Eine Übersicht über alle untersuchten Kraftstoffmischungen, Versuchsbedingungen sowie die Versuchsanlagen, die bei den Untersuchungen berücksichtigt wurden, ist in Tabelle 5.2 aufgeführt. Einige dieser Datensätze werden jedoch nur im Anhang vorgestellt (s. Bilder A.7–A.9).

Tabelle 5.2: Übersicht der untersuchten OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Kraftstoffgemische, die Versuchsbedingungen und die verwendeten Anlagen.

	Blend20	Blend35	Blend50	Blend80	<i>n</i> -Heptan
$p$ / bar	20	20	20	20	20
$T$ / K	626–1185	623–1186	620–1177	612–1199	630–1235
$\phi$ / -	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Inertgas/O <sub>2</sub>	3.762	3.762	3.762	3.762	3.762
Inertgas	N <sub>2</sub>				
Anlage	ST/RCM	ST/RCM	ST/RCM	ST/RCM	ST [44]/RCM

Bild 5.4 zeigt einen Überblick der experimentellen Zündverzugszeiten von beiden Reinstoffen OME<sub>1</sub> und *n*-Heptan, sowie der Kraftstoffmischung Blend35 bei 20 bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft. Die Messungen werden durch die entsprechenden Simulationen ergänzt. Es ist zu beachten, dass das volumetrische Mischungsverhältnis der vorgemischten Kraftstoffmischung in der flüssigen Phase sich von dem molaren Mischungsverhältnis des im Mischungskessel hergestellten gasförmigen Kraftstoff/Luft-Gemisches unterscheidet. Infolgedessen ist Blend35 (flüssiges Kraftstoffgemisch aus 35 Vol.-% OME<sub>1</sub> und 65 Vol.-% *n*-Heptan) ein annähernd äquimolares Gemisch in Bezug auf die Kraftstoffe in der Gasphase. Sowohl *n*-Heptan als auch die Kraftstoffmischung zeigen einen zweistufigen Zündprozess. Die erste Zündstufe ist mit Kreuzsymbolen angegeben, sofern diese eindeutig nachweisbar war. Das mehrstufige Zündereignis wird in dieser Arbeit definiert als die Zeit zwischen dem Ende der Kompression und dem aus den Druckprofilen

ermittelten maximalen Druckanstiegen. Zur Simulation der Zündverzugszeiten wurde der neu entwickelte OME<sub>1</sub>-Mechanismus in den vollständigen NUIG1.1-Mechanismus [33] implementiert<sup>2</sup>. Der implementierte *n*-Heptan-Mechanismus basiert dabei größtenteils auf der Arbeit von Zhang et al. [44]. Das Modell wurde anhand der experimentellen Daten für jede einzelne Kraftstoffkomponente erneut validiert, um eine gute Modellperformance der Zündverzugszeiten für beide Reinstoffe *n*-Heptan und OME<sub>1</sub> sicherzustellen. Der *n*-Heptan-Mechanismus im vollständigem NUIG1.1-Mechanismus [33] kann die neuen RCM-Zündverzugszeitmessungen für *n*-Heptan zufriedenstellend vorhersagen. Im Vergleich zum originalem *n*-Heptan-Mechanismus von Zhang et al. [44], der im Aramco-Mech2.0 [46] implementiert ist, ist dieser im Niedertemperaturbereich durchschnittlich um etwa 30% schneller. Dennoch ist das aktuelle Modell in der Lage, die Auswirkungen der OME<sub>1</sub>-Beimischung auf die Reaktivität gut zu reproduzieren. Bei der Betrachtung aller 64 Versuche mit verschiedenen OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Kraftstoffgemische können mit dem neu entwickelten Reaktionsmechanismus über 93% der experimentellen Daten innerhalb ihrer Unsicherheiten vorhergesagt werden.

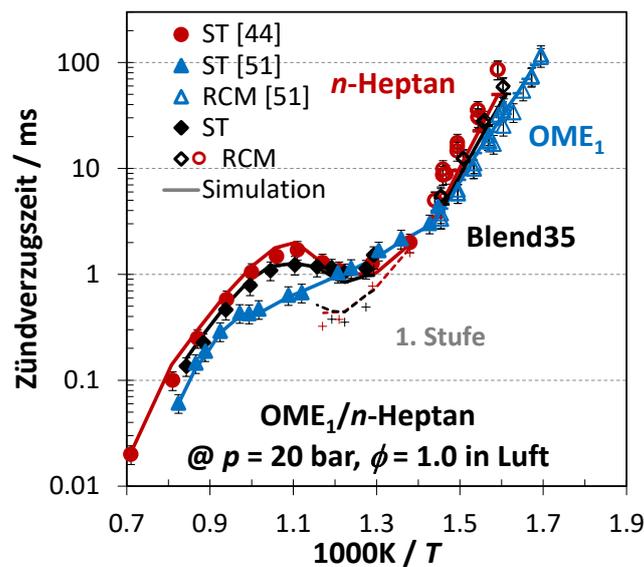


Abbildung 5.4: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Kraftstoffmischung: 35/65 (Blend35). Experimente aus dieser Arbeit und den Arbeiten von [44, 51] (volle Symbole: ST-Hauptzündung, offene Symbole: RCM-Hauptzündung, Kreuz-Symbole: erste Stufe-Zündung), Simulationsergebnisse mit dem OME<sub>1</sub>-Modell aus dieser Arbeit, einschließlich unter Berücksichtigung der Anlageneffekte (durchgezogene Linien: Hauptzündung, gestrichelte Linien: erste Stufe-Zündung).

Bild 5.5 zeigt die Vorhersagen der Zündverzugszeit als Funktion des OME<sub>1</sub>-Anteils bei einem Druck von 20 bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft und Tempe-

<sup>2</sup>Einschließlich die unter Kapitel 4.2 genannten Modifikationen im Basismechanismus.

raturen zwischen 600 K und 1050 K, wobei ein Reaktor mit konstantem Volumen angenommen wurde. Die vier ausgewählten Temperaturen repräsentieren jeweils den Nieder- und Hochtemperaturbereich sowie zwei Temperaturen im NTC-Bereich. Mit Ausnahme des Minimums des NTC-Bereichs von *n*-Heptan bei etwa 775 K zeigt der Vergleich, dass die Zündverzugszeiten der verschiedenen OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Kraftstoffmischungen im Allgemeinen mit zunehmendem OME<sub>1</sub>-Anteil im Gemisch nahezu linear abnehmen. Dieses Verhalten auf die Selbstzündfähigkeit von *n*-Heptan durch die Zugabe von OME<sub>1</sub> wurde bereits in der Arbeit von Hu et al. [39] festgestellt. Zudem stellten die Autoren in ihrer Arbeit fest, dass das beobachtete lineare Verhalten unabhängig von Druck und Kraftstoff/Luft-Verhältnis ist. Demzufolge kann die Beimischung von OME<sub>1</sub> den Selbstzündprozess von *n*-Heptan fördern. Das neu entwickelte Modell wurde auch anhand der hochverdünnten ST-Zündverzugszeiten in der von Hu et al. [39] veröffentlichten Arbeit validiert. Der Vergleich dieser Experimente ist im Anhang dargestellt (s. Bild A.10) und in diesem Fall können mehr als 76% der experimentellen Daten vom Reaktionsmechanismus wiedergegeben werden.

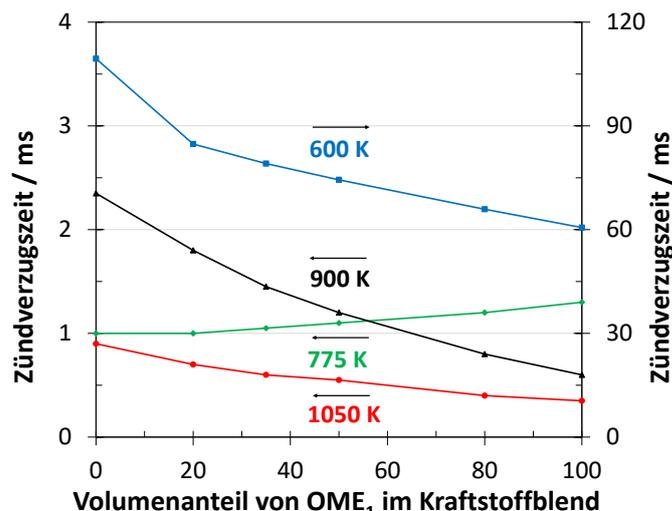


Abbildung 5.5: Zündverzugszeiten in Abhängigkeit von der OME<sub>1</sub>-Beimischung bei 20 bar und verschiedenen Temperaturen ( $T = 600$  K, 775 K, 900 K und 1050 K) unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft, unter Annahme eines konstanten Volumenreaktors.

Um weitere Einblicke in die Kinetik der Oxidation der untersuchten Kraftstoffe und Kraftstoffgemische zu gewinnen, wurde eine Analyse der kleinen freien Radikale ( $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$  und  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ) durchgeführt, da diese eine entscheidende Rolle beim Oxidationsprozess von Kohlenwasserstoffmolekülen spielen. Das Ergebnis dieser Analyse der entsprechenden Reinkraftstoffe sowie der Kraftstoffmischung Blend35 ist in Bild 5.6 dargestellt, wobei die Stoffmengenanteile der freien Radikale jeweils aufaddiert wurden. Der Zeitpunkt der Zündung kann identifiziert werden durch den steilsten Anstieg der Radikalkonzentration. Die Radikalanalyse wurde bei 20 bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft

für vier relevante Temperaturen unter Verwendung eines homogenen Reaktormodells mit konstantem Volumen durchgeführt.

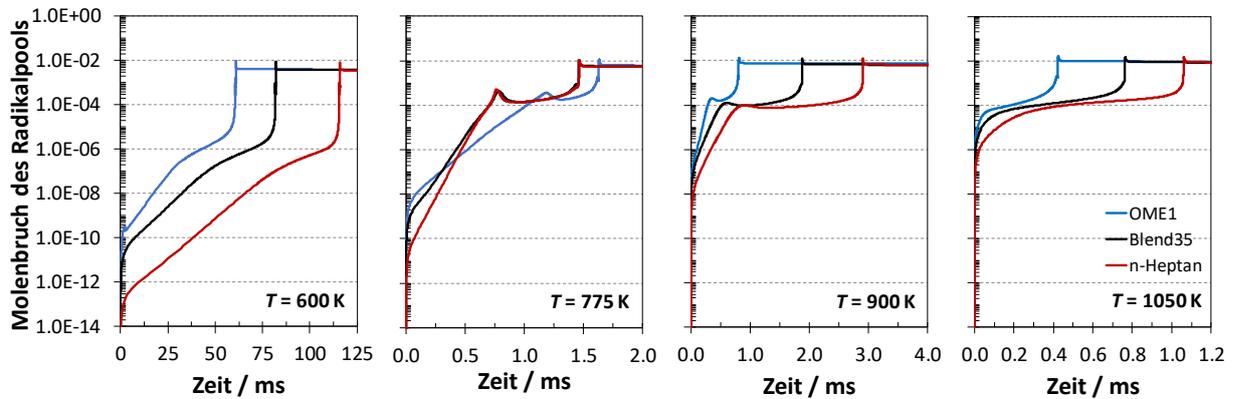


Abbildung 5.6: Molenbruchprofile des Radikalpools mit  $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$  und  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  für verschiedene  $\text{OME}_1$ -Mischungsverhältnisse und Temperaturen ( $T = 600 \text{ K}$ ,  $775 \text{ K}$ ,  $900 \text{ K}$  und  $1050 \text{ K}$ ) bei 20 bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft.

Ähnlich zu den Ergebnissen in Bild 5.5, kann man hier erkennen, dass die Konzentration des gemeinsamen Radikalpools mit zunehmendem  $\text{OME}_1$ -Mischungsverhältnis und steigender Temperatur schneller ansteigt. Dementsprechend beschleunigt die Zugabe von  $\text{OME}_1$  die Akkumulation der Radikalpool-Konzentrationen, was zu einer Verkürzung der Zündverzugszeit führt (chemisch-kinetischer Effekt). Ausnahme sind die Konzentrationsverläufe bei einer Temperatur von  $775 \text{ K}$ , bei dem der Molenbruch des Radikalpools mit reinem  $\text{OME}_1$  im Vergleich zum Blend35 und  $n$ -Heptan langsamer ansteigt. Darüber hinaus zeigen die Simulationsergebnisse von  $\text{OME}_1$  als Reinkraftstoff bei Temperaturen von  $775 \text{ K}$  und  $900 \text{ K}$  einen nicht monotonen Verlauf bei der Anhäufung kleiner Radikale im Radikalpool. Dieses Verhalten ist im Allgemeinen nur bei NTC-Kraftstoffen wie bspw.  $n$ -Heptan zu beobachten. Bei der Zündverzugszeitstudie wurde zwar gezeigt, dass  $\text{OME}_1$  mit abnehmender Temperatur einen monotonen Anstieg der Zündverzugszeit aufweist und somit kein ausgeprägtes NTC-Verhalten besitzt. Dennoch kann durch die Steigungsänderung der Reaktivität in Abhängigkeit von der Temperatur dieses Phänomen beim Zündverhalten von  $\text{OME}_1$  beobachtet werden (s. Bild 5.1) und wird später durch JSR-Speziesmessungen von  $\text{OME}_x$  in Kapitel 5.1.4 noch im Detail diskutiert.

Im Folgenden soll die Ursache der höheren Reaktivität von  $n$ -Heptan bei  $775 \text{ K}$  in der Zündverzugszeitstudie durch Speziesmessungen weiter erörtert werden. Speziesmessungen während der Oxidation oder Pyrolyse von Brennstoffen sind äußerst wertvolle Validierungsziele, da die Messungen der Hauptspezies und wichtiger Zwischenspezies detaillierte Informationen über Reaktionswege hervorheben, die durch die Messung globaler Verbrennungsparameter wie Zündverzugszeiten oder laminare Brenngeschwindigkeiten nicht beobachtet werden können. In diesem Zusammenhang untersuchte Gao et al. [43] in einem

JSR das Oxidationsverhalten für verschiedene OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Mischungsverhältnisse und Kraftstoff/Luft-Verhältnisse über einen Temperaturbereich von 500 K bis 1100 K unter hochverdünnten Bedingungen (Inertgas: Argon) bei Atmosphärendruck und einer Verweilzeit von 2.0 s. Bild 5.7 zeigt den Vergleich der experimentellen Messungen [43] für die beiden Reinstoffe OME<sub>1</sub> (blaue Symbole) und *n*-Heptan (dunkel-rote Symbole) sowie der äquimolaren Kraftstoffmischung aus beiden Reinstoffen (kurz D50, schwarze Symbole) unter stöchiometrischen Bedingungen. Ergänzt werden die Messungen mit der Vorhersage, des in dieser Arbeit entwickelten OME<sub>1</sub>-Modells, die mit dem Reaktormodul *perfectly stirred reactor* in Cantera [84] durchgeführt wurden.

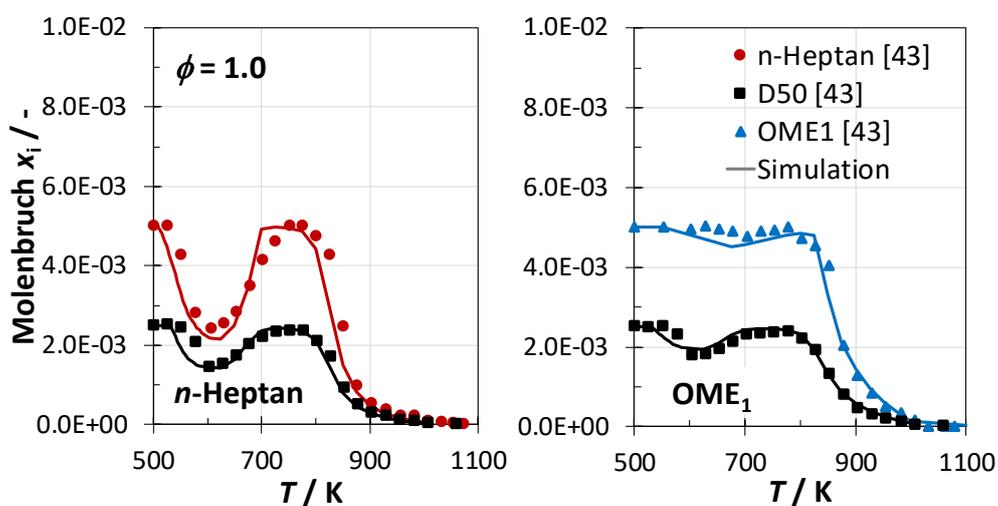


Abbildung 5.7: Molenbruchprofile der Kraftstoffe als Funktion der Temperatur bei der Oxidation von OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Kraftstoffgemisch (D50). Vergleich der experimentellen Daten aus der Arbeit von Gao et al. [43] (Symbole) und der Vorhersage des neu entwickelten Modells (Linien) im JSR bei Atmosphärendruck unter stöchiometrischen und stark verdünnten Bedingungen mit Argon und 2.0 s Verweilzeit.

Der *n*-Heptan-Anteil in der Kraftstoffmischung D50 zeigt das typische zweistufige Oxidationsverhalten, das dem Molenbruchprofil für reines *n*-Heptan ähnelt. Im Gegensatz dazu kann ein solch ausgeprägtes NTC-Verhalten bei OME<sub>1</sub> als Reinkraftstoff nicht beobachtet werden, wohingegen das Molenbruchprofil von OME<sub>1</sub> in der Kraftstoffmischung D50 ein ähnliches NTC-Verhalten aufweist. Die Ursache hierfür ist, dass der Verbrauch von *n*-Heptan im Vergleich zu OME<sub>1</sub> bei niedrigeren Temperaturen beginnt und somit aufgrund der Niedertemperaturkinetik sowohl zur Bildung reaktiver ÖH-Radikale als auch zur Erhöhung der Reaktivität führt. Die Anhäufung dieser kleinen freien Radikale aufgrund des NTC-Verhaltens von *n*-Heptan sind Reaktionsauslöser im Oxidationspfad von OME<sub>1</sub>, was zu einem alternativen Weg für den OME<sub>1</sub>-Verbrauch führt, wie in der Studie von Gao et al. [43] diskutiert wurde. Das ist auch der Grund, warum *n*-Heptan als Reinkraftstoff in der Zündverzugszeitstudie dieser Arbeit nur bei einer Temperatur von etwa 775 K eine

höhere Reaktivität aufweist als reines OME<sub>1</sub>. Da im Minimum des NTC-Bereichs die Anhäufung der ÖH-Radikale durch den Niedertemperaturkettenverzweigungsmechanismus von *n*-Heptan beschleunigt wird, steigt in diesem Fall die Reaktivität des Kraftstoffgemischs mit zunehmendem *n*-Heptan-Anteil. Darüber hinaus untersuchte Gao et al. [43] die Bildung von verbrennungsrelevanten Spezies, die während der Oxidation von verschiedenen OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Mischungsverhältnissen und Kraftstoff/Luft-Verhältnissen entstehen. Ein Vergleich der Ergebnisse findet sich im Anhang (s. Bilder A.32–A.34).

Insgesamt erfasst das entwickelte Modell die Konzentrationen der gemessenen Spezies gut. Zusätzlich dazu wurde der Einfluss von Kreuzreaktionen unter den verschiedenen Bedingungen (Einfluss von Druck, Temperatur, Kraftstoff/Luft-Verhältnisses und Verdünnung) untersucht. Kreuzreaktionen beschreiben die chemisch-kinetische Wechselwirkung zwischen einzelnen Kraftstoffkomponenten in einem Mehrkomponentenkraftstoffgemisch. Hierzu wurden entsprechende Reaktionstypen anhand relevanter Reaktionsklassen (RK: 2, 11, 14a und 16) formuliert. Allerdings zeigte die Untersuchung möglicher Kreuzreaktionen, dass diese einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Zündverzugszeit und den Kraftstoffumsatz von OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Kraftstoffmischungen haben. Demzufolge findet die Wechselwirkung ausschließlich über den gemeinsamen Radikalpool statt.

### 5.1.1.3 Oxidationskinetik von Dimethylcarbonat (DMC)

Neben der Untersuchung eines OME<sub>1</sub>/Dieselsurrogat-Gemisches soll abschließend in der Arbeit zu OME<sub>1</sub> auch das Oxidationsverhalten von Dimethylcarbonat in diesem Unterkapitel diskutiert werden. Dies ist insofern von besonderem Interesse, da DMC als stabiles Intermediat in der Niedertemperaturkinetik von OME<sub>1</sub> auftritt und zudem eine ähnlichen Molekülstruktur wie OME<sub>1</sub> besitzt. Daher werden auch dieselben Vorteile im Emissionsverhalten erwartet, obwohl die zentrale CH<sub>2</sub>O-Gruppe in der Strukturformel von DMC durch eine Carbonylgruppe ersetzt wird. In diesem Zusammenhang wurde für eine nachhaltige Mobilität durch synthetische Kraftstoffe DMC aufgrund seiner hohen Klopfestigkeit als Additiv für konventionellen Benzinkraftstoff untersucht [146]. Die Bindungsdissoziationsenergien von DMC sind in Bild 5.8 dargestellt und es ist zu erkennen, dass ähnlich wie bei OME<sub>1</sub>, die BDE der primären C–O-Stelle niedriger ist als die der sekundären O–C–O-Stelle (vgl. Bild 4.1). Die Messungen der Zündverzugszeiten wurden bei 30 bar und 40 bar in der RCM unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft durchgeführt. Zur Untersuchung der Zündcharakteristik im Niedertemperaturbereich von DMC wurde der Isentropenexponent des Gemisches modifiziert, indem der Stickstoff durch Argon ersetzt wurde. Die ST-Messungen wurden bei 20 bar realisiert und durch die experimentelle Zündverzugszeitstudie von Alexandrino et al. [56] ergänzt. In der Arbeit von Alexandrino et al. [56] wurde das Oxidationsverhalten von DMC im Nieder- und Hochtem-

peraturbereich bei verschiedenen Drücken und Kraftstoff/Luft-Verhältnissen untersucht. Eine Übersicht über die entsprechenden experimentellen Bedingungen einschließlich der Mischungszusammensetzung in den verwendeten Anlagen ist in Tabelle 5.3 gezeigt.

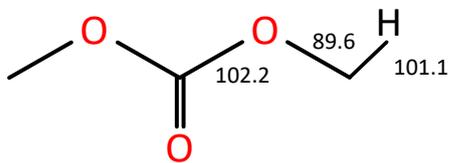


Abbildung 5.8: Bindungsdissoziationsenergien (BDE, Einheit: kmol/cal) bei 298 K von DMC aus Glaude et al. [37].

Tabelle 5.3: Übersicht der untersuchten Versuchsbedingungen für den DMC-Kraftstoff und die verwendeten Anlagen.

DMC		
$p$ / bar	20, 40	30, 40
$T$ / K	960–1396	811–895
$\phi$ / -	0.5, 1.0, 2.0	1.0
Inertgas/O <sub>2</sub>	3.762	3.762
Inertgas	N <sub>2</sub>	Ar
Anlage	ST, ST [56]	RCM

Im Bild 5.9 ist der Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Zündverzugszeiten dargestellt. Die Simulationen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten, insbesondere die RCM-Datensätze im Niedertemperaturbereich. Allerdings unterschätzt die Vorhersage leicht die ST-Messungen von Alexandrino et al. [56]. DMC zeigt im Hoch- und Niedertemperaturbereich eine nahezu konstante globale Aktivierungsenergie, was im Arrhenius-Diagramm zu einem linearen Verlauf der Zündcharakteristik führt und weist im Vergleich zu OME<sub>1</sub> eine deutlich geringere Reaktivität auf (s. Bild 5.30).

Die Hauptreaktionswege bei der Oxidation von DMC bei einem Druck von 40 bar und Temperaturen von 825 K und 1100 K unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft sind in Bild 5.10 dargestellt. Des Weiteren wurde für eine umfassende Untersuchung des Zündverhaltens die Niedertemperaturkinetik des DMC-Modells vom ITV der RWTH Aachen University [143] implementiert. Ähnlich zu OME<sub>1</sub> wird DMC hauptsächlich mittels H-Atom-Abstraktion durch ÖH-Radikale verbraucht, was zur Bildung des einzig möglichen Kraftstoffradikals: CH<sub>3</sub>OC(=O)ÖCH<sub>2</sub> führt. Im Gegensatz zum primären Radikal von OME<sub>1</sub>, wo die  $\beta$ -Spaltungsreaktion mit der Addition von molekularem Sauerstoff konkurriert, zeigt sich für das DMC-Radikal mit der Radikalstelle an der endständigen C–O-Stelle, dass die Niedertemperaturchemie unter den betrachteten Bedingungen eine untergeordnete Rolle spielt, da nach der Wasserstoffabstraktionsreaktion das DMC-Radikal durch eine dominierende  $\beta$ -Spaltungsreaktion über den gesamten untersuchten Temperaturbereich verbraucht wird, was zu den Produkten CH<sub>2</sub>O und CH<sub>3</sub>ÖC=O führt. Das gebildete MF-Radikal zerfällt ebenfalls wieder über eine  $\beta$ -Spaltungsreaktion und es werden Kohlenstoffdioxid und ein Methyl-Radikal gebildet.

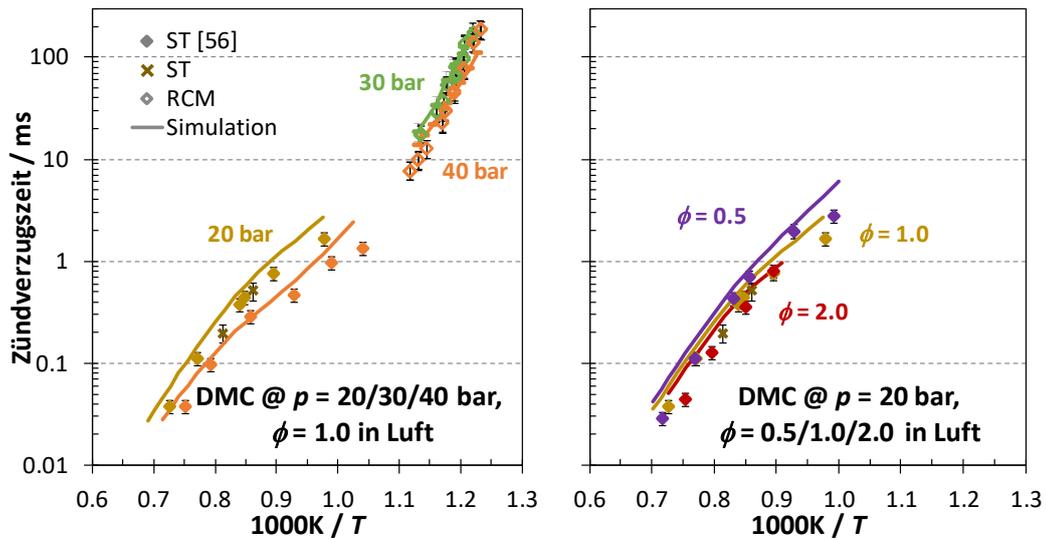


Abbildung 5.9: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von DMC in Luft (volle Symbole: ST [56], offene: RCM) und den Simulationsergebnissen einschließlich unter Berücksichtigung der Anlageneffekte. Links: Druckvariation von 20 bis 40 bar unter stöchiometrischen Bedingungen. Rechts:  $\phi$ -Variation von 0.5 bis 2.0 bei 20 bar.

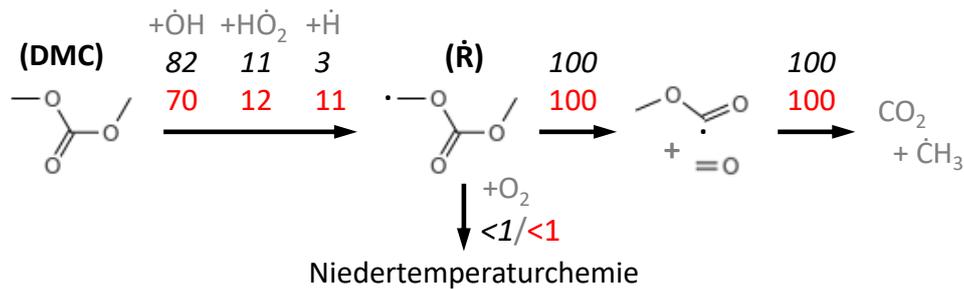


Abbildung 5.10: Der vom Modell vorhergesagte Oxidationsmechanismus von DMC für Temperaturen von  $T = 825$  K (schwarz) und  $T = 1100$  K (rot) bei  $p = 40$  bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft. Die Analysen des Reaktionspfads wurden durchgeführt, wenn 20% der ursprünglichen Kraftstoffkonzentration verbraucht wurden.

Demzufolge ist DMC aufgrund seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften, mit einer ROZ von 109 [147], ein vielversprechende Kraftstoffkandidat zur Erhöhung der Klopfestigkeit im Ottomotor. Zur weiteren Validierung wurden Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit von Wang et al. [53] zum Vergleich der Vorhersagen des neu entwickelten kinetischen Modells herangezogen. Die experimentelle Untersuchung wurden in einer zylindrischen Brennkammer (CCV) bei einem Druck von 1 bar und verschiedenen Anfangstemperaturen zwischen 363 K und 423 K sowie bei Kraftstoff/Luft-Verhältnisse von 0.7 bis 1.8 in Luft durchgeführt. Ein Vergleich der Validierungen findet sich im Anhang (s. Bild A.15).

### 5.1.2 Untersuchung des Zündverhaltens von OME<sub>2</sub>

Bild 5.11 zeigt die ST-Messungen aus meiner vorherigen veröffentlichten Arbeit [59]. Die Kompressionsdrücke variieren von 10 bar bis 20 bar unter mageren, stöchiometrischen und fetten Bedingungen. Zur Erfassung der Niedertemperaturkinetik von OME<sub>2</sub> wurden neue Messungen in der RCM bei 10 bar und 20 bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft durchgeführt (s. Bild 5.11). Ergänzt werden die experimentellen Zündverzugszeiten durch die Simulationen unter Berücksichtigung der Anlageneffekte, die mit dem in dieser Arbeit neu entwickeltem Modell durchgeführt wurden.

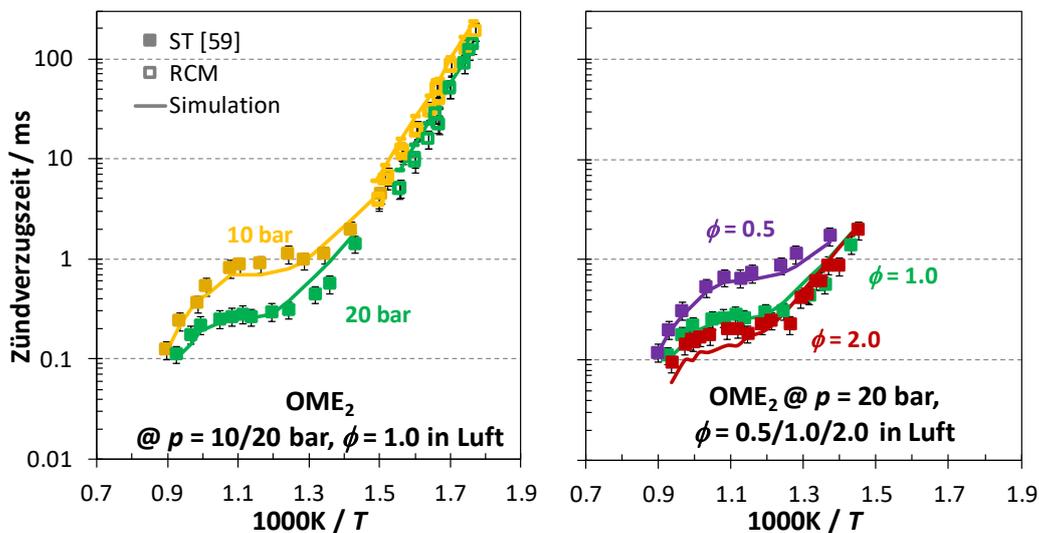


Abbildung 5.11: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von OME<sub>2</sub> in Luft (volle Symbole: ST [59], offene: RCM) und den Simulationsergebnissen einschließlich unter Berücksichtigung der Anlageneffekte. Links: Druckvariation von 10 bis 20 bar unter stöchiometrischen Bedingungen. Rechts:  $\phi$ -Variation von 0.5 bis 2.0 bei 20 bar.

Die Vorhersage zeigt nahezu im ganzen untersuchten Temperaturbereich eine gute Übereinstimmung mit den Zündverzugszeitmessungen und kann die Auswirkungen des Drucks und des Kraftstoff/Luft-Verhältnisses erfassen. Lediglich bei einem Druck von 20 bar für stöchiometrischen Bedingungen um den Temperaturbereich von  $T \approx 700$  K wird die Reaktivität durch die Modellperformance geringfügig unterschätzt, sowie bei brennstoffreichen Bedingungen im Hochtemperaturbereich ( $T > 900$  K) leicht überschätzt. Demnach kann das neu entwickelte Modell nahezu 70% der experimentellen Daten mit einer Unsicherheit von  $\pm 20\%$  wiedergeben.

Ähnlich zu OME<sub>1</sub> kann auch bei OME<sub>2</sub> im Hoch- und Niedertemperaturbereich Arrhenius-ähnliches Zündverhalten beobachtet werden. Allerdings ist die Steigung der Selbstzündungskurve von OME<sub>2</sub> im mittlerem Temperaturbereich deutlich geringer und die Reaktivität ist nahezu insensitiv gegenüber der Temperatur, d. h. es lassen sich unter den

betrachteten Konditionen kaum Änderungen der Zündverzugszeit beobachten. Im folgenden Abschnitt werden die relevanten Reaktionswege und die entscheidenden Reaktionen diskutiert, um die dahinterliegende Chemie zu verstehen, die das Selbstzündverhalten von  $\text{OME}_2$  steuert.

### 5.1.2.1 Reaktionspfad- und Sensitivitätsanalyse

Bild 5.12 zeigt die Reaktionspfadanalyse und in Bild 5.13 ist die Sensitivitätsanalyse von  $\text{OME}_2$  dargestellt, die bei denselben Konditionen und Annahmen durchgeführt wurden wie zuvor bei  $\text{OME}_1$ . Das Ergebnis der Reaktionspfadanalyse zeigt, dass unimolekulare Zersetzungsreaktionen bei den untersuchten Bedingungen in Bezug auf den Kraftstoffumsatz keinen Einfluss nehmen. Daher wird  $\text{OME}_2$  hauptsächlich durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen über den gesamten Temperaturbereich verbraucht und bildet die zwei möglichen Kraftstoffradikale  $\dot{\text{R}}1_2$  ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ) und  $\dot{\text{R}}3_2$  ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_3$ ). In Abhängigkeit der Temperatur wird  $\text{OME}_2$  mittels H-Atom-Abstraktion durch die Radikale  $\dot{\text{O}}\text{H}$  und  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  verbraucht. Das primäre Kraftstoffradikal wird weitestgehend durch die Wasserstoffabstraktion mit  $\dot{\text{O}}\text{H}$  gebildet und bei der niedrigsten Temperatur (600 K) fast vollständig durch die Additionsreaktion mit molekularem Sauerstoff verbraucht. Anschließend können die gebildeten Peroxyl-Radikale (kurz  $\text{R}1\dot{\text{O}}_{2,2}$ ) die typische Niedertemperaturkinetik einleiten (s. Bild 5.12b). Der Hauptverbrauchsweg des  $\text{R}1\dot{\text{O}}_{2,2}$ -Radikals erfolgt durch eine Isomerisierungsreaktion über einen ringförmigen Übergangszustand mit sechs Atomen und einer internen Wasserstoffumlagerung von der sekundären Stelle, was zum Hydroperoxid-Radikal  $\dot{\text{Q}}1\text{OOH}3_2$  ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{OOH}$ ) führt. Das  $\dot{\text{Q}}1\text{OOH}3_2$ -Radikal wird durch die  $\beta$ -Spaltungsreaktionen, die Bildung von zyklischem Ether und die zweite Sauerstoffaddition verbraucht.

Des Weiteren geht aus der Reaktionspfadanalyse hervor, dass mit steigenden Temperaturen der Einfluss der ersten und zweiten Sauerstoffaddition drastisch abnimmt und die konkurrierenden  $\beta$ -Spaltungen weiter an Bedeutung zunehmen. Trotzdem geht aus der Sensitivitätsanalyse hervor (s. Bild 5.13), dass bei einer Temperatur von 825 K die H-Atom-Abstraktion durch  $\dot{\text{O}}\text{H}$  den höchsten negativen Sensitivitätskoeffizienten zeigt und somit eine reaktivitätsfördernde Wirkung hat. Grund hierfür ist, dass zum einen durch die  $\beta$ -Spaltungsreaktion des Kraftstoffradikals  $\dot{\text{R}}1_2$  das primäre  $\text{OME}_1$ -Radikal ( $\dot{\text{R}}1_1$ ) gebildet wird, dass bei dieser Temperatur noch typische Niedertemperaturchemie einleiten kann (s. Bild 5.2). Des Weiteren wird das gebildete  $\dot{\text{Q}}1\text{OOH}3_2$ -Radikal über die favorisierte  $\beta$ -Spaltung verbraucht, wobei als Zerfallsprodukte ein hochreaktives DME-Radikal sowie ein Ketohydroperoxid ( $\text{HOOCH}_2\text{OCHO}$ ) entstehen, welches ein Intermediat in der Niedertemperaturoxidation von DME ist. Obwohl über nahezu alle  $\text{OME}_2$ -Reaktionswege DME-Radikale gebildet werden, weist  $\text{OME}_2$  im Gegensatz zu DME kein NTC-Verhalten

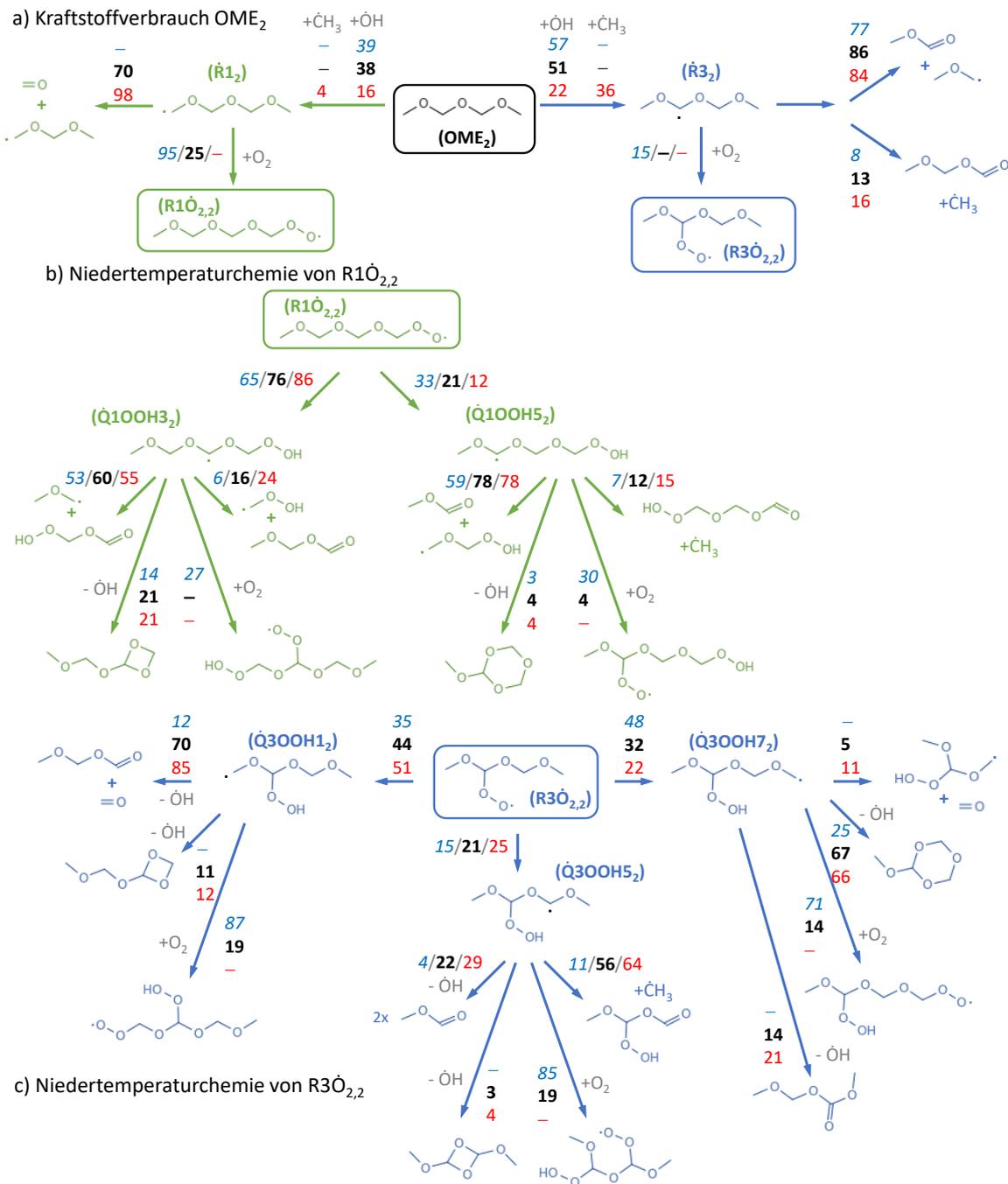


Abbildung 5.12: Der vom Modell vorhergesagte Oxidationsmechanismus von OME<sub>2</sub> für Temperaturen von  $T = 600$  K (blau),  $825$  K (schwarz) und  $1050$  K (rot) bei  $p = 20$  bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft. Die Analysen des Reaktionspfads wurden durchgeführt, wenn 20% der ursprünglichen Kraftstoffkonzentration verbraucht wurden.

auf (s. Bild 1.4, rechts). Das Zündverhalten von DME wird größtenteils durch das Radikal  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_2\text{OOH}$  gesteuert, das mit steigender Temperatur überwiegend durch eine  $\beta$ -Spaltungsreaktion verbraucht wird. Insgesamt ist dieser Prozess jedoch nur kettenerhaltend und führt somit zu einer Verringerung der Reaktivität führt [126]. Dies konkurriert

wiederum mit der  $\beta$ -Spaltungsreaktion des  $\dot{R}1_2$ -Radikals, die zur Bildung des primären OME<sub>1</sub>-Radikals führt und ist der Grund für das unkonventionelle Zündverhalten von OME<sub>2</sub> im mittleren Temperaturbereich.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis der Reaktionspfadanalyse ist, dass im Gegensatz zu OME<sub>1</sub> die sekundäre Radikalstelle von OME<sub>2</sub> die bevorzugte Abstraktionsseite ist, was auch den Ergebnissen aus den Oxidationsstudien für OME<sub>2</sub> von Ras et al. [73] und Wang et al. [77] entspricht. Diese Verschiebung des Hauptverbrauchswegs im Vergleich von OME<sub>1</sub> zu OME<sub>2</sub> wird auch in den Reaktionspfadanalysen zur Selbstzündung in der Arbeit von Shrestha et al. [148] beobachtet. Das sekundäre Kraftstoffradikal von OME<sub>2</sub> wird größtenteils über zwei mögliche  $\beta$ -Spaltungsreaktionen verbraucht, wobei die Dissoziation des  $\dot{R}3_2$ -Radikals, die zu den Produkten Methylformiat und einem DME-Radikal führt, über den gesamten Temperaturbereich der favorisierte Reaktionsweg ist. Aufgrund der Bildung des hochreaktiven DME-Radikals kann über diesen Kanal die Chemie bei niedrigen Temperaturen in Richtung Kettenverzweigung verstärkt werden. Dagegen zersetzt sich das sekundäre OME<sub>1</sub>-Radikal überwiegend in die Produkte Methylformiat und Methylradikal und der bevorzugte Reaktionsweg der Methylradikale ist durch Kettenfortpflanzung gekennzeichnet, was die Reaktivität im Allgemeinen hemmt. Insgesamt erklärt dies die höhere Reaktivität von OME<sub>2</sub> im Vergleich zu OME<sub>1</sub>. Ähnlich zur OME<sub>1</sub>-Oxidation ist aber, dass beim sekundären Kraftstoffradikal von OME<sub>2</sub> die erste Sauerstoffaddition nur bei der niedrigsten untersuchten Temperatur (600 K) mit den  $\beta$ -Spaltungsreaktionen konkurrieren kann. Das sekundäre Peroxyl-Radikal ( $R3\dot{O}_{2,2}$ ) kann hierbei über drei mögliche Isomerisierungsreaktionen verbraucht werden, wobei die zwei Isomerisierungsreaktionen über einen ringförmigen Übergangszustand mit sechs bzw. acht Atomen und der internen Wasserstoffumlagerung von der primären Stelle die favorisierenden Reaktionspfade sind (s. Bild 5.12c). Die gebildeten  $\dot{Q}3OOH_2$ -Radikale werden hauptsächlich durch die zweite Addition mit molekularem Sauerstoff verbraucht, sodass über niedertemperatur-spezifische Zerfallswege die Nettomenge an  $\dot{O}H$ -Radikalen erhöht wird. Daher weist auch die Sauerstoffadditionsreaktion am  $\dot{R}3_2$ -Radikal bei  $T = 600$  K den höchsten negativen  $S$ -Koeffizienten auf, da sie die Prozesse im Niedertemperaturregime einleitet und somit zu möglichen Kettenverzweigungsreaktionen führen könnte. Aus diesen Gründen kann auch die Sensitivitätsverschiebung der favorisierte  $\beta$ -Spaltungsreaktion erklärt werden. Während die Reaktion mit molekularem Sauerstoff an der sekundären Stelle von OME<sub>2</sub> mit steigender Temperatur an Bedeutung verliert, finden über das gebildete DME-Radikal niedertemperaturspezifische Reaktionen statt. Infolgedessen weist die Sauerstoffaddition an das Hydroperoxid-Radikal von DME bei  $T = 825$  K einen hohen negativen  $S$ -Koeffizienten auf, was eine reaktivitätsfördernde Wirkung hat.

Ähnlich zu den Ergebnissen der Reaktionspfadanalyse von OME<sub>1</sub> ist, dass in Bezug auf

die Zündverzugszeit bei hohen Temperaturen ( $T = 1050$  K) die H-Migration von  $\text{OME}_2$ , die in diesem Fall zur Bildung von Methoxymethanol sowie Methyl- und Formyl-Radikalen führt, eine kraftstoffspezifische Reaktion mit einem hohen negativen  $S$ -Koeffizienten ist. Des Weiteren gewinnt unter diesen Bedingungen die  $\text{C}_0$ – $\text{C}_1$ -Chemie an Bedeutung. Der Verbrauch von Methyl-Radikalen zeigt in Abhängigkeit vom Reaktionsweg sowohl positive als auch negative Sensitivitätskoeffizienten. Die Bildung des sekundären Kraftstoffradikals von  $\text{OME}_2$  durch H-Atom-Abstraktion mittels  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ -Radikale hat eine reaktivitätsfördernde Wirkung, wohingegen die Kettenabbruchreaktion mit Hydroperoxyl-Radikalen, die zu den Produkten Methan und molekularem Sauerstoff führt, die Reaktivität mindert. Im Gegensatz zu  $\text{OME}_1$ , liegt unter diesen Bedingungen im Gesamtsystem von  $\text{OME}_2$  hinreichend viel Energie vor, sodass die endotherme Zersetzungsreaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in zwei hochreaktive  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikale erfolgen kann und eine Steigerung der Reaktivität zur Folge hat.

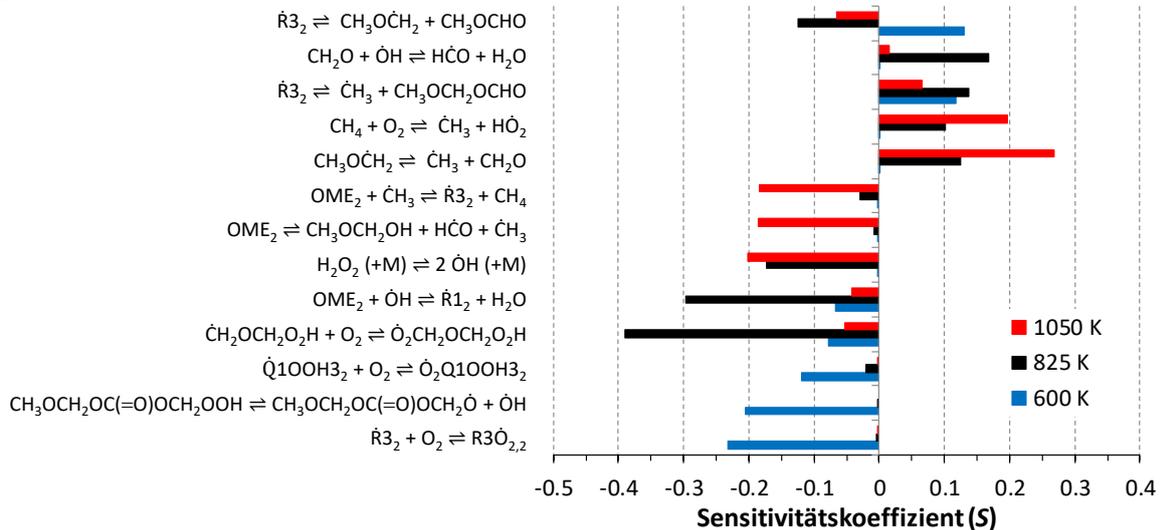


Abbildung 5.13: Sensitivitätsanalysen zur Zündverzugszeit von  $\text{OME}_2$  für verschiedene Temperaturen (600 K, 825 K und 1050 K) unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft bei 20 bar.

### 5.1.3 Untersuchung des Zündverhaltens von $\text{OME}_3$

Die Zündverzugszeitstudie von  $\text{OME}_3$  sind in den Bildern 5.14 und A.6 ( $p = 10$  bar und  $\phi = 2.0$ ) dargestellt. Die ST-Datensätze stammen ebenfalls aus meiner vorherigen veröffentlichten Arbeit [59]. Darüber hinaus wurden Zündverzugszeitmessungen für  $\text{OME}_3$  auf den Niedertemperaturbereich erweitert, die hierzu in der RCM durchgeführt wurden. Der neu entwickelte Reaktionsmechanismus ist in guter Übereinstimmung mit den Zündverzugszeitmessungen, die ein breites Spektrum an Bedingungen abdecken ( $p = 10$  bar und 20 bar,  $T = 565$ – $1090$  K,  $\phi = 0.5, 1.0$  und  $2.0$ ). Die größten Abweichungen zwischen Vorhersage und den experimentellen Ergebnissen sind bei niedrigen Temperaturen

der ST-Untersuchungen unter brennstoffarmen Bedingungen zu beobachtet. Dies führt dazu, dass mehr als 86% der Zündverzugszeitmessungen innerhalb der experimentellen Unsicherheit von  $\pm 20\%$  vom Reaktionsmechanismus vorhergesagt werden können. Die Zündcharakteristik von  $\text{OME}_3$  ähnelt dem von  $\text{OME}_2$ , jedoch bei einer höheren Gesamtreaktivität insbesondere im mittlerem Temperaturbereich (s. Bild 5.30). Zur weiteren Veranschaulichung des Oxidationsschemas von  $\text{OME}_3$  werden im Folgenden die Ergebnisse der Reaktionspfad- und Sensitivitätsanalysen diskutiert.

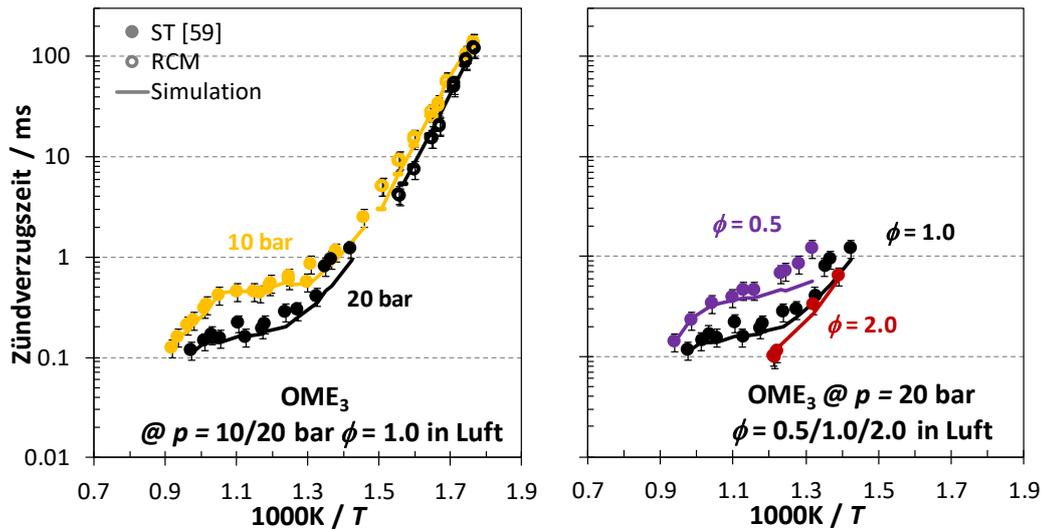


Abbildung 5.14: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von  $\text{OME}_3$  in Luft (volle Symbole: ST [59], offene: RCM) und den Simulationsergebnissen einschließlich unter Berücksichtigung der Anlageneffekte. Links: Druckvariation von 10 bis 20 bar unter stöchiometrischen Bedingungen. Rechts:  $\phi$ -Variation von 0.5 bis 2.0 bei 20 bar.

### 5.1.3.1 Reaktionspfad- und Sensitivitätsanalyse

Die Reaktionspfad- und Sensitivitätsanalysen von  $\text{OME}_3$  sind in den Bildern 5.15 und 5.16 dargestellt und wurden unter denselben Voraussetzungen wie zuvor bei  $\text{OME}_{1,2}$  durchgeführt. Die Reaktionspfad- und Sensitivitätsanalysen von  $\text{OME}_3$  spiegeln die Untersuchungsergebnisse von  $\text{OME}_{1,2}$  wieder. Der Verbrauch von  $\text{OME}_3$  erfolgt ausschließlich mittels H-Atom-Abstraktionsreaktionen in Abhängigkeit der Temperatur und der Wasserstoffabstraktionsstelle durch Hydroxyl- und Methyl-Radikale (s. Bild 5.15). Der Hauptverbrauchsweg von  $\text{OME}_3$  führt hierbei über den gesamten Temperaturbereich zur Bildung des  $\dot{\text{R}}_3$ -Radikals ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_3$ ). Darüber hinaus wird das  $\dot{\text{R}}_1$ -Radikal ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ) gegenüber dem  $\dot{\text{R}}_5$ -Radikal ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{OCH}_3$ ) bei niedrigen Temperaturen (600 K und 825 K) bevorzugt gebildet. Dieses Verhalten des Kraftstoffverbrauchs kann auch in der Kinetikstudie zur Zündverzugszeit von Shrestha et al. [148] beobachtet werden. Im Gegensatz dazu zeigen die Reaktionspfadanalysen zum

Zündverhalten aus der Arbeit von Cai et al. [59], dass bevorzugt primäre Kraftstoffradikale beim Verbrauch von OME<sub>1-3</sub> entstehen. Ein Vergleich der Modellperformance von verschiedenen OME<sub>x</sub>-Literaturmechanismen wird aber später noch ausführlich diskutiert.

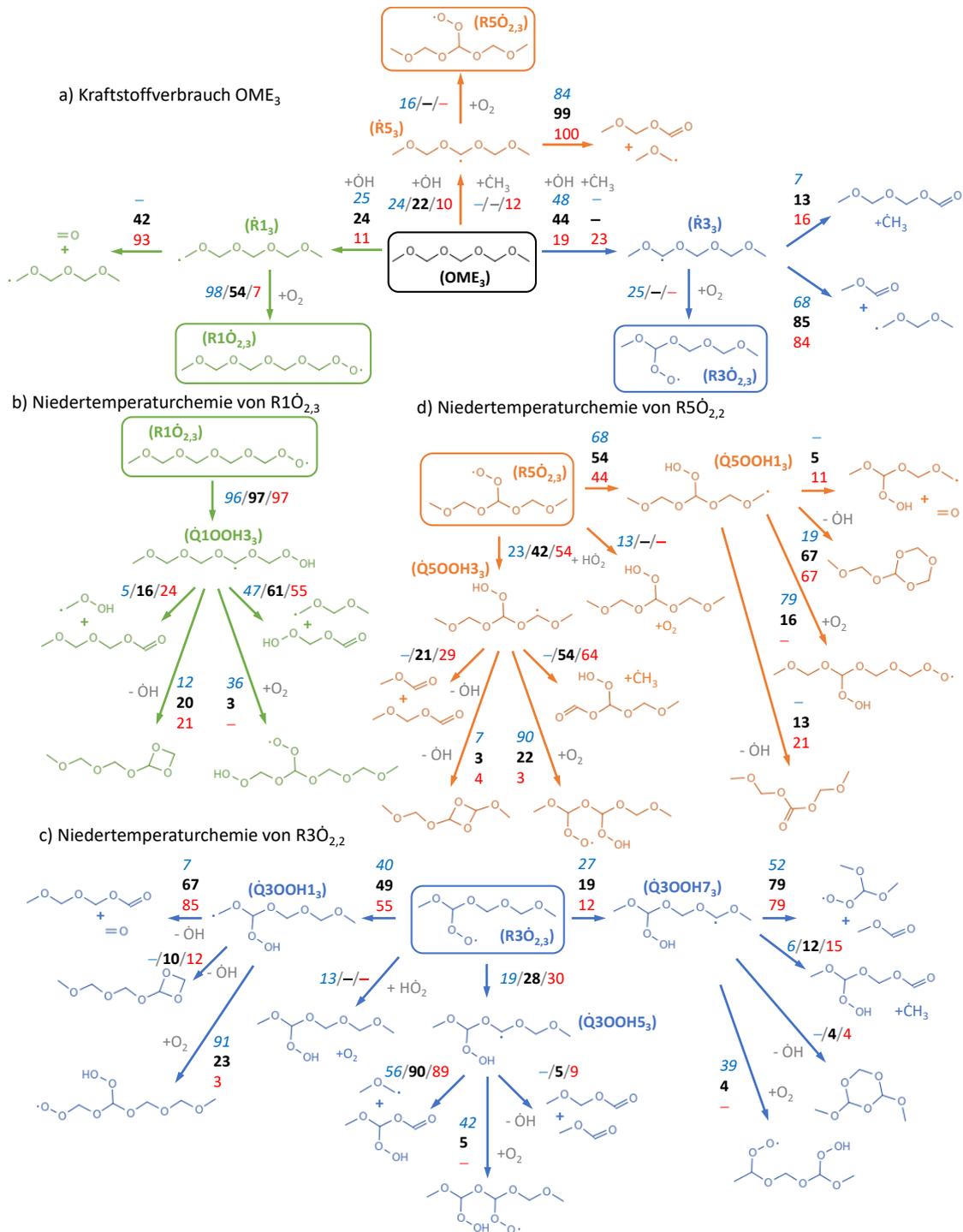


Abbildung 5.15: Der vom Modell vorhergesagte Oxidationsmechanismus von OME<sub>3</sub> für Temperaturen von  $T = 600$  K (blau), 825 K (schwarz) und 1050 K (rot) bei  $p = 20$  bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft. Die Analysen des Reaktionspfads wurden durchgeführt, wenn 20% der ursprünglichen Kraftstoffkonzentration verbraucht wurden.

Ebenfalls wird bei  $\text{OME}_3$  die Anlagerung von molekularem Sauerstoff an das primäre Kraftstoffradikal ( $\dot{\text{R}}_3$ ) begünstigt, was die Niedertemperaturchemie fördert, die durch entsprechende Kettenverzweigungsreaktionen gekennzeichnet ist. Des Weiteren geht aus der Reaktionspfadanalyse hervor, dass das gebildete Peroxyl-Radikal ( $\text{R1}\dot{\text{O}}_{2,3}$ ) hauptsächlich durch eine Isomerisierungsreaktion über einen ringförmigen Übergangszustand mit sechs Atomen und einer internen Wasserstoffumlagerung von der sekundären Stelle verbraucht wird, obwohl bei der Modellentwicklung zwei mögliche Verbrauchswege für das  $\text{R1}\dot{\text{O}}_{2,3}$  berücksichtigt wurden. Das resultierende Hydroperoxid-Radikal  $\dot{\text{Q}}_1\text{OOH}_3$  ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{OOH}$ ) zerfällt wiederum, ähnlich zur Niedertemperaturchemie von  $\text{OME}_2$ , über die favorisierte  $\beta$ -Spaltung zu einem Ketohydroperoxid und in diesem Fall zu einem primären  $\text{OME}_1$ -Radikal (s. Bild 5.15b). Wie aus der Untersuchung zur Verbrennungskinetik von  $\text{OME}_1$  bereits hervorging, kann unter den vorliegenden Bedingungen durch das  $\dot{\text{R}}_1$ -Radikal niedertemperaturspezifische Reaktionswege initiiert werden. Der alternative Verbrauchsweg, der eine Isomerisierungsreaktion über einen ringförmigen Übergangszustand mit acht Atomen und einer internen Wasserstoffumlagerung von der zentralen Stelle ist, spielt dagegen nahezu keine Rolle und wird daher auch im Bild 5.15b nicht dargestellt. Bei einer Temperatur von  $T = 825$  K zeigt die Wasserstoffabstraktion durch  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikale an der primären Stelle von  $\text{OME}_3$  einen hohen negativen  $S$ -Koeffizienten und hat somit eine reaktivitätsfördernde Wirkung. Neben der durch das  $\dot{\text{R}}_3$ -Radikal eingeleiteten Niedertemperaturkinetik ist ein weiterer Grund hierfür, dass durch die konkurrierende  $\beta$ -Spaltung des  $\dot{\text{R}}_3$ -Radikals das primäre  $\dot{\text{R}}_2$ -Radikal gebildet wird und dieses, wie zuvor bei  $\text{OME}_2$  diskutiert wurde, wiederum in das primäre  $\text{OME}_1$ -Radikal zerfällt. Durch die initiierte Niedertemperaturchemie des  $\dot{\text{R}}_1$ -Radikals wird schließlich die Nettomenge an  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikalen erhöht.

Im Gegensatz zu  $\text{OME}_{1,2}$  werden bei  $\text{OME}_3$  jedoch zwei sekundäre Kraftstoffradikale gebildet, die zu einem durch Wasserstoffabstraktion an der sekundären Stelle ( $\dot{\text{R}}_3$ ) sowie an der zentralen Stelle ( $\dot{\text{R}}_5$ ) von  $\text{OME}_3$  stattfinden. Ähnlich zu den Ergebnissen der  $\text{OME}_{1,2}$ -Pfadanalysen dieser Arbeit, kann für den nicht-primären Radikaltyp eine Addition von molekularem Sauerstoff wieder nur bei der niedrigsten Temperatur (600 K) beobachtet werden. Dabei werden nennenswerte Menge an Peroxyl-Radikalen über das sekundäre Kraftstoffradikal  $\dot{\text{R}}_3$  gebildet, die typische Niedertemperaturreaktionen eingehen können. Das sekundäre  $\text{R3}\dot{\text{O}}_{2,3}$ -Radikal kann über drei mögliche Isomerisierungsreaktionen verbraucht werden, wobei die Isomerisierungsreaktion über einen ringförmigen Übergangszustand mit sechs Atomen und der internen Wasserstoffumlagerung von der primären Stelle der favorisierende Reaktionspfad ist (s. Bild 5.15c). Das hierbei gebildete  $\dot{\text{Q}}_3\text{OOH}_3$ -Radikal wird bei einer Temperatur von 600 K hauptsächlich über die zweite Addition mit molekularem Sauerstoff verbraucht. Demzufolge weist der Zerfall des

Ketohydroperoxids in diesem Reaktionspfad den höchsten negativen Sensitivitätskoeffizienten auf, was eine reaktivitätsfördernde Wirkung bedeutet (s. Bild 5.16). Allerdings werden die resultierenden nicht-primären Kraftstoffradikale über den gesamten untersuchten Temperaturbereich vorwiegend durch die dominanten  $\beta$ -Spaltungsreaktionen verbraucht und zerfallen dabei einerseits zu einem DME-Radikal sowie zu einem primären OME<sub>1</sub>-Radikal. Folglich kann die Erhöhung der Gesamtreaktivität von OME<sub>3</sub> im Vergleich zu OME<sub>2</sub> auf die Bildung des hochreaktiven DME- und primären OME<sub>1</sub>-Radikals zurückgeführt werden, da diese konventionelle alkanähnliche Niedertemperaturpfade ermöglichen und schließlich die Reaktivität durch Kettenverzweigungsreaktionen fördern. Da über verschiedene Reaktionswege in der OME<sub>3</sub>-Chemie das primäre OME<sub>1</sub>-Radikal gebildet wird, kann infolgedessen in der Sensitivitätsanalyse von OME<sub>3</sub> beobachtet werden, dass die zweite Addition von molekularem Sauerstoff an das Hydroperoxid-Radikal ( $\dot{Q}1OOH_1$ ) im OME<sub>1</sub>-System einen hohen negativen  $S$ -Koeffizienten zeigt.

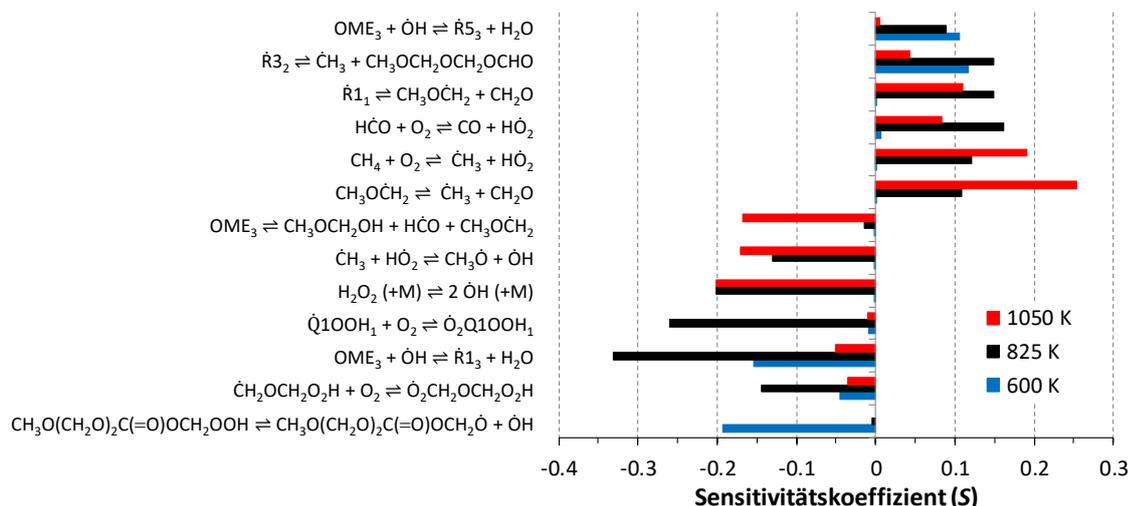


Abbildung 5.16: Sensitivitätsanalysen zur Zündverzugszeit von OME<sub>3</sub> für verschiedene Temperaturen (600 K, 825 K und 1050 K) unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft bei 20 bar.

Ein weiterer Vergleich zeigt, dass ähnlich zu der Sensitivitätsanalyse von OME<sub>2</sub>, die  $\beta$ -Spaltungsreaktion des sekundären R<sub>33</sub>-Radikals, die zur Bildung eines Aldehyds und Methyl-Radikals führt, über den gesamten untersuchten Temperaturbereich eine reaktivitätsmindernde Wirkung hat. Des Weiteren zeigen die Wasserstoffabstraktionen durch OH-Radikale an der zentralen Stelle von OME<sub>3</sub> einen positiven  $S$ -Koeffizienten auf, was auch den Ergebnissen von OME<sub>1</sub> entspricht (s. Bild 5.3).

Neben der C<sub>0</sub>–C<sub>1</sub>-Chemie ist bei einer Temperatur von  $T = 1050$  K die unimolekulare Zersetzung von OME<sub>3</sub> unter Bildung von Methoxymethanol-, Methoxymethyl- und Formyl-Radikalen die sensitivste kraftstoffspezifische Reaktion, die die Reaktivität des Gesamtsystems steigert. Ähnlich zu den Ergebnissen von OME<sub>2</sub> zeigt der Verbrauch von

Methyl-Radikalen, der über die Kettenabbruchreaktion mit Hydroperoxyl-Radikalen zu den Produkten Methan und molekularem Sauerstoff führt, sowie die Bildung von Methyl-Radikalen über die  $\beta$ -Spaltung des DME-Radikals, hohe positive  $S$ -Koeffizienten auf.

### 5.1.4 Datensätze aus der Literatur

Das in dieser Arbeit entwickelte chemisch-kinetische Modell wurde ebenfalls anhand verfügbarer Literaturdaten validiert, z. B. Zündverzugszeiten aus ST und RCM, laminare Brenngeschwindigkeiten und Speziesmessungen. Einige dieser Validierungsziele sind im Anhang beigefügt.

#### Zündverzugszeiten

Derzeit existiert in der Literatur kein weiterer kompletter zusammenhängender experimenteller Datensatz zur systematischen Untersuchung der Zündcharakteristik im Hoch- und Niedertemperaturbereich von OME<sub>1–3</sub>, wie es in dieser Arbeit vorgestellt wird. Es gibt lediglich Studien, die einzelne OME<sub>x</sub>-Kraftstoffe entweder im ST [35, 38, 58] oder in der RCM [38, 73] unter jeweils verschiedenen Bedingungen (Druck, Verdünnung, Kraftstoff/Luft-Verhältnis) untersucht haben und somit einen Vergleich untereinander deutlich erschweren. Die experimentellen Untersuchungen zur Zündverzugszeit werden jedoch als Validationsziele im Anhang gezeigt (s. Kapitel A.1). Insgesamt zeigt der Vergleich zwischen diesen Datensätzen und den Modellvorhersagen eine gute Übereinstimmung und wurde in einem Temperaturbereich von 606–1854 K, bei Drücken von 1.0 bar bis 10.13 bar, für stark verdünnte und luftähnlichen Bedingungen sowie für Kraftstoff/Luft-Gemische bei mageren, stöchiometrischen und fetten Bedingungen validiert. Betrachtet man alle 369 Experimente mit den dazugehörigen Simulationen, so kann das neu entwickelte Modell mehr als 60% der experimentellen Daten innerhalb einer Unsicherheit von  $\pm 20\%$  vorhersagen.

Daher wird an dieser Stelle die Performance der zuvor veröffentlichten Modellen von He et al. [50], Cai et al. [59] und Shrestha et al. [148] anhand der in dieser Arbeit vorgestellten Zündverzugszeiten diskutiert, obwohl einige Modelle nicht für die hier betrachteten Bedingungen validiert wurden. Bild 5.17 zeigt den Vergleich der Simulationen zur Zündverzugszeit, die bei 20 bar und stöchiometrischen Bedingungen unter Berücksichtigung der Anlageneffekten durchgeführt wurden. Die Vorhersagen der kinetischen Mechanismen von He et al. [50], Cai et al. [59] und Shrestha et al. [148] zeigen eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Daten im Nieder- und Hochtemperaturbereich für OME<sub>1</sub>. Allerdings wird die Reaktivität in dem Temperaturbereich zwischen 700 K und 1000 K mit dem Modell von He et al. [50] und oberhalb einer Temperatur von  $T > 1000$  K mit dem Modell von Shrestha et al. [148] unterschätzt. Ein ähnlicher Vergleich wurde

auch für OME<sub>2</sub> und OME<sub>3</sub> durchgeführt und der allgemeine Trend des Zündverhaltens von OME<sub>2</sub> und OME<sub>3</sub> wird durch die Modelle gut erfasst. Allerdings unterschätzen die Modellvorhersagen von He et al. [50] und Shrestha et al. [148] die Reaktivität von OME<sub>2</sub> und OME<sub>3</sub> im Niedertemperaturbereich deutlich. Die Steigung der Zündverzugszeitkurve, die die globale Aktivierungsenergie darstellt, wird im Niedertemperaturbereich dennoch gut von den Modellen erfasst. Ebenfalls überschätzt das Modell von He et al. [50] die ST-Zündverzugszeiten von OME<sub>2</sub>; außerdem sagt das Modell für OME<sub>3</sub> sogar eine geringfügig niedrigere Reaktivität in einem Temperaturbereich von 700 K bis 850 K im Vergleich zu OME<sub>2</sub> voraus.

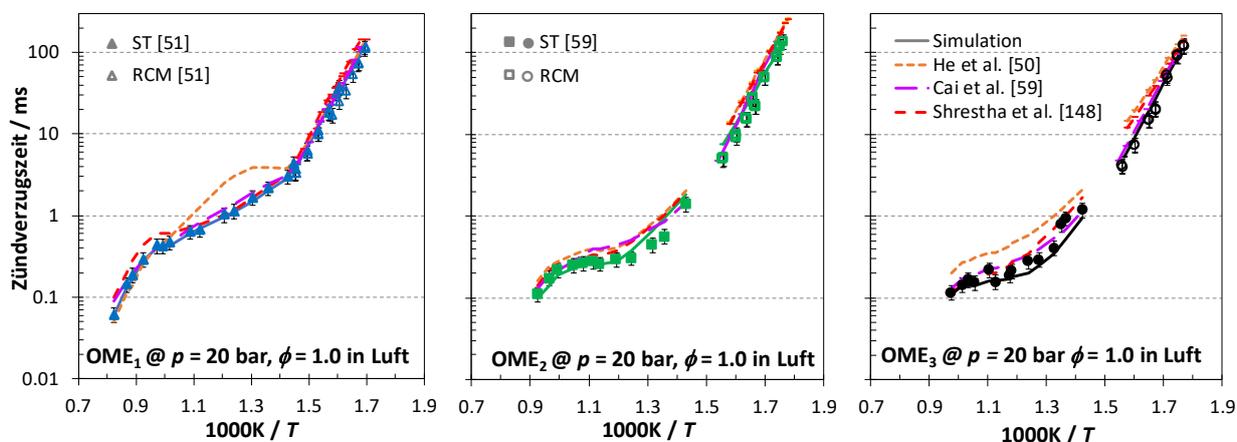


Abbildung 5.17: Vergleich zwischen experimentellen Daten von OME<sub>1-3</sub> [51, 59] und Vorhersagen der Mechanismen von He et al. [50] (orange gestrichelte Linie), Cai et al. [59] (pinke gestrichelt-gepunktete Linie), Shrestha et al. [148] (rote lang-gestrichelte Linie) sowie Messungen und Modellvorhersagen dieser Arbeit (durchgezogene Linie). Die Simulationen berücksichtigen die Effekte der Anlagen für OME<sub>x</sub> bei 20 bar, φ = 1.0 in Luft.

Bei der Modellentwicklung wurde lediglich in der Studie von He et al. [50] ein ähnlich konsistentes Verfahren angewendet, wie es in dieser Arbeit vorgestellt wurde. In den beiden anderen Literaturmodellen wurden OME<sub>x</sub>-spezifische Reaktionen teilweise unabhängig voneinander stark modifiziert, wobei in der Arbeit vom Cai et al. [59] die Sub-Mechanismen für OME<sub>2-4</sub> mittels eines automatisierten Mechanismusgenerators einschließlich einer Unsicherheitsquantifizierung entwickelt und optimiert wurden. Das eingesetzte Verfahren zur Modellentwicklung in der Studie basiert auf benutzerdefinierten Reaktionsklassen und Ratenregeln, welches mithilfe des automatisiertem Mechanismusgenerators stufenweise für längere Kettenlängen abgeleitet wurde. Hierzu diente mein zuvor entwickeltes OME<sub>1</sub>-Modell [51] als Grundlage. Darüber hinaus dienten im Optimierungsprozess ausschließlich die Zündverzugszeitmessungen dieser Arbeit als Validierungsziele, was die entsprechend gute Modellperformance auch erklärt.

### Laminare Brenngeschwindigkeit

Zur weiteren Validierung des neu entwickelten OME<sub>x</sub>-Modells wurden die Vorhersagen mit den Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeiten ( $s_L$ ) von Shrestha et al. [148] verglichen. Shrestha et al. [148] untersuchte OME<sub>1–3</sub> unter jeweils denselben Anfangsbedingungen ( $T = 443$  K,  $p = 1.0$  bar und 3.0 bar) für Kraftstoff/Luft-Verhältnisse von 0.8 bis zu 1.6 in Luft. Die Experimente wurden an der TU Bergakademie Freiberg in einer zylindrischen Brennkammer (CCV) durchgeführt. Die experimentell ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeiten von Shrestha et al. [148] und die Vorhersage des entwickelten Reaktionsmechanismus dieser Arbeit sind in Bild 5.18 dargestellt. Die Simulationen der vorgemischten Kraftstoff/Luft-Mischungen wurden mit dem *freely-propagating module* in Cantera [84] durchgeführt.

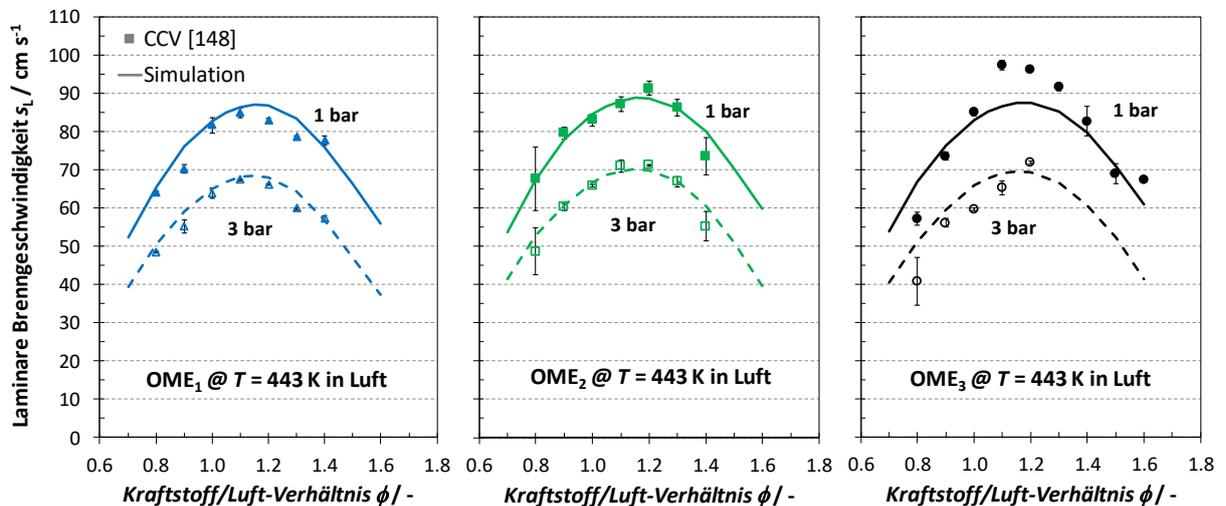


Abbildung 5.18: Vergleich zwischen den experimentellen Daten (Symbole) von Shrestha et al. [148] und den Simulationsergebnissen (Linien) der laminaren Brenngeschwindigkeiten für OME<sub>x</sub> bei Kraftstoff/Luft-Verhältnisse von 0.8 bis zu 1.6 für eine Temperatur von 443 K bei einem Druck von 1 bar und 3 bar in Luft.

Die maximalen laminaren Brenngeschwindigkeiten von 85.0 cm/s, 91.4 cm/s und 97.3 cm/s bei  $p = 1.0$  bar sowie 67.4 cm/s, 71.3 cm/s und 71.9 cm/s bei  $p = 3.0$  bar werden bei einem Kraftstoff/Luft-Verhältnis von  $\phi = 1.1 - 1.2$  für OME<sub>1–3</sub> beobachtet. Es ist erwähnenswert, dass die maximalen Verbrennungsgeschwindigkeiten bei einem etwas fetteren Gemisch im Vergleich zu paraffinischen Brennstoffen auftreten, für die ein Maximum typischerweise zwischen  $1.0 \leq \phi \leq 1.1$  gefunden wird. Die Vorhersagen des Reaktionsmechanismus erreichen maximale Brenngeschwindigkeiten bei einem Kraftstoff/Luft-Verhältnis von 1.15 für nahezu alle untersuchten Drücke. Ausnahme ist hier die Berechnung der laminaren Brenngeschwindigkeit von OME<sub>3</sub> bei  $p = 1.0$  bar, bei der die maximale Brenngeschwindigkeiten bei einem Kraftstoff/Luft-Verhältnis von 1.2 vorhersagt wird. Es ist anzumerken, dass die laminaren Brenngeschwindigkeiten bei  $\phi = 1.15$  in der Messkam-

pagne von Shrestha et al. [148] nicht untersucht wurden. Im Gegensatz zur Untersuchung der Zündverzugszeit ist hier zu erkennen, dass die vorhergesagten laminaren Brenngeschwindigkeiten aller untersuchten OME<sub>x</sub>-Kraftstoffe unabhängig von ihrer Kettenlänge ähnliche Brenngeschwindigkeiten unter denselben Versuchsbedingungen haben. Der größte Unterschied konnte hierbei im fetten Bereich beobachtet werden, bei der die laminare Brenngeschwindigkeit von OME<sub>1</sub> im Vergleich zu OME<sub>2,3</sub> in etwa 3–4 cm/s langsamer ist. In meiner zuvor veröffentlichten Arbeit zu OME<sub>1</sub> [51] wurden Sensitivitätsanalysen bei Atmosphärendruck und einer Anfangstemperatur von 328 K durchgeführt. Die Analysen zeigten, dass die Ausbreitung der OME<sub>1</sub>/Luft-Flamme fast ausschließlich durch typische Reaktionen des C<sub>0</sub>–C<sub>1</sub>-Basismechanismus bestimmt wird, während die brennstoffbezogenen Reaktionen vernachlässigbare Auswirkungen haben. Dieses Verhalten wird aber bei den meisten Kohlenwasserstoff-Kraftstoffen beobachtet.

Insgesamt sagt die Simulation der laminaren Brenngeschwindigkeit den experimentellen Trend jedoch gut voraus und mehr als 30% der Experimente können innerhalb der experimentellen Unsicherheit vom Mechanismus wiedergegeben werden. Die größten Abweichungen konnten bei OME<sub>3</sub> für Kraftstoff/Luft-Verhältnisse zwischen 1.1 und 1.3 bei einem Druck von 1.0 bar beobachtet werden. In der Arbeit von Shrestha et al. [148] wird gezeigt, dass weder ihr eigenes Modell noch das Modell von Cai et al. [59] den experimentellen Kurvenverlauf für diesen  $\phi$ -Bereich abbilden können. Die Performance beider Modelle ähnelt der Vorhersage des Reaktionsmechanismus, der in dieser Arbeit entwickelt wurde. Daher wurden zur weiteren Überprüfung der Modellperformance im Hinblick auf die laminare Brenngeschwindigkeit von OME<sub>3</sub> die experimentellen Untersuchungen von Wang et al. [53] und Sun et al. [55] herangezogen. Beide experimentelle Untersuchungen zur laminaren Brenngeschwindigkeit von OME<sub>3</sub> wurden unter Atmosphärendruck für verschiedene Anfangstemperaturen durchgeführt. Die Studie von Wang et al. [53] nutzte hierfür eine zylindrische Brennkammer (CCV), während Sun et al. [55] die Messungen in einer Kugelbrennkammer (SCV) durchführte. Bild 5.19 zeigt eine zusammengefasste Darstellung der Ergebnisse und die Streuung der Experimente ist deutlich erkennbar. Ähnlich wie zuvor bei den Untersuchungen zeigt sich, dass die maximalen Brenngeschwindigkeiten zwischen  $1.1 \leq \phi \leq 1.2$  liegen. Die größten Abweichungen belaufen sich auf ungefähr 6 cm/s. Diese Differenz wird jedoch in der Studie von Wang et al. [53] bei Kraftstoff/Luft-Verhältnissen von 1.8 beobachtet, wohingegen in der Studie von Sun et al. [55] bei einem Kraftstoff/Luft-Verhältnis von 0.8 ähnliche Unterschiede zwischen Experiment und Simulation festgestellt werden. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass die sich nach außen kugelförmig ausdehnender Flamme nicht die genaueste Methode zur Messung der laminaren Brenngeschwindigkeit bei niedrigen Drücken zu sein scheint, wie Untersuchungen zu diesem Thema belegen [149, 150].

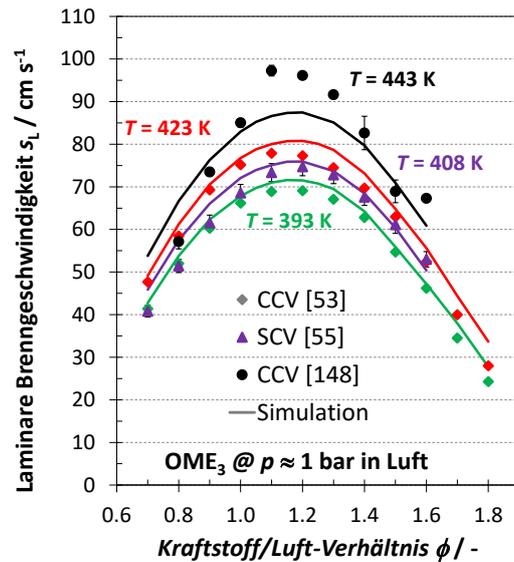


Abbildung 5.19: Vergleich zwischen den experimentellen Daten von Wang et al. [53] (grüne und rote Symbole), Sun et al. [55] (lila Symbole), Shrestha et al. [148] (schwarze Symbole) und den Simulationsergebnissen (Linien) der laminaren Brenngeschwindigkeiten für OME<sub>3</sub> bei Kraftstoff/Luft-Verhältnisse von 0.7 bis 1.8 für Temperaturen zwischen 393 K und 443 K unter atmosphärenähnlichen Druckbedingungen in Luft.

Weitere Modellvalidierungen gegen laminare Brenngeschwindigkeiten von OME<sub>1–3</sub> sind im Anhang zu finden (s. Bilder A.12–A.14). Dabei zeigte der Vergleich zu den Messungen aus der Arbeit von Ngũgĩ et al. [58, 151] mit den Vorhersagen des neu entwickelte Reaktionsmechanismus insgesamt die schlechteste Modellperformance auf, da nur 37% der experimentellen Daten in ihren Unsicherheiten vorhergesagt werden. Ngũgĩ et al. [58, 151] untersuchte die laminaren Brenngeschwindigkeiten von OME<sub>1,2</sub> mit einem Bunsenbrenner unter der Anwendung der Kegelwinkelmethode bei einer Anfangstemperatur von 473 K und Drücken zwischen 1 bar und 6 bar. Für OME<sub>1</sub> übertrifft die Simulation die Experimente auf der brennstoffarmen Seite leicht, während die Vorhersagen für OME<sub>1,2</sub> mit zunehmendem Kraftstoff/Luft-Verhältnis und steigendem Druck deutlich langsamer sind als die experimentellen Brenngeschwindigkeiten (s. Bild A.16). Eine Ursache für diese Abweichungen zwischen experimentellen Daten und den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus kann der Einfluss der Flammenstreckung auf die laminare Brenngeschwindigkeit sein, da dieses Phänomen bei der Auswertung der Messungen in einer Kegelflamme nicht berücksichtigt wird [152].

### Speziesmessungen im Strömungsreaktor

Ergänzend zur Validation gegen globale Verbrennungsparametern wird der neu entwickelte Reaktionsmechanismus gegen Messungen von detektierbaren und quantifizierbaren Spezies getestet. In diesem Zusammenhang veröffentlichte Wang et al. [77] eine systematische Untersuchung zur Oxidation von OME<sub>1–3</sub>, die in einem homogenisierten Rührreaktor

(JSR) bei einem Druck von 1.06 bar für Temperaturen von 500–950 K unter verschiedenen Kraftstoff/Luft-Verhältnisse ( $\phi = 0.5, 1.0$  und  $2.0$ ) erfolgten. Dabei wurde die Kraftstoffkonzentration von 0.8% für alle Untersuchungen konstant gehalten und die Verweilzeit auf 2.0 s festgelegt. Bild 5.20 zeigt einen Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten von Wang et al. [77] für stöchiometrische OME<sub>1–3</sub>/Sauerstoff/Helium-Mischungen und zeigt die Entwicklung wichtiger Spezies, nämlich OME<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und CH<sub>3</sub>OCHO. Die Simulationen wurden mit dem Reaktormodul *perfectly stirred reactor* in Cantera [84] durchgeführt. Weitere Datensätze werden im Anhang vorgestellt (s. Bilder A.24–A.25).

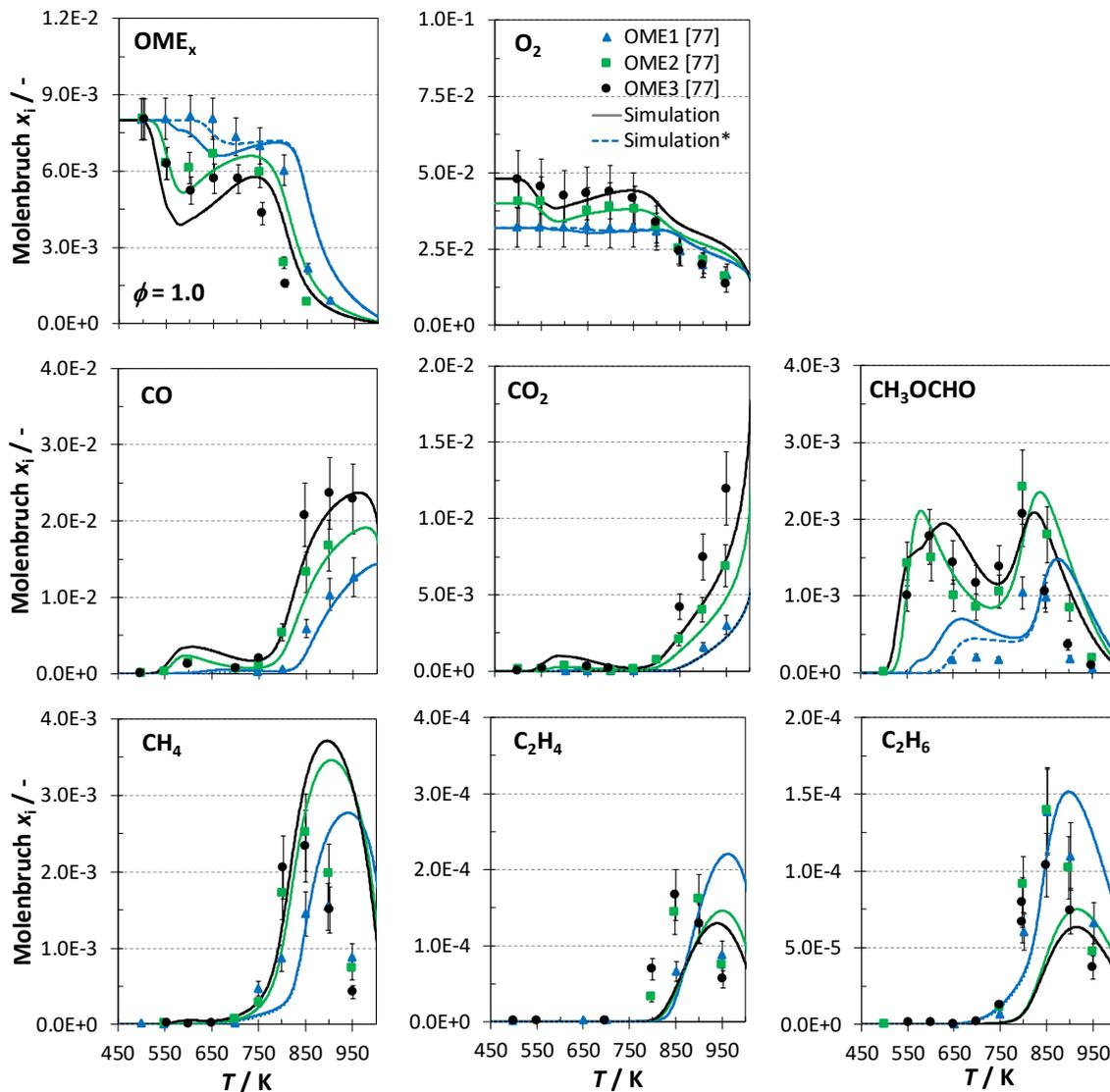


Abbildung 5.20: Spezies-Molenbrüche als Funktion der Temperatur bei der Oxidation von OME<sub>1–3</sub>. Vergleich zwischen experimentellen Daten (Symbole) von Wang et al. [77] und den Vorhersagen des neu entwickelten Modells (durchgezogene Linie) für OME<sub>x</sub>/Sauerstoff/Helium-Gemisch bei  $p = 1.06$  bar,  $\phi = 1.0$  und 2 s Verweilzeit. \*Vorhersage eines modifizierten OME<sub>1</sub>-Mechanismus mit druckabhängigen Reaktionen im Niedertemperaturbereich (gestrichelte Linie).

Während die Gesamtvorhersage des entwickelten OME<sub>x</sub>-Modells zufriedenstellend ist, wird für den Kraftstoffverbrauch ein zu starkes NTC-Verhalten vorhergesagt. Auf die Gründe für diese Abweichung wird im Laufe dieser Diskussion noch näher eingegangen. Ähnlich zu den Zündverzugszeitmessungen, zeigen auch die Untersuchungen im JSR, dass die Reaktivität mit Verlängerung der OME<sub>x</sub>-Kettenlängen steigt. Im Gegensatz dazu zeigen aber die Konzentrationsverläufe, vor allem die der höheren OME<sub>x</sub>-Kraftstoffe, ein ausgeprägtes NTC-Verhalten bei den untersuchten Bedingungen im JSR. Dieses Verhalten ist bei OME<sub>1</sub> nicht zu beobachten. Pfadanalysen zeigten hierzu, dass beide OME<sub>1</sub>-Kraftstoffradikale unter atmosphärischen Druck bereits bei niedrigen Temperaturen hauptsächlich über  $\beta$ -Spaltungsreaktionen verbraucht werden und infolgedessen keine Niedertemperaturkinetik durch die Anlagerung von molekularem Sauerstoff initiiert werden kann. Dieses Oxidationsverhalten von OME<sub>1</sub> konnte auch in der experimentellen und theoretischen JSR-Studie von Vermeire et al. [45] beobachtet werden (s. Bilder A.17–A.20). Des Weiteren zeigte die Arbeit von Li et al. [71] zur Reaktionskinetik von OME<sub>1</sub>, dass bei gleichen Temperaturen die Addition von molekularem Sauerstoff erst bei höheren Drücken in klarer Konkurrenz zur  $\beta$ -Spaltung steht. Dagegen zeigen OME<sub>2,3</sub>-Kraftstoffe im ähnlichen Temperaturbereich bei Atmosphärendruck noch typische Niedertemperatur-oxidationskinetik, wie es aus der Studie von Wang et al. [77] hervorgeht.

Obwohl für OME<sub>1</sub> erwartungsgemäß kein NTC-Verhalten beobachtet werden konnte, weisen Konzentrationsprofile einiger wichtiger Intermediate, z. B. Methylformiat, bei der Oxidation von OME<sub>1</sub> zwei Peaks auf. Dieses Verhalten ist auf eine Änderung der Reaktionswege zurückzuführen, die die Produktion und den Verbrauch dieser Spezies bei niedrigen und hohen Temperaturen dominieren. Dieser Effekt war bei den Untersuchungen der OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Kraftstoffmischungen teilweise sogar noch ausgeprägter, wie bereits in Kapitel 5.1.1.2 gezeigt wurde. Ähnlich zu den Ergebnissen von Vermeire et al. [45] und Li et al. [71] zeigte eine Reaktionspfadanalyse, dass der Verbrauch von OME<sub>1</sub> bei niedrigen Temperaturen vollständig über Wasserstoffabstraktionsreaktionen erfolgt, was wiederum aufgrund der ablaufenden Niedertemperaturkinetik zur Bildung kleiner freier Radikale beiträgt. Darüber hinaus zeigte sich, dass der erste Peak infolge steigender Temperaturen und die damit rapide Verminderung des Reaktionspfads durch die zweite Additionsreaktion an molekularem Sauerstoff zurückzuführen ist. Infolgedessen gewinnen die Kettenfortpflanzungswege wie die  $\beta$ -Spaltung und die Bildung zyklischen Ethern gegenüber der Kettenverzweigungsreaktion des  $\dot{Q}1OOH_1$ -Radikals an Bedeutung, was zu einer Abnahme der Reaktivität und der Kraftstoffumsetzung führt. Der zweite Peak ist das Ergebnis der zunehmenden Bedeutung der Hochtemperaturreaktionsklassen mit steigender Temperatur. Dementsprechend dominiert bei diesen Bedingungen die  $\beta$ -Spaltungsreaktion des  $\dot{R}1_1$ -Radikals, welches zu den Produkten Formaldehyd und eines

DME-Radikals führt. Ähnlich zur Zündverzugszeitstudie wird das Kraftstoffradikal  $\dot{R}_3$  nahezu über den gesamten Temperaturbereich durch die  $\beta$ -Spaltungsreaktion verbraucht und bildet Methylformiat und ein Methyl-Radikal.

Die bereits angesprochene Überschätzung des Kraftstoffumsatzes im NTC-Bereich, was zur Folge hat, dass dadurch die Konzentrationen einiger Intermediate ebenfalls deutlich zu hoch vorhergesagt werden, soll im Folgenden diskutiert werden. Ursache hierfür ist, dass bei der Modellentwicklung bis auf die Ausnahme der unimolekularen Zerfallsreaktionen (RK 1) ausschließlich Hochdruckraten verwendet wurden und die experimentelle Untersuchung jedoch bei Atmosphärendruck durchgeführt wurde. Es ist zu vermuten, dass bei diesem niedrigen Druck das Hochdrucklimit wahrscheinlich noch nicht erreicht ist. Um das zu überprüfen, wurden im OME<sub>1</sub>-Mechanismus druckabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für folgende Reaktionen:  $\beta$ -Spaltungsreaktionen des Hydroperoxid-Radikals  $\dot{Q}1OOH_1$  (RK 21) und die konkurrierende zweite Sauerstoffaddition (RK 22) implementiert. Die Vorhersage mit diesem modifizierten OME<sub>1</sub>-Mechanismus ist als gestrichelte Linie ebenfalls im Bild 5.20 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass dadurch eine Verbesserung der Modellperformance erzielt werden konnte. Des Weiteren zeigt zudem die Arbeit von Vermeire et al. [45], dass die Modellperformance im Hinblick auf die Vorhersage der Molenbruchprofile dieser wichtigen Intermediate im Niedertemperaturbereich von OME<sub>1</sub> stark vom Reaktionsnetzwerk der Methyl-Radikalreaktionen im Basismechanismus abhängt. Letztendlich liegt der Fokus dieser Arbeit aber auf dem Zündverhalten unter motorrelevanten Bedingungen, sowie eine konsistente Modellentwicklung der OME<sub>x</sub>-Kraftstoffe, daher wurde die bereits zu Anfang des Modellentwicklungskapitels (s. Kapitel 4.2) vorgestellten Methode angewendet. Ein weiterer Grund hierfür ist auch, dass für die Entwicklung der höheren OME<sub>x</sub>-Modelle keine druckabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für wichtige Reaktionswege zur Verfügung stehen.

Weitere Validierungen im Vergleich zu Speziesmessungen findet sich im Anhang (s. Bilder A.17–A.30). Insgesamt wird mit dem neu entwickelten OME<sub>x</sub>-Modell eine vernünftige Übereinstimmung zwischen dem Vorhersagen und den experimentellen Ergebnissen erzielt, obwohl einige Ergebnisse darauf hinweisen, dass das Modell noch optimiert werden kann. Bei den Untersuchungen zur Pyrolyse der OME<sub>1–3</sub>-Kraftstoffe von Zhong et al. [75] kann beobachtet werden, dass mit Verlängerung der Kettenlänge die Reaktivität erhöht wird und damit die einhergehende initiale Pyrolysetemperatur gesenkt wird. Diese unterschiedlichen Zersetzungsprozesse werden mit Erweiterung der OME<sub>x</sub>-Kettenlänge durch das Reaktionsmodell nur zufriedenstellend wiedergegeben. Der vorhergesagte Kraftstoffumsatz von OME<sub>2</sub> und OME<sub>3</sub> unterscheidet sich vom experimentellen Verlauf um ca. 20 K bzw. 40 K (s. Bild A.26).

### 5.1.5 Zusammenfassung OME<sub>x</sub>

In diesem Kapitel wurde eine umfassende Untersuchung der Oxidationskinetik von OME<sub>x</sub> vorgestellt. In der vorliegenden Arbeit lag dabei der Schwerpunkt auf der Entwicklung der OME<sub>x</sub>-Mechanismen auf einer konsistenten Methodik. Hierzu diente als Grundlage mein zuvor veröffentlichtes OME<sub>1</sub>-Modell [51], welches aber mit aktuellen theoretischen Ergebnissen aus der Literatur überarbeitet wurde. Der resultierende Mechanismus umfasst Hoch- und Niedertemperaturreaktionswege und wurde anhand meiner experimenteller Datensätze zur Zündverzugszeit aus Stoßrohr und Einhubtriebwerk validiert, sowie durch weitere Literaturdaten, d. h. verschiedene Studien hinsichtlich Zündverzugszeiten, laminaren Brenngeschwindigkeiten und Speziesmessungen.

Um das Oxidationsschema von OME<sub>x</sub> detaillierter zu veranschaulichen, wurden Reaktionspfad- und Sensitivitätsanalysen durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass bei OME<sub>1</sub> die bevorzugte Abstraktionsstelle die primäre Stelle ist. Die Niedertemperaturreaktivität von OME<sub>1</sub> wird weitestgehend durch das anfängliche Verzweungsverhältnis gesteuert, die zur Bildung der beiden möglichen Kraftstoffradikale führt. Im Gegensatz dazu zeigten die Pfadanalysen für OME<sub>2,3</sub>, dass die bevorzugte Abstraktionsstelle die sekundäre Stelle ist, wie aufgrund der höheren Anzahl von Abstraktionsstellen zu erwarten war. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass für alle primären Kraftstoffradikale von OME<sub>x</sub> herkömmliche alkanähnliche Niedertemperaturwege möglich sind, die schließlich zur Kettenverzweigung führen. Der Verbrauch der nicht-primären Kraftstoffradikale von OME<sub>x</sub> wird dagegen durch die schnelle  $\beta$ -Spaltung über einen weiten Temperaturbereich kontrolliert, was den direkten Weg zur Kettenverzweigung bei niedrigen Temperaturen verhindert. Der Grund für die höhere Gesamtreaktivität liegt in der Tatsache, dass die  $\beta$ -Spaltungsreaktion von OME<sub>2,3</sub> am sekundären und zentralen Kohlenstoff hochreaktive Radikale erzeugt, die schließlich die Reaktivität durch Kettenverzweigung fördert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der neu entwickelte Reaktionsmechanismus in der Lage ist, die globalen Verbrennungsparameter gut vorherzusagen. Auch der Vergleich zwischen Speziesmessungen und Berechnungen mit dem Reaktionsmechanismus zeigte eine gute Übereinstimmung. Es zeigte sich jedoch, dass es einige Abweichungen bei der Beschreibung einiger Spezieskonzentrationen, insbesondere im Pyrolyse- und Oxidationsprozess von OME<sub>3</sub>, gibt. Darüber hinaus zeigte das Benchmarking von verschiedenen kinetischen Literaturmodellen große Unterschiede in den Modellvorhersagen. Hauptsächlich im Niedertemperaturbereich waren einige Modelle für langkettige OME<sub>x</sub> nicht in der Lage, die Zündverzugszeiten aus dieser Arbeit genau vorherzusagen. Daher bedarf es in Zukunft hier weitere experimentelle und theoretische Arbeiten, um die Vorhersagequalität für eine umfassende Beschreibung des Oxidationsprozesses von langkettigen OME<sub>x</sub>-Kraftstoffen zu verbessern.

## 5.2 Experimentelle und numerische kinetische Untersuchung von Diethoxymethan

Nach den Untersuchungen zur Reaktionskinetik, die durch die lineare Erweiterung der zentralen  $(\text{CH}_2\text{O})_x$ -Gruppe innerhalb der Molekülstruktur beeinflusst wird, wird im Folgenden auf das Zündverhalten durch den Austausch der endständigen Methylgruppe durch jeweils eine Ethylgruppe näher eingegangen. Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse wurden bereits in meinen zuvor veröffentlichten Arbeiten [23, 83] vorgestellt. Die experimentellen Untersuchungen zur Zündverzugszeit von DEM wurden in Rahmen einer Kooperation mit dem Lehrstuhl für Thermodynamik mobiler Energiewandlungssysteme (kurz TME) der RWTH Aachen University durchgeführt. Die Versuche wurden unter stöchiometrischen Bedingungen im ST und RCM bei einem Druck von  $p = 30$  bar über einen Temperaturbereich von  $T = 540\text{--}1085$  K für verschiedene Verdünnungen (Inertgas/ $\text{O}_2 = 3.762$  und  $12.0$ ) gemessen. Darüber hinaus wurde in einer weiteren Veröffentlichung Messungen zur Bestimmung der Zündverzugszeit im ST bei Temperaturen zwischen  $655$  K und  $1170$  K, unter verschiedenen Drücken ( $p = 10$  bar,  $30$  bar und  $50$  bar) und Kraftstoff/Luft-Verhältnissen ( $\phi = 0.5, 1.0$  und  $2.0$ ) in Luft durchgeführt. Die Datensätze dienen zur Validation des neu entwickelten Reaktionsmechanismus für DEM und sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Übersicht der untersuchten DEM-Kraftstoffgemische, die Versuchsbedingungen und die verwendeten Anlagen.

	DEM	
$p$ / bar	10, 30, 50	30
$T$ / K	655–1170	540–955
$\phi$ / -	0.5, 1.0, 2.0	1.0
Inertgas/ $\text{O}_2$	3.762	3.762, 12.0
Inertgas	$\text{N}_2$	$\text{N}_2, \text{CO}_2, \text{Ar}$
Anlage	ST [23, 83]	RCM [23]

### 5.2.1 Untersuchung des Zündverhaltens von DEM

Bild 5.21 zeigt die Experimente, die im Stoßrohr und Einhubtriebwerk vom Nieder- bis zum Hochtemperaturbereich über einen weiten Bereich an Bedingungen durchgeführt wurden. Aufgrund des Messbereichs der Anlage und der Dampfdruckgrenze von DEM konnten keine weiteren Messungen im Niedertemperaturbereich bei  $10$  bar und  $50$  bar unter

stöchiometrischen Bedingungen in Luft im ST fortgesetzt werden. Jedoch wurde der Datensatz bei 30 bar unter stöchiometrischen Bedingungen durch Zündverzugszeitmessungen in der RCM in einem Temperaturbereich zwischen 540 K und 605 K erweitert. Die experimentellen Datensätze wurden mit den entsprechenden Simulationen (einschließlich der Anlageneffekte) ergänzt.

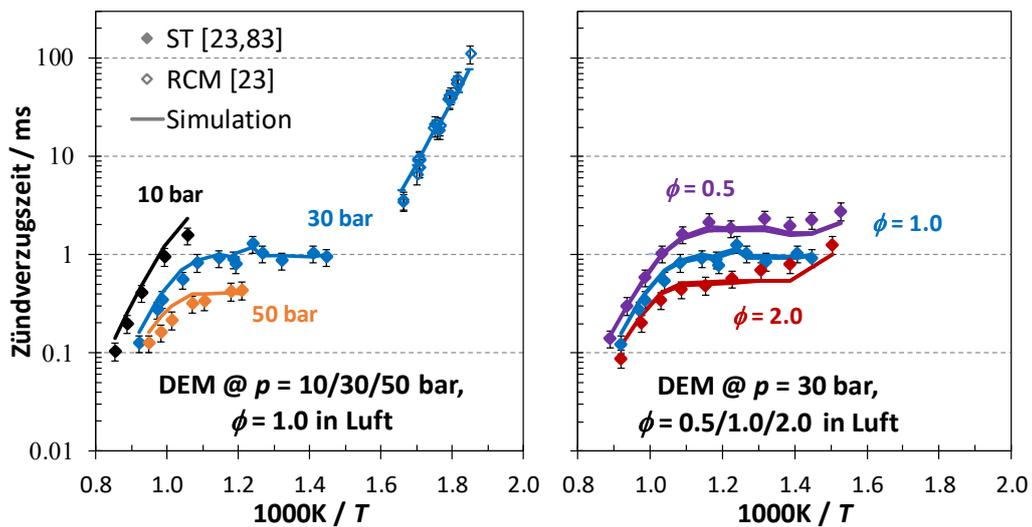


Abbildung 5.21: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von DEM in Luft (volle Symbole: ST [23, 83], offene: RCM [23]) und den Simulationsergebnissen einschließlich unter Berücksichtigung der Anlageneffekte. Links: Druckvariation von 10 bis 50 bar unter stöchiometrischen Bedingungen. Rechts:  $\phi$ -Variation von 0.5 bis 2.0 bei 30 bar.

Im Gegensatz zu Dimethylether, Diethylether, langkettigen  $n$ -Alkanen oder anderen hochreaktiven Kraftstoffen zeigt DEM keinen Temperaturbereich, in dem die Zündverzugszeiten mit steigender Temperatur zunehmen. Anstelle des typischen S-förmigen NTC-Verhaltens wird die Zündverzugszeit von DEM im mittleren Temperaturbereich temperaturunempfindlich, demzufolge ändert sich die Reaktivität in diesem Bereich kaum. Das Zündverhalten von DEM ähnelt daher dem von  $\text{OME}_{2,3}$ , allerdings ist der Insensitivitätsbereich der Zündverzug gegenüber der Temperatur deutlich ausgeprägter. Darüber hinaus konnte bei den Zündverzugszeituntersuchungen eine zweistufige Zündung beobachtet werden, wobei die erste Stufe unmittelbar vor der Hauptzündung stattfand. Daher waren diese Zündstufen vor der Hauptzündung kaum identifizierbar, weshalb die erste Zündstufe bei der Auswertung ausgelassen wurden. Das Modell erfasst die Zündverzugszeitmessungen im ST einschließlich der Auswirkungen verschiedener Drücke und Kraftstoff/Luft-Verhältnissen gut, d. h. die Simulationen liegen innerhalb der experimentellen Unsicherheiten für die Mehrzahl der Messdaten.

Des Weiteren wurden Zündverzugszeiten in der RCM bei 30 bar unter stöchiometrischen Bedingungen für ein Inertgas/ $\text{O}_2$ -Verhältnis von 12 gemessen. Für diese Untersu-

chung wurde bei hohen Temperaturen eine Inertgaszusammensetzung mit Stickstoff und Argon, bei mittleren Temperaturen ausschließlich mit  $N_2$  und bei niedrigen Temperaturen ein  $N_2/CO_2$ -Gemisch verwendet. Im Vergleich zu den zweistufigen Zündverzugsereignissen, die unter luftähnlichen Bedingungen im ST und RCM stattfanden, konnte im Fall der höher verdünnten Bedingungen eine signifikante mehrstufige Zündung beobachtet werden. Bild 5.22 (links) zeigt das Zündverhalten von DEM bei einer Verdünnung von 12. Unter diesen Bedingungen wurde eine regelmäßige zweistufige Zündung bei niedrigen Temperaturen gemessen. Mit steigender Temperatur wurden vor dem Hauptzündereignis zwei Vorzündstufen festgestellt. Wohingegen bei höheren Temperaturen wiederum nur eine Zündstufe vor dem Hauptzündereignis festgestellt wurde. Bild 5.22 (rechts) zeigt die Definition der Zündung bei höherer Verdünnung mit  $N_2$  als Inertgas und einer Temperatur von  $T_{EOC} = 641$  K. Darüber hinaus wird ein Vergleich zwischen dem experimentellen Druckverlauf und der entsprechenden Vorhersage mit dem Modell gezeigt.

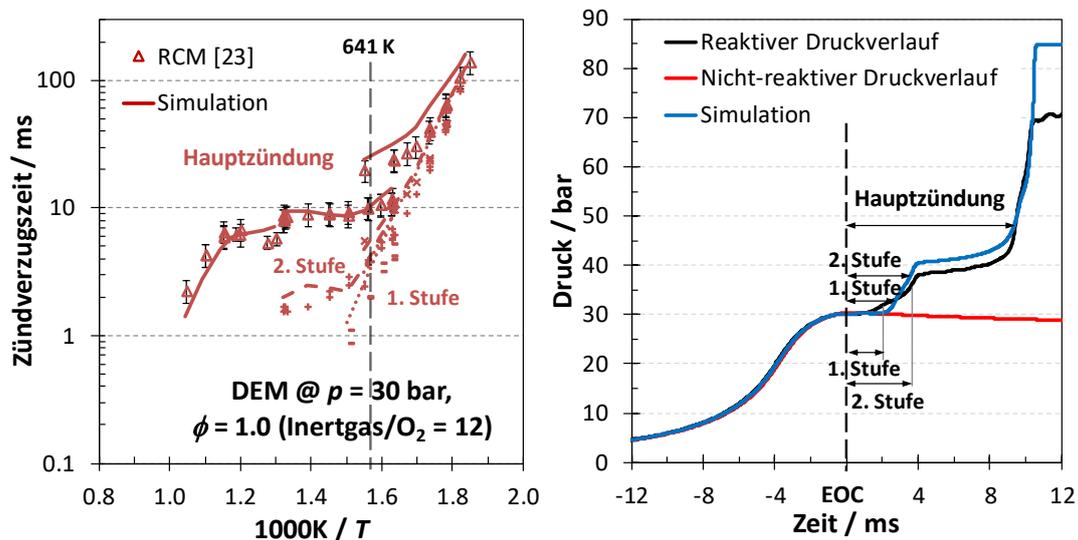


Abbildung 5.22: Links: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten (offene Symbole: RCM [23]) und den Simulationsergebnissen einschließlich unter Berücksichtigung der Anlageneffekte. Dreiecke/Plus/Minus: Haupt-/Sekundär-/Erstzündungs-RCM-Daten bei 30 bar unter stöchiometrischen und verdünnten Bedingungen: Inertgas/ $O_2 = 12$ . Rechts: Vergleich zwischen dem experimentellen Druckverlauf (schwarze Linie) [23] und den Vorhersagen des reaktiven (blau) und nicht-reaktiven (rot) Druckverlaufs bei:  $p_{EOC} = 30.1$  bar,  $T_{EOC} = 641$  K unter stöchiometrischen Bedingungen.

Das experimentell beobachtete Phänomen der mehrstufigen Zündung wird vom Modell qualitativ gut vorhergesagt, aber der Zeitpunkt und der Druckanstieg aufgrund der Vorzündung werden nicht immer perfekt wiedergegeben. Während der Entwicklung des Modells wurden die oben diskutierten Änderungen an den Geschwindigkeitskoeffizienten (z. B.: Wasserstoffabstraktion durch  $\dot{O}H$ -Radikale, s. Kapitel 4.2.2) vorgenommen, um den besten Kompromiss zwischen den Vorzündstufen und der Hauptzündung zu finden.

Die RCM-Simulationen sagen die Zündverzugszeit der Hauptzündung im Niedertemperaturbereich leicht zu unreaktiv voraus, während die Zündverzugszeiten für die beiden höchsten Temperaturen bei 30 bar zu reaktiv vorhergesagt werden. Insgesamt liegen die Vorhersagen aber meist innerhalb der Unsicherheiten der Experimente und somit steht der entwickelte Reaktionsmechanismus in angemessener Übereinstimmung mit den RCM-Datensätzen.

### 5.2.1.1 Reaktionspfad- und Sensitivitätsanalyse

Um weitere Erkenntnisse über den Oxidationsprozess von DEM zu gewinnen, wurden detaillierte Analysen unter denselben Annahmen wie zuvor bei den OME<sub>x</sub>-Kraftstoffen durchgeführt. Allerdings wurden die Reaktionspfad- und Sensitivitätsanalysen für DEM bei 30 bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft und für die drei Temperaturen: 550 K, 800 K und 1050 K durchgeführt. Mittels der Reaktionspfadanalysen wurden die wichtigsten Verbrauchswege im Nieder- und Hochtemperaturbereich von DEM identifiziert und sind in Bild 5.23 dargestellt. Darüber hinaus wurden Sensitivitätsanalysen durchgeführt, um die Reaktionen aufzudecken, die an der Vorhersage der Zündverzugszeit von DEM beteiligt sind. Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalysen sind in Bild 5.24 dargestellt.

Sowohl die Reaktionspfad- als auch die Sensitivitätsanalysen werden im Folgenden für eine Diskussion der relevantesten Reaktionen herangezogen. In dieser Beziehung wurde selbst für die höchste untersuchte Temperatur bei 30 bar kein Einfluss der unimolekularen Zersetzungsreaktionen auf Kraftstoffverbrauch oder Zündverzugszeit festgestellt. Bei 30 bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft erfolgt der Hauptverbrauch von DEM über den gesamten Temperaturbereich durch Wasserstoffabstraktion, was zur Bildung der drei möglichen DEM-Kraftstoffradikalen  $\dot{R}1$  ( $\dot{C}H_2CH_2OCH_2OC_2H_5$ ),  $\dot{R}2$  ( $CH_3\dot{C}HOCH_2OC_2H_5$ ) und  $\dot{R}4$  ( $C_2H_5O\dot{C}HOC_2H_5$ ) führt (Bild 5.23a). Das primäre Radikal  $\dot{R}1$  wird über den gesamten Temperaturbereich überwiegend durch H-Atom-Abstraktion mit  $\dot{O}H$  erzeugt. Wohingegen Abstraktionen am sekundären und zentralen Kohlenstoff durch  $\dot{O}H$ ,  $H\dot{O}_2$  und  $CH_3\dot{O}$ -Radikale in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgen. Die bevorzugte Abstraktionsstelle ist aufgrund der schwachen C–H-Bindung die sekundäre Stelle (s. Bild 4.2) und die H-Atom-Abstraktionsreaktion durch Hydroxyl-Radikale stellt den Verbrauchsweg mit der höchsten Sensitivität bei niedrigen und mittleren Temperaturen dar (Bild 5.24). Bei höheren Temperaturen verschiebt sich jedoch die Sensitivität in Richtung des Abstraktionsweges durch  $H\dot{O}_2$ -Radikale. Des Weiteren kann beobachtet werden, dass die H-Atom-Abstraktion am zentralen Kohlenstoff die Reaktivität hemmt, während die Abstraktion an der sekundären Stelle die Reaktivität im mittleren Temperaturbereich steigert. Folglich ist das Verzweungsverhältnis zwischen beiden Kanälen für die Model-

lierung der DEM-Kinetik von entscheidender Bedeutung. Dieses Verhalten kann wie folgt erklärt werden:

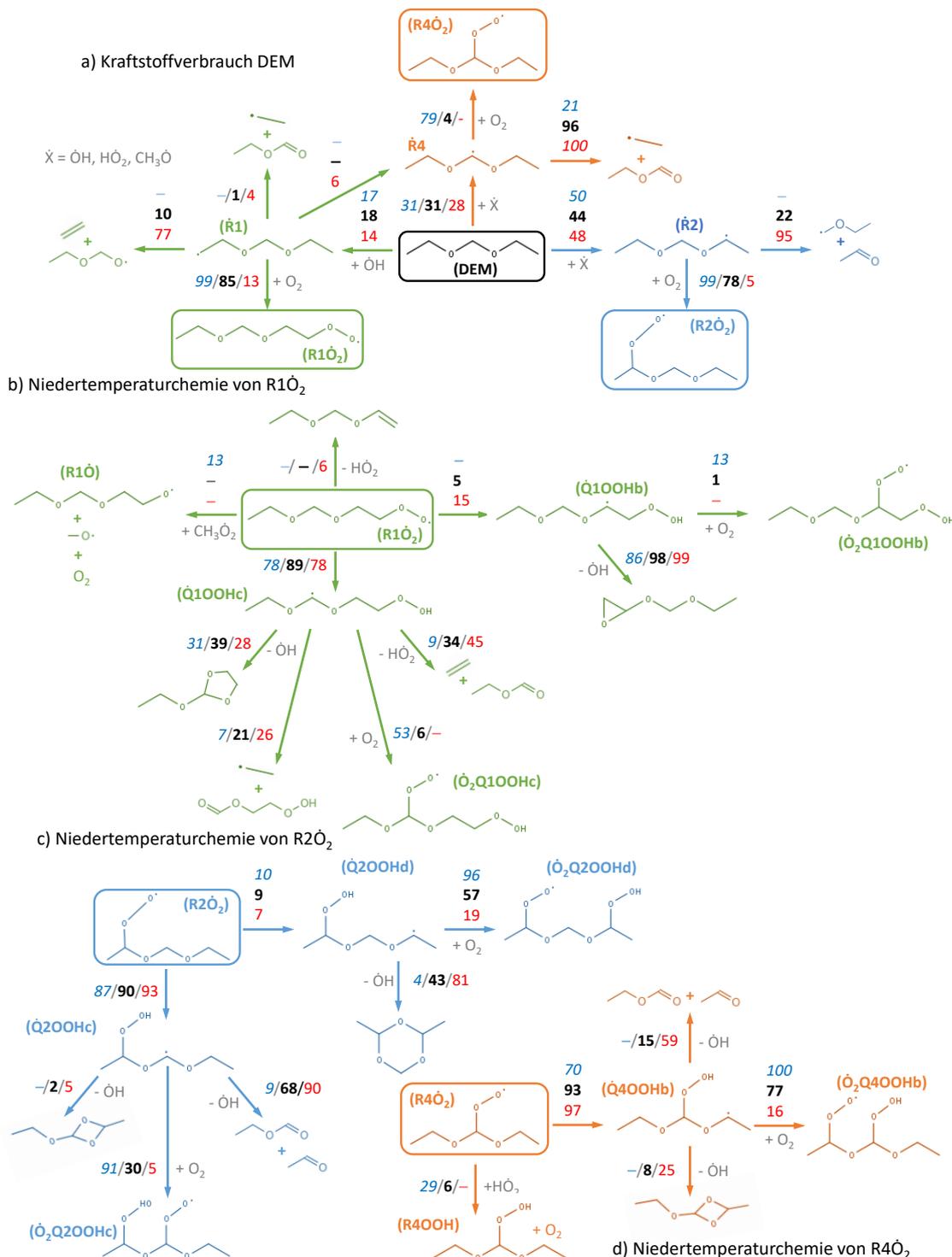


Abbildung 5.23: Der vom Modell vorhergesagte Oxidationsmechanismus von DEM für Temperaturen von  $T = 550$  K (blau),  $800$  K (schwarz) und  $1050$  K (rot) bei  $p = 30$  bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft. Die Analysen des Reaktionspfads wurden durchgeführt, wenn 20% der ursprünglichen Kraftstoffkonzentration verbraucht wurden.

Nach der Wasserstoffabstraktion werden die DEM-Kraftstoffradikale durch die konkurrierenden Wege zwischen  $\beta$ -Spaltungsreaktionen und der Addition an molekularem Sauerstoff verbraucht. Ähnlich wie bei den Ergebnissen von  $\text{OME}_x$ , wird das Kraftstoffradikal mit der Radikalstelle am zentralen Kohlenstoff ( $\dot{\text{R}}4$ ) fast über den gesamten Temperaturbereich hauptsächlich über eine  $\beta$ -Spaltungsreaktion verbraucht. Dies ist auf die niedrige Barrierenhöhe der thermischen  $\beta$ -Spaltung zurückzuführen, die die schwache C–O-Bindung an der sekundären Stelle bricht. Daher werden alkanähnliche Niedertemperaturchemiepfade, die zu möglichen Kettenverzweigungsreaktionen führen, nur bei der niedrigsten Temperatur (550 K) über diesen Kanal unterstützt. Anders verhält es sich mit den Kraftstoffradikalen  $\dot{\text{R}}1$  und  $\dot{\text{R}}2$ . Diese Radikale reagieren mit molekularem Sauerstoff und die Sauerstoffadditionsreaktionen stehen bei höheren Temperaturen in deutlicher Konkurrenz zu den thermischen Spaltungsreaktionen. Aus diesem Grund ist die Bildung von  $\dot{\text{R}}1$  und  $\dot{\text{R}}2$  durch H-Atom-Abstraktion durch das Hydroxyl-Radikal insgesamt reaktivitätssteigernd, während es für das  $\dot{\text{R}}4$ -Kraftstoffradikal genau umgekehrt ist. Die untersuchte niedrigste Temperatur stellt jedoch eine Ausnahme dar, da die H-Atom-Abstraktion an der primären Stelle von DEM durch  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikale einen hohen positiven Sensitivitätskoeffizienten aufweist und damit ebenfalls eine reaktivitätsmindernde Wirkung besitzt (s. Bild 5.24). Der Grund für diese Sensitivitätsverschiebung ist die Konkurrenz mit den H-Atom-Abstraktionen, bei denen  $\dot{\text{R}}2$ - und  $\dot{\text{R}}4$ -Radikale entstehen, da diese bei 550 K zu effektiveren Niedertemperaturkettenverzweigungsreaktionen führen. Die gebildeten  $\text{R}1\dot{\text{O}}_2$ -Radikale sind nämlich nur in der Lage, eine interne Wasserstoffumlagerungsreaktion über einen ringförmigen Übergangszustand mit fünf bzw. sieben Atomen zu durchlaufen und nicht, wie die beiden anderen Kraftstoffradikale, über einen ringförmigen Übergangszustand mit sechs Atomen. Die letztgenannte Isomerisierungsreaktion ist bekanntlich im Vergleich dazu deutlich schneller. Demzufolge ist die Rate der  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikalerzeugung bei niedrigen Temperaturen unter Beteiligung des  $\dot{\text{R}}1$ -Radikals geringer als die der  $\dot{\text{R}}2$ - und  $\dot{\text{R}}4$ -Radikale, was zu einem langsameren Kraftstoffverbrauch unter diesen Bedingungen führt.

Wasserstoffabstraktionsreaktionen durch Ethyl-Radikale spielen beim DEM-Verbrauch kaum eine Rolle, obwohl diese Radikale über verschiedene Kanäle gebildet werden können. Allerdings haben diese Radikale einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Charakteristik des Selbstzündverhaltens von DEM. Die durch die schnelle  $\beta$ -Spaltung von  $\dot{\text{R}}4$  gebildeten Ethyl-Radikale können sich anschließend mit molekularem Sauerstoff verbinden und über eine konzertierte Eliminierungsreaktion Ethylen und  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$  erzeugen. Somit können Ethyl-Radikale zur Bildung von Hydroperoxyl-Radikalen beitragen, was für die sensitive H-Atom-Abstraktion durch  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$  von DEM entscheidend ist. Bild 5.23 zeigt außerdem, dass  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ -Radikale auch mit  $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ -Radikalen zu den Produkten  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  weiterrea-

gieren können, was eine hemmende Wirkung auf die Reaktivität bei mittleren und hohen Temperaturen hat. Diese Reaktion konkurriert jedoch mit  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5 + \dot{\text{H}}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}} + \dot{\text{O}}\text{H}$ , was zur direkten Bildung von reaktiveren Hydroxyl-Radikalen führt.

Bild 5.23b zeigt, dass der Hauptverbrauchsweg der  $\text{R1}\dot{\text{O}}_2$ -Radikale über eine Isomerisierung zu  $\dot{\text{Q}}1\text{OOHc}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OOH}$ ) erfolgt, die eine interne Wasserstoffumlagerung über einen ringförmigen Übergangszustand mit sieben Atomen beinhaltet. In nachfolgenden Reaktionen ist die zweite Addition an molekularem Sauerstoff Teil dieser Reaktionskette, die schließlich zur Bildung von zwei  $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikalen führt. Dies ist die Ursache für den hohen negativen Sensitivitätskoeffizienten für diese Isomerisierungsreaktion (s. Bild 5.24). Die Bedeutung der Verbrauchswege, an denen die beiden möglichen  $\beta$ -Spaltungsreaktionen und die Bildung der zyklischen Etherspezies beteiligt sind, nehmen daher mit steigender Temperatur zu. Andere mögliche Verbrauchswege sind: (i) Bildung von DEM-Alkoxy-Radikalen ( $\text{R1}\dot{\text{O}}$ ), (ii) interne Isomerisierungsreaktion über einen ringförmigen Übergangszustand mit fünf Atomen und (iii) eine konzertierte Abspaltung von  $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ , tragen nur geringfügig zum Verbrauch des  $\text{R1}\dot{\text{O}}_2$ -Radikals über den gesamten Temperaturbereich bei. Aus diesem Grund kann der Schluss gezogen werden, dass diese Reaktionen bei der DEM-Verbrennung keine entscheidende Rolle spielen.

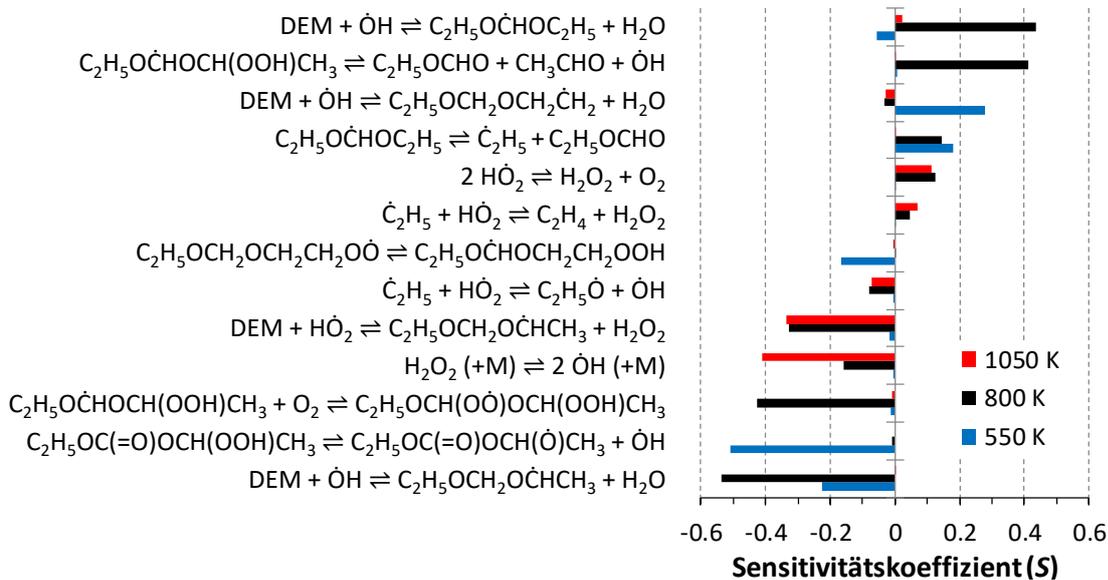


Abbildung 5.24: Sensitivitätsanalysen zur Zündverzugszeit von DEM für verschiedene Temperaturen (550 K, 800 K und 1050 K) unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft bei 30 bar.

Nach der Sauerstoffadditionsreaktion der  $\text{R2}$ -Kraftstoffradikale, werden die  $\text{R2}\dot{\text{O}}_2$ -Radikale hauptsächlich im gesamten Temperaturbereich über einen ringförmigen Übergangszustand mit sechs Atomen verbraucht und bilden  $\dot{\text{Q}}2\text{OOHc}$ -Radikale ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$ ). Gemäß der Reaktionspfadanalyse in Bild 5.23c, ist die zweite Addition an  $\text{O}_2$  bei niedrigen Temperaturen dominant, aber mit steigender Temperatur findet eine Ver-

schiebung in Richtung der  $\beta$ -Spaltungsreaktion statt. Diese Konkurrenz zwischen Kettenverzweigung und Kettenfortpflanzung ist entscheidend für die Vorhersage der Reaktivität im mittleren Temperaturbereich, wie aus der Sensitivitätsanalyse (s. Bild 5.24) hervorgeht. Es ist zu beachten, dass die Isomerisierung über einen ringförmigen Übergangszustand mit acht Atomen mit der Bildung von  $\dot{Q}2OOHd$ -Radikalen ( $CH_3\dot{C}HOCH_2OCH(OOH)CH_3$ ) bei hohen Temperaturen vernachlässigbar wird. Daher ist der thermische  $\beta$ -Spaltungsweg von  $\dot{Q}2OOHd$  irrelevant und wird in dieser Studie nicht berücksichtigt.

Nur bei der niedrigsten Temperatur werden signifikante Mengen der  $R4\dot{O}_2$ -Radikale identifiziert und durch eine Isomerisierungsreaktion über einen ringförmigen Übergangszustand mit sechs Atomen zu  $\dot{Q}4OOHb$ -Radikale ( $C_2H_5OCH(OOH)O\dot{C}HCH_3$ ) verbraucht, gefolgt von einer zweiten Addition an Sauerstoff die mit der Bildung von zwei Hydroxyl-Radikalen enden (s. Bild 5.23d). Abgesehen von dieser typischen Niedertemperaturchemie kann  $R4\dot{O}_2$  auch über  $H\dot{O}_2$ -Radikale verbraucht werden und in Folgereaktionen durch eine einfache O–OH-Bindungsspaltungsreaktion zu Alkoxy-Radikalen ( $R4\dot{O}$ ) und Hydroxyl-Radikalen zerfallen. Folglich ermöglicht dieser Weg die Umwandlung von  $H\dot{O}_2$ -Radikalen in reaktivere  $\dot{O}H$ -Radikale.

Die Sensitivitätsanalyse deutet darauf hin, dass ein Grund für die unkonventionelle Selbstzündcharakteristik von DEM im mittleren Temperaturbereich mit den schnellen  $\beta$ -Spaltungen von  $\dot{R}4$ - und  $\dot{Q}2OOHc$ -Radikalen ( $C_2H_5O\dot{C}HOCH(OOH)CH_3$ ) zusammenhängt. Beide Reaktionen hemmen die Wege zur Kettenverzweigung bei niedrigen Temperaturen. Die thermische Dissoziation von  $\dot{Q}2OOHc$  konkurriert mit der zweiten Addition an molekularem Sauerstoff im Niedertemperaturpfad von  $\dot{R}2$  und wird mit steigender Temperatur zum bevorzugten Verbrauchsweg (Bild 5.23c). Dies sollte eigentlich zu einer Verringerung der Reaktivität führen, aber die Zündverzugszeiten im mittleren Temperaturbereich bleiben unter den untersuchten Bedingungen nahezu konstant. Der Grund dafür ist die  $H\dot{O}_2/H_2O_2$ -Chemie, die mit steigender Temperatur an Bedeutung gewinnt. Die Hauptproduktionswege von  $H_2O_2$  sind die Kettenabbruchreaktion von zwei  $H\dot{O}_2$  miteinander und die schnelle Wasserstoffabstraktionsreaktion an der sekundären Stelle von DEM. Daher wird im Falle von DEM der Verbrauchsweg von  $H\dot{O}_2$  über die H-Atom-Abstraktion gegenüber der Selbstreaktion von  $H\dot{O}_2$  bevorzugt, die z. B. in Alkansystemen normalerweise dominiert. Die Reaktion, bei der zwei  $H\dot{O}_2$ -Radikale verbraucht werden und nur ein  $H_2O_2$ -Molekül gebildet wird, führt anschließend zur Bildung von nur zwei reaktiven  $\dot{O}H$ -Radikalen. Im Gegensatz dazu entstehen bei der H-Atom-Abstraktion durch zwei  $H\dot{O}_2$  zwei Kraftstoffradikale und zwei  $H_2O_2$ -Moleküle, was zur Bildung von vier  $\dot{O}H$ -Radikalen führt. Diese Abstraktionsreaktion mit  $\dot{R}2$ -Kraftstoffradikalen führt in der Folge zu einem Anstieg der  $\dot{O}H$ -Produktionsrate, was zu einem schnelleren Kraftstoffverbrauch und zur Verkürzung der Zündverzugszeit führt.

Darüber hinaus spielen die konzertierten Eliminierungsreaktionen keine Schlüsselrolle zur Hemmung der Reaktivität, während dies typischerweise in der Nieder- und Mitteltemperaturchemie von  $n$ -Alkanen zu beobachten ist (RK 12a:  $\text{R}\dot{\text{O}}_2 \rightleftharpoons \text{Alkene} + \text{H}\dot{\text{O}}_2$ ).

## 5.2.2 Datensätze aus der Literatur

Zur weiteren Validierung des neu entwickelten DEM-Reaktionsmechanismus wurden ST-Zündverzugszeiten [62], Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeiten [83] sowie die Untersuchungen des Effekts der DEM-Zugabe zu brennstoffreichen flachen Ethylen/Sauerstoff/Argon-Flammen [64] herangezogen.

### Zündverzugszeiten

Der neu entwickelte Mechanismus wurde anhand der Zündverzugszeitmessungen von Zhang et al. [62] validiert. Die Untersuchungen erfolgten unter verschiedenen höher verdünnten Bedingungen in einem Stoßrohr bei hohen Temperaturen zwischen 1065 K und 1370 K und Drücken von 2–10 bar, wobei das Kraftstoff/Luft-Verhältnis zwischen 0.5 und 2.0 variiert und der Molanteil von DEM konstant bei 1% gehalten wurde. Der Einfluss des Drucks, des Kraftstoff/Luft-Verhältnisses sowie des Verdünnungsgrads auf die Zündverzugszeit ist in Bild 5.25 dargestellt und wird vom Modell gut wiedergegeben.

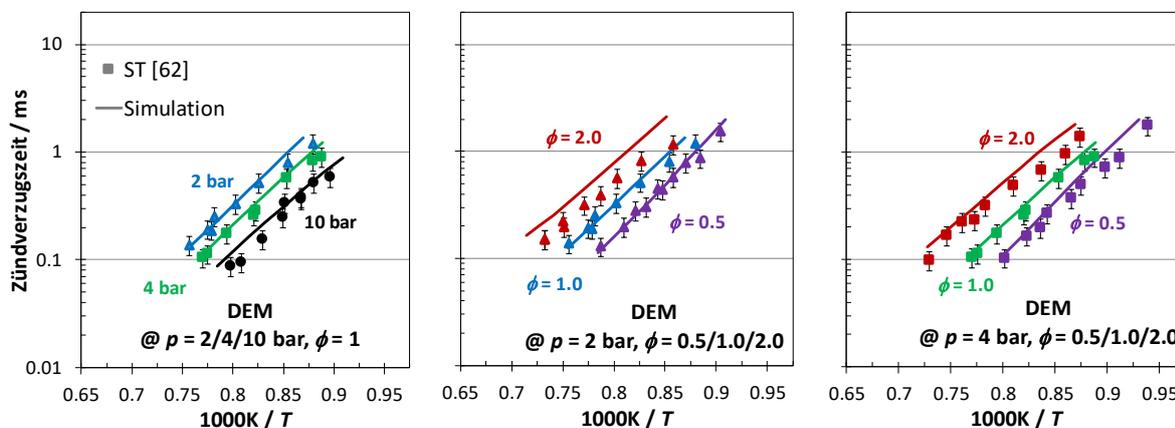


Abbildung 5.25: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von DEM aus der Arbeit von Zhang et al. [62] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem neu entwickelten DEM-Modell aus dieser Arbeit (Linien).

Zur Ermittlung der Reaktionen, die dem Zündvorgang von DEM unter diesen höher verdünnten Bedingungen steuern, wurden Sensitivitäts- und Reaktionspfadanalyse bei 2 bar und 1200 K unter stöchiometrischen Bedingungen durchgeführt. Unter den DEM-Reaktionen hat die C–O-Bindungsspaltungsreaktion den höchsten negativen Sensitivitätskoeffizienten und fördert somit die Reaktivität (s. Bild 5.26). Die Isomerisierung-Zersetzungsreaktion von DEM, bei der Ethanol, Ethyl- und Formyl-Radikale gebildet

werden, sowie die C–C-Bindungsspaltungsreaktion haben ebenfalls eine wichtige reaktivitätsfördernde Wirkung. Im Gegensatz dazu weist die H-Atom-Abstraktion durch Wasserstoffradikale an der sekundären Seite der DEM den höchsten positiven  $S$ -Koeffizienten auf und ist reaktivitätshemmend. Die Pfadanalyse zeigt jedoch, dass die unimolekulare Zersetzung nur einen kleinen Teil des DEM-Verbrauchs ausmacht und die H-Atom-Abstraktionen die wichtigsten Verbrauchswege sind (s. Bild 5.27). Die Ergebnisse unter diesen Bedingungen ähneln denen aus der Studie von Zhang et al. [62].

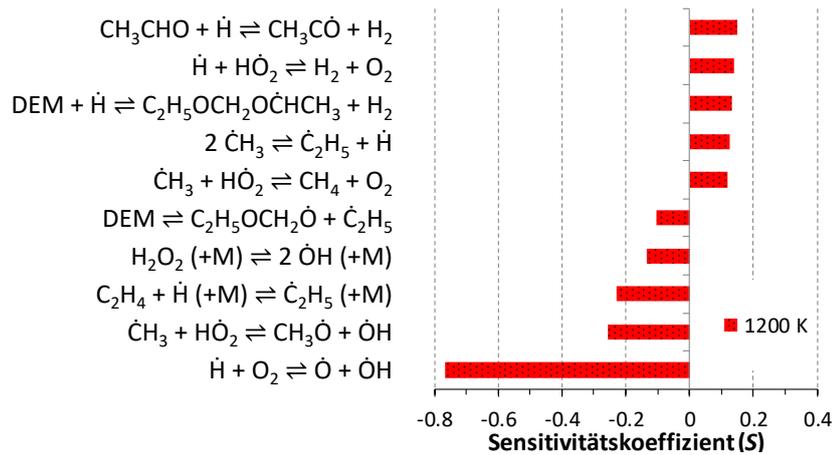


Abbildung 5.26: Sensitivitätsanalysen für DEM unter stöchiometrischen und verdünnten Bedingungen:  $\text{Ar}/\text{O}_2 = 13.14$  bei  $p = 2$  bar und  $T = 1200$  K.

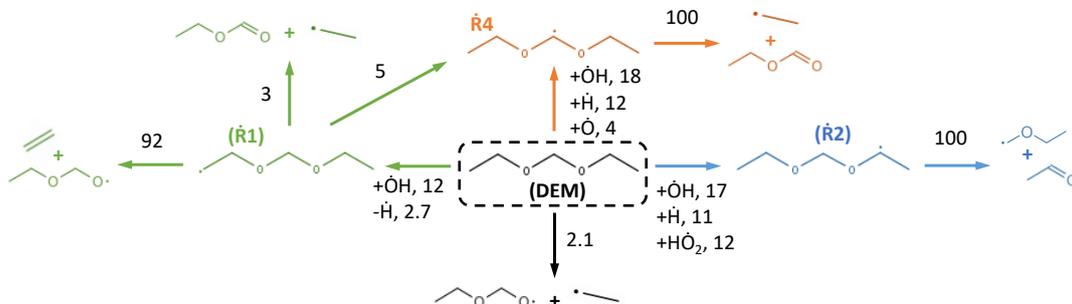


Abbildung 5.27: Reaktionspfadanalyse von DEM unter stöchiometrischen und verdünnten Bedingungen:  $\text{Ar}/\text{O}_2 = 13.14$  bei  $p = 2$  bar und  $T = 1200$  K zu dem Zeitpunkt, an dem 20% der ursprünglichen Kraftstoffkonzentration verbraucht wurden.

### Laminare Brenngeschwindigkeit

Im Rahmen meiner Veröffentlichung zu DEM wurden ebenfalls laminare Brenngeschwindigkeiten vorgestellt, die am ITV der RWTH Aachen University durchgeführt wurden [83]. Die Experimente wurden bei einer Temperatur von 398 K, unter Atmosphärendruck und 2.5 bar sowie für Kraftstoff/Luft-Verhältnisse von 0.8 bis 1.7 mit Druckluft in einem kugelförmigen Verbrennungsgefäß (SCV) durchgeführt. Die maximale experimentelle Brenngeschwindigkeiten von 66.63 cm/s und 56.33 cm/s wurden bei einem Kraftstoff/Luft-Verhältnis von  $\phi = 1.1$  für beide Anfangsdrücke ermittelt. Bild 5.28 zeigt einen Vergleich

zwischen den experimentell ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeiten und den Vorhersagen des neu entwickelten DEM-Modells.

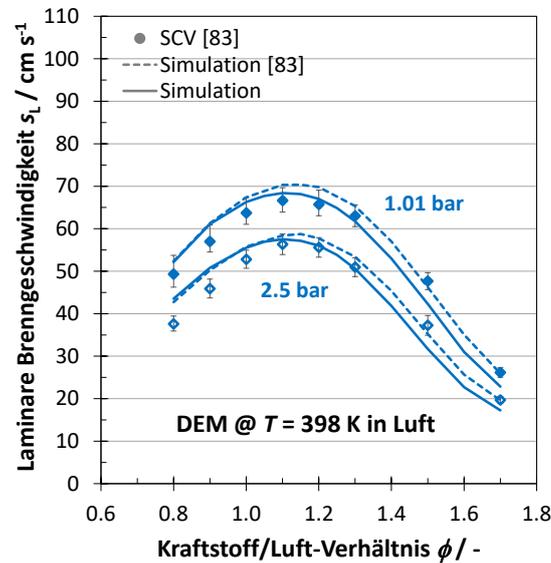


Abbildung 5.28: Vergleich zwischen experimentellen Daten (Symbole [83]) und Simulationsergebnissen (Linien) der laminaren Brenngeschwindigkeiten für DEM bei Kraftstoff/Luft-Verhältnissen von 0.8 bis 1.7 für eine Temperatur von 398 K bei Atmosphärendruck und einem Druck von 2.5 bar in Luft.

Die maximale vorhergesagte Brenngeschwindigkeit von DEM wird ebenfalls für ein Kraftstoff/Luft-Verhältnis von  $\phi = 1.1$  vorhergesagt und liegt somit im Vergleich zu paraffinischen Brennstoffen etwas höher. Für Atmosphärendruck und einem Druck von 2.5 bar wird eine maximale Geschwindigkeit von 68.40 cm/s bzw. 57.53 cm/s vorhergesagt. Die experimentellen Daten werden von den Simulationen für ein Kraftstoff/Luft-Verhältnis zwischen 0.8 und 1.0 gering überschätzt, aber die Übereinstimmung wird mit zunehmendem Kraftstoff/Luft-Verhältnis besser. Allerdings kann für die brennstoffreiche Seite wiederum eine leichte Unterschätzung beobachtet werden. Die größten Abweichungen betragen etwa 5.4 cm/s bei einem Kraftstoff/Luft-Verhältnis von 1.5 für atmosphärischen Druck und 5.9 cm/s bei  $\phi = 0.8$  für 2.5 bar. Dennoch zeigt der Gesamttrend der vorhergesagten Brenngeschwindigkeiten eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen. In meiner zuvor veröffentlichten Arbeit zu DEM [83] wurde eine Sensitivitätsanalyse bei Kraftstoff/Luft-Verhältnissen von 0.8, 1.15 und 1.7 für Atmosphärendruck und 398 K durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die meisten der sensitiven Reaktionen Teil des  $C_0-C_2$ -Basismechanismus sind ( $O_2 + \dot{H} \rightleftharpoons \dot{O} + \dot{O}H$ ,  $H\dot{C}O + M \rightleftharpoons CO + \dot{H} + M$ ,  $2 \dot{C}H_3 \rightleftharpoons \dot{C}_2H_5 + \dot{H}$ ,  $C_2H_4 + \dot{H} + (M) \rightleftharpoons \dot{C}_2H_5 + (M)$ ,  $\dot{C}H_3 + \dot{H} + (M) \rightleftharpoons CH_4 + (M)$ ,  $CO + \dot{O}H \rightleftharpoons CO_2 + \dot{H}$ ), wie es auch für die meisten Kohlenwasserstoff-Kraftstoffe im Allgemeinen zu erwarten ist. Im Vergleich zu diesen Reaktionen sind die DEM-spezifischen Reaktionen nur wenig sensitiv gegenüber der laminaren Brenngeschwindigkeit. Demzufol-

ge ist die Modellperformance nur schwer optimierbar ohne dabei den Basismechanismus zu verändern.

Im Gegensatz zur Zündverzugszeitstudie von DEM, bei der die Vorhersagen zwischen dem in dieser Arbeit entwickeltem Modell und dem aus meiner bereits veröffentlichten Arbeit [83] nahezu übereinstimmen, zeigt die Modellperformance im Fall der laminaren Brenngeschwindigkeit deutliche Unterschiede für den brennstoffreichen Bereich. Da die kraftstoffspezifischen Reaktionen in beiden Modellstudien identisch sind, kann der Grund nur in der Basischemie liegen. In meiner zuvor veröffentlichten Arbeit zu DEM wurde zur Beschreibung der C<sub>0</sub>–C<sub>4</sub>-Chemie der NUIG0.9 als Basismechanismus verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit haben Untersuchungen hierzu gezeigt, dass die Unterschiede auf Grund der geänderten C<sub>2</sub>-Chemie zurückzuführen ist. Dabei wurde festgestellt, dass die laminare Brenngeschwindigkeit von Ethylen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) für fette Bedingungen mit dem NUIG1.1 im Vergleich zu den Simulationen mit dem NUIG0.9 um bis zu 15% schneller vorhergesagt werden. Die maximale vorhergesagte Brenngeschwindigkeit des veröffentlichten DEM-Modells [83] liegt ähnlich wie bei den Untersuchungen von OME<sub>x</sub> bei einem Kraftstoff/Luft-Verhältnis von  $\phi = 1.15$ . Es ist anzumerken, dass die laminaren Brenngeschwindigkeiten bei  $\phi = 1.15$  in der damaligen Messkampagne nicht gemessen wurden. Verfolgt man jedoch den experimentellen Kurvenverlauf, so zeigt sich, dass die Spitzengeschwindigkeit zwischen  $\phi = 1.1$  und 1.15 liegen sollte.

### Speziesmessungen im Strömungsreaktor

Schließlich wurde der Reaktionsmechanismus gegen die experimentellen Datensätze eines Brennertyps Spalding-Botha aus der Arbeit von Dias und Vandooren validiert [64]. Die Autoren untersuchten die Auswirkungen der OME<sub>1</sub>- und DEM-Zugabe auf die Spezieskonzentrationen in vorgemischten, brennstoffreichen, flachen Ethylen/Sauerstoff/Argon-Flammen bei 50 mbar und einem konstanten Kraftstoff/Luft-Verhältnis von  $\phi = 2.5$ . Die Simulationen des Flachflammenbrenners wurden mit dem *burner flame solver* in Canteira [84] durchgeführt. Die Simulationen für die jeweilige Kraftstoffzusammensetzung mit einer Anfangsströmungsgeschwindigkeit von 40.3 cm/s bei einer Temperatur von 298 K und mit einem Gesamtmassenstrom von 6.0 l/min sowie die entsprechenden experimentellen Temperaturprofile durchgeführt. Die Eintrittsgeschwindigkeit des Gases wurde bei Standardbedingungen (1.01 bar, 298 K) berechnet. Bild 5.29 zeigt einen Vergleich zwischen den Simulationsergebnissen und den experimentellen Daten für wichtige Spezieskonzentrationen, nämlich DEM, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und andere relevante Zwischenspezies. Dabei sind die Molenanteile in der laminaren Niederdruckflamme von der Höhe über dem Brenner (HAB, engl. *height above burner*) abhängig, da sich mit Änderung der Höhe auch die Temperatur der Flamme ändert.

Die Simulationsergebnisse des DEM-Verbrauchs erzielen eine gute Übereinstimmung im Vergleich zu den Experimenten. Allerdings wird der Verbrauch von Ethylen und Sauerstoff für hohe Temperaturen etwas zu niedrig vorhergesagt, so dass die simulierten Molenbruchprofile einiger wichtiger Spezies Diskrepanzen zu den experimentellen Daten aufweisen. Um die Vorhersage der Molenbrüche während der DEM-Verbrennung in ethylenreichen Flammen zu verbessern, müsste die Sub-Chemie der relevanten Zwischenspezies im Basismechanismus möglicherweise im Detail überarbeitet werden, was aber nicht im Rahmen dieser Arbeit liegt.

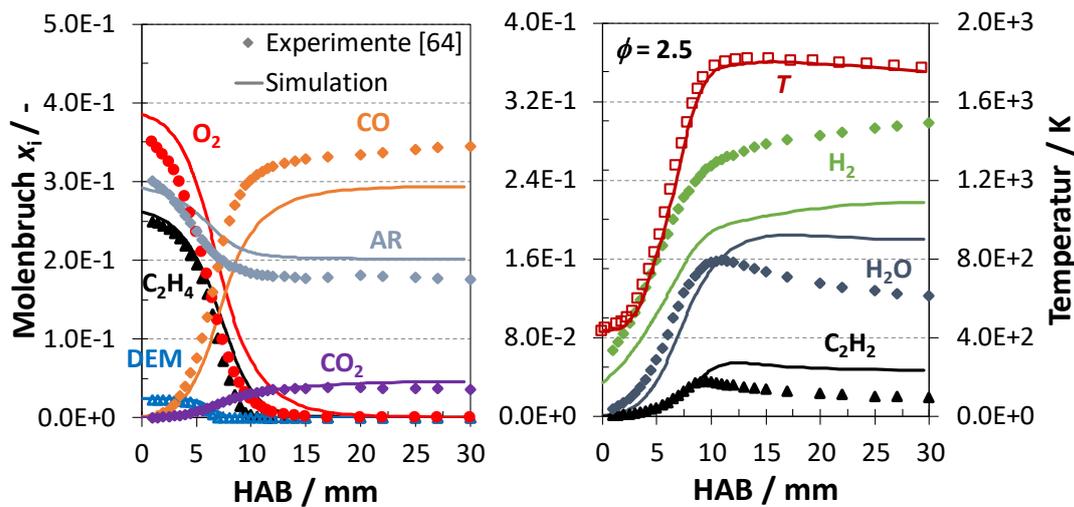


Abbildung 5.29: Molanteile der Haupt- und Zwischenspezies in einer brennstoffreichen Ethylen/DEM/Sauerstoff/Argon-Flamme einschließlich des Temperaturprofils. Experimente (Symbole) berichtet von Dias und Vandooren [64] im Vergleich zu den Simulationen (Linien) mit dem neu entwickelten DEM-Modell.

Die Vorhersage des Modells im Vergleich zu den OME<sub>1</sub>-Experimenten von Dias und Vandooren [64] sind im Anhang zu finden (s. Bild A.31) und die Simulationsergebnisse zeigen dabei eine ähnliche gute Modellperformance wie bei den DEM-Untersuchungen diskutiert wurde.

### 5.2.3 Zusammenfassung DEM

Dieses Kapitel beschäftigte sich mit der experimentellen und numerisch kinetischen Modellierungsuntersuchung der Hoch- und Niedertemperaturoxidationswege von Diethoxymethan. Die Messungen der Zündverzugszeiten von DEM wurden in einem Stoßrohr und in einem Einhubtriebwerk über ein weites Spektrum an Bedingungen durchgeführt ( $p = 10\text{--}50$  bar,  $T = 540\text{--}1170$  K, Kraftstoff/Luft-Verhältnisse von 0.5, 1.0 und 2.0 unter verschiedenen Verdünnungen). Die experimentellen Ergebnisse wurden verwendet, um den neu entwickelten Reaktionsmechanismus zu validieren. Eine zusätzliche Modellvalidierung erfolgte mit verfügbaren Literaturdaten, d. h. ST-Zündverzugszeiten unter höher

verdünnten Bedingungen, laminare Brenngeschwindigkeiten sowie Speziesmessungen in einer brennstoffreichen Ethylenflamme mit Zusatz von DEM. Wenn alle 147 Experimente zusammen mit den entsprechenden Simulationen betrachtet werden, kann der entwickelte Reaktionsmechanismus über 70% der globalen Verbrennungsparameter wiedergeben.

Die Selbstzündcharakteristik von DEM ist anders als bei den *n*-Alkanen, obwohl die Oxidationswege ähnlich sind. Trotz einer mehrstufigen Zündung wird kein NTC-Verhalten beobachtet, stattdessen wird die Hauptzündung im mittleren Temperaturbereich nahezu temperaturunabhängig. Das neu entwickelte Modell wurde zur Durchführung von Reaktionspfad- und Sensitivitätsanalysen verwendet, um die Schlüsselreaktionen aufzudecken, die die Oxidationskinetik von DEM steuern. Sie zeigen, dass die Reaktivität von DEM weitgehend durch das anfängliche Verzweigungsverhältnis bei der Produktion der drei Kraftstoffradikale gesteuert wird. Bei der niedrigsten untersuchten Temperatur können alle drei Kraftstoffradikale alkanähnliche chemisch-kinetische Niedertemperaturprozesse durchlaufen, die schließlich zu einer Kettenverzweigung führen. Mit steigender Temperatur wird das Diethoxymethylradikal mit der Radikalposition an der zentralen O–C–O-Stelle jedoch durch die schnelle  $\beta$ -Spaltung kontrolliert, die sich hemmend auf die Reaktivität auswirkt. Die unimolekulare Zersetzung trägt unter motorrelevanten Bedingungen nur geringfügig zum Verbrauch des Kraftstoffs bei.

Um die Genauigkeit und die Modellperformance weiter zu verbessern, wären weitere experimentelle Untersuchungen und Berechnungen von Niedertemperaturgeschwindigkeitskonstanten erforderlich. Insgesamt ist das neu entwickelte kinetische Modell in der Lage, die experimentellen Messungen über einen weiten Bereich von Bedingungen vorherzusagen und stellt eine wichtige Verbesserung im Verständnis der Verbrennungsschemie von DEM, insbesondere bei niedrigen Temperaturen dar.

### 5.3 Vergleich der Selbstzündeigenschaften

Zusammenfassend zeigen die in dieser Arbeit untersuchten Kraftstoffe im direkten Vergleich ein unterschiedliches Zündverhalten, trotz ähnlicher Molekülstruktur. Eine Übersicht der chemischen Zündverzugszeiten von OME<sub>1,2,3</sub>, DEM und DMC sind in Bild 5.30 dargestellt. Hierzu wurden Simulationen unter der Annahme eines konstanten Volumenreaktors bei  $p = 20$  bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft durchgeführt.

Ähnlich zum Zündverhalten von *n*-Alkanen kann auch beim OME<sub>x</sub>-Kraftstoff beobachtet werden, dass mit Verlängerung der Kettenlänge die Reaktivität steigt. Unterschied zu den *n*-Alkanen ist jedoch, dass sich durch die Verlängerung der Kettenlänge auch die Zündcharakteristik ändert. Die beiden hier untersuchten langkettigen OME<sub>x</sub>-Kraftstoffe zeigen ein anderes Zündverhalten als der kürzeste Oxymethylenetherkraftstoff OME<sub>1</sub>. Für die untersuchten Bedingungen werden die Zündverzugszeiten im mittleren Temperatur-

bereich von  $\text{OME}_{2,3}$  mehr oder weniger unabhängig von der Temperatur, wobei  $\text{OME}_3$  (DCN = 71) eine höhere Reaktivität im Vergleich zu  $\text{OME}_2$  (DCN = 64) zeigt. Darüber hinaus zeigt der Vergleich auch, dass beide Kraftstoffe ähnliche Zündverzugszeiten im Hoch- und Niedertemperaturbereich haben. Im Gegensatz dazu zeigt  $\text{OME}_1$  (DCN = 24) im gesamten Temperaturbereich eine deutlich niedrigere Reaktivität, die monoton mit abnehmender Temperatur steigt. Allerdings wird eine Änderung der Reaktivität bei niedrigen und hohen Temperaturen festgestellt. Trotz höherer DCN, zeigt DEM (DCN = 57.3) im Hochtemperaturbereich eine ähnliche Reaktivität wie  $\text{OME}_1$  und somit weisen  $\text{OME}_{2,3}$  hier eine höhere Reaktivität auf. Im mittlerem Temperaturbereich ähnelt das Zündverhalten von DEM denen von  $\text{OME}_{2,3}$ , wobei der Insensitivitätsbereich des Zündverzugs hier deutlich ausgeprägter ist und die Reaktivität kleiner ist. Dagegen zeigt ein Vergleich der Zündverzugszeiten im Niedertemperaturbereich, dass die Reaktivität von DEM gegenüber von  $\text{OME}_{1-3}$  größer ist. Im Vergleich zu DME, DEE oder längeren  $n$ -Alkanen weisen alle in dieser Arbeit untersuchten hochreaktiven Kraftstoffe kein ausgeprägtes NTC-Verhalten auf. Im Gegensatz dazu kann im Arrhenius-Diagramm für den unreaktiven Kraftstoff DMC eine konstante globale Aktivierungsenergie über den gesamten Temperaturbereich beobachtet werden (s. Bild 5.30). Zurückzuführend ist dies auf die nicht stattfindende Niedertemperaturchemie und lässt auf eine hohe Klopfestigkeit schließen, wie es mit einer Research-Oktanzahl von ROZ = 109 zu erwarten war.

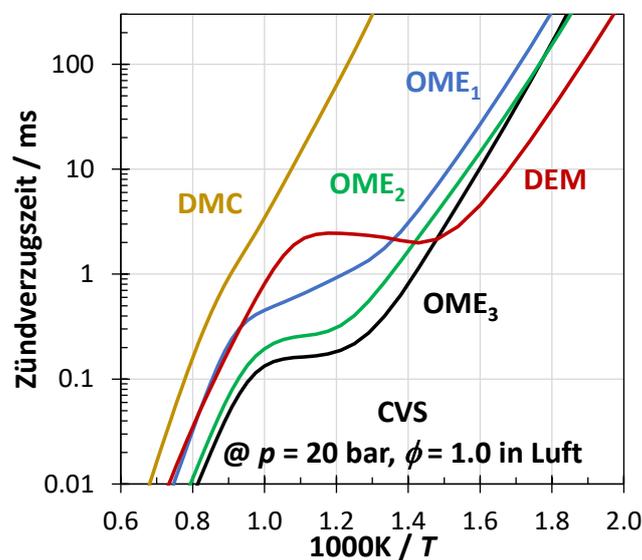


Abbildung 5.30: Vergleich der Vorhersagen zur Zündverzugszeit von  $\text{OME}_{1,2,3}$ , DEM und DMC unter Annahme eines konstanten Volumenreaktors bei  $p = 20$  bar unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft.

Mehrere Untersuchungen in dieselähnlichen Verbrennungssystemen zeigten, dass  $\text{OME}_1$  ein ungünstiges Verbrennungsverhalten aufweist, das hauptsächlich auf die niedrige DCN zurückzuführen ist [11, 153], nicht aber aufgrund der geringen Reaktivität, wie die Er-

gebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen. Trotz des deutlichen Unterschieds in der DCN, wies  $\text{OME}_1$  im Vergleich zu  $n$ -Heptan ( $\text{DCN} = 54$ ) über nahezu des gesamten untersuchten Temperaturbereich eine höhere Reaktivität auf. Die Beimischung von  $\text{OME}_1$  zu  $n$ -Heptan bewirkte eine Reduzierung der Zündverzugszeit und demzufolge ist die DCN der Reinkomponenten keine maßgebende Kenngröße für die Reaktivität des Kraftstoffgemisches. Der Hauptunterschied zwischen der DCN beschriebenen Gesamtreaktivität und der Reaktivität liegt somit in den physikalischen Prozessen, wie Zerstäubung, Verdampfung und Vermischung des Kraftstoffs nach der Einspritzung. Folglich ist die DCN keine Kennzahl zur Identifizierung der Reaktivität, was die Notwendigkeit detaillierter chemisch-kinetischer Grundlagenuntersuchungen zur Zündcharakteristik zeigt.

In Bild 5.31 sind die im Stoßrohr ermittelten chemischen Zündverzugszeiten für  $\text{OME}_x$  und DEM im Vergleich zu dieselähnlichen Kraftstoffen und anderen Reinkraftstoffen bei  $p = 20$  bar und  $T = 830$  K unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft dargestellt. Diese Bedingungen sind repräsentativ für ein Zündgüteprüfgerät mit konstanten Brennkammer Volumen, (kurz AFIDA, engl. *advanced fuel ignition delay analyzer*), das zur Bestimmung der DCN unter Normbedingungen verwendet wird. Die untersuchten  $\text{OME}_x$  zeigen eine ähnliche Abhängigkeit der DCN von der Zündverzugszeit wie die dieselähnlichen Kraftstoffe, allerdings bei einer höheren Reaktivität. Des Weiteren zeigt der Vergleich zwischen  $\text{OME}_1$  und  $n$ -Heptan eine ähnliche chemische Zündverzugszeit von etwa 1 ms, aber einen deutlichen Unterschied in der DCN. Darüber hinaus geht aus Bild 5.31 hervor, dass auch andere Reinkomponenten nicht dem für die dieselähnlichen Kraftstoffe beobachteten Trend folgen.

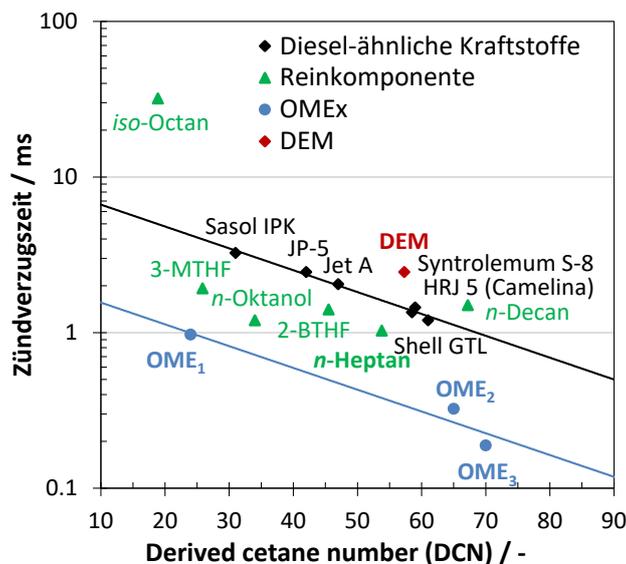


Abbildung 5.31: Variation der Zündverzugszeit mit DCN für  $\text{OME}_x$ , DEM, dieselähnliche Kraftstoffe [154] und Reinkraftstoffe [44, 87, 145, 155–160] bei  $p = 20$  bar,  $T = 830$  K,  $\phi = 1.0$  in Luft. Die Daten für Jetkraftstoffe sind Ref. [161, 162].

# 6 Zusammenfassung

Die Notwendigkeit effiziente und kohärente Lösungen für eine nachhaltige und saubere Energiezukunft zu finden, stellt derzeit eine zentrale Herausforderung unserer Gesellschaft dar. Die Reduzierung von Treibhausgasen kann durch die Verwendung alternativer, potentiell CO<sub>2</sub>-neutraler Kraftstoffe, anstelle konventioneller fossiler Kraftstoffe, erzielt werden und gelten als wichtiger Beitrag, um den anthropogenen Kohlenstoffkreislauf zu schließen. Neben der Reduzierung von Schadstoffemissionen bietet sich darüber hinaus die Möglichkeit, die Effizienz sowie die Betriebsflexibilität von technischen Verbrennungssystemen zu verbessern.

Um die Prozesse im Verbrennungsmotor besser zu verstehen, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit Untersuchungen der Nieder- bis Hochtemperaturkinetik der Di-Ether Kraftstoffe: Oxymethylenether (OME<sub>x=1-3</sub>: CH<sub>3</sub>O-[CH<sub>2</sub>O]<sub>x</sub>-CH<sub>3</sub>) und Diethoxymethan (DEM: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-CH<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Ein Schwerpunkt der Untersuchung lag dabei in der Betrachtung der Zündcharakteristik von OME<sub>1</sub>, sowie den Einfluss der Kettenstruktur auf das Zündverhalten durch Verlängerung der CH<sub>2</sub>O-Gruppe innerhalb der Molekülstruktur oder durch Ersetzen der Methylgruppe durch eine Ethylgruppe an beiden Enden. Zusätzlich wurde das Oxidationsverhalten der Molekülstruktur untersucht, bei der die CH<sub>2</sub>O-Gruppe von OME<sub>1</sub> durch eine Carbonylgruppe ersetzt wurde, da Dimethylcarbonat (DMC: CH<sub>3</sub>OC(=O)OCH<sub>3</sub>) ein stabiles Intermediat in der Niedertemperaturkinetik von OME<sub>1</sub> ist. Des Weiteren wurde der Einfluss der Zugabe von OME<sub>1</sub> auf das Selbstzündverhalten von *n*-Heptan als einfachen Einkomponenten-Modellkraftstoff für Diesel analysiert. Zur experimentellen Untersuchung der chemische Zündverzugszeit von homogenen Kraftstoff/Luft-Mischungen wurden detaillierte Grundlagenuntersuchungen im Stoßrohr und Einhubtriebwerk durchgeführt. Anhand der gewonnenen Daten konnte eine systematische Untersuchung der Zündcharakteristik aller betrachteten Kraftstoffkomponenten über einen weiten Temperaturbereich bei motorrelevanten Drücken durchgeführt werden. Zur Bestimmung wichtiger Einflussfaktoren im Selbstzündprozess des Dieselmotors und zur Optimierung des motorischen Brenn- und Emissionsverhaltens wurden für CAE-Anwendungen (engl. *computer-aided engineering*) konsistente und detaillierte kinetische Reaktionsmechanismen entwickelt. Die Vielzahl an experimentellen Datensätzen war zur vollständigen Validierung der neu entwickelten Reaktionsmechanismen für unterschiedliche Randbedingungen notwendig. Aufgrund der durchgeführten experimentellen und theoretischen Untersuchungen konnte eine ausführliche Beschreibung und ein genaues Verständnis der Verbrennungscharakteristik für die in dieser Arbeit untersuchten Kraftstoffkomponenten erzielt werden.

Eine Untersuchung des Zündverhaltens zeigte, dass durch Verlängerung der Kettenlänge sich die Zündcharakteristik ändert und die Reaktivität erhöht wird. Mit Hilfe von

numerischen Untersuchungen zur Verbrennungschemie konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Kraftstoffe trotz dieser Unterschiede dennoch deutliche Gemeinsamkeiten in ihrer komplexen Reaktionskinetik aufweisen. Die Ergebnisse zeigten, dass die Niedertemperaturreaktivität von  $\text{OME}_x$  und DEM weitgehend durch das anfängliche Verzweigungsverhältnis zur Bildung der primären und sekundären bzw. zentralen Kraftstoffradikale gesteuert wird. Für die Kraftstoffradikale mit der Radikalposition an den Methyl- und Ethyl-Endstellen sind herkömmliche alkanähnliche Niedertemperaturwege möglich, die schließlich zur Kettenverzweigung führen. Im Gegensatz dazu zersetzen sich die  $\text{OME}_x$  und DEM-Radikale mit der Radikalposition an der sekundären O–C–O-Stelle bzw. zentralen O–C–O-Stelle fast ausschließlich über die schnelle  $\beta$ -Spaltung im gesamten Temperaturbereich. Eine Addition von molekularem Sauerstoff kann für den nicht-primären Radikaltyp nur bei der niedrigsten untersuchten Temperatur ( $T \leq 600$  K) beobachtet werden. Eine detaillierte Veranschaulichung des Oxidationsschemas von  $\text{OME}_1$  zeigte, dass die Bildung des primären Kraftstoffradikal der bevorzugte Verbrauchsweg ist. Wohingegen aus den Reaktionspfadanalysen für  $\text{OME}_{2,3}$  bzw. DEM hervorging, dass die bevorzugte Abstraktionsstelle die sekundäre O–C–O-Stelle bzw. die sekundäre C–C-Stelle ist. Der Grund für die höhere Gesamtreaktivität der langkettigen Oxymethylenethern liegt in der Tatsache, dass die  $\beta$ -Spaltungsreaktion von  $\text{OME}_{2,3}$  am sekundären Kohlenstoff hochreaktive Radikale erzeugt, die schließlich die Reaktivität durch Kettenverzweigung fördern. Das unkonventionelle Selbstzündverhalten von DEM im mittleren Temperaturbereich wird durch zwei schnelle  $\beta$ -Spaltungsreaktionen im Verbrauchsweg der nicht-primären DEM-Radikale sowie durch  $\text{HO}_2$ -Eliminierungsreaktionen gesteuert. Dagegen tragen die unimolekularen Zersetzungsreaktionen von  $\text{OME}_x$  und DEM unter den untersuchten Bedingungen nur geringfügig zum Verbrauch des jeweiligen Kraftstoffs bei.

Die erzielten Ergebnisse in der Reaktionsmodellentwicklung von  $\text{OME}_1$  ermöglichen es, Rückschlüsse auf stattfindende Reaktionen zu ziehen und können für mögliche weitere oxygenierte Kraftstoffkandidaten mit ähnlicher molekularer Struktur verwendet werden. Die Parameter der Arrhenius-Gleichung für Reaktionen an der O–C–O-Verbindung, in der molekularen Struktur von Oxymethylenether, können als Analogien für Moleküle aus der Gruppe der zyklischen Ether, wie z. B. 1,3-Dioxolan, verwendet werden. Wohingegen die Geschwindigkeitskoeffizienten für Reaktionen an der primären C–O-Verbindung von  $\text{OME}_1$ , als Analogien für Moleküle aus der Gruppe der Orthoester, wie z. B. Trimethoxymethan, verwendet werden können. Ebenso können die vorgestellten Ergebnisse zur Beschreibung des Oxidationsverhalten von DEM als Grundlage zur Entwicklung neuer Reaktionsmodelle mit größeren Alkylgruppen, bspw. Dibutoxymethan, dienen.

Die Untersuchungen zur Beimischung von  $\text{OME}_1$  auf die Oxidationskinetik von *n*-Heptan zeigten, dass die Reaktivität nahezu linear mit dem  $\text{OME}_1$ -Anteil in der Kraft-

stoffmischung zunimmt. Der Grund dafür ist jedoch nicht die chemische Wechselwirkung zwischen den beiden einzelnen Kraftstoffkomponenten und ihren direkten Zwischenprodukten, sondern die Konzentrationen der kleinen freien Radikale im gemeinsamen Radikalpool, die durch die Zugabe von  $\text{OME}_1$  ansteigt. Demzufolge kann  $\text{OME}_1$  den Zündvorgang von  $n$ -Heptan über einen weiten Temperaturbereich fördern.

Dimethylcarbonat besitzt hinsichtlich seiner Zündverzugszeiten unter motorrelevanten Bedingungen ein sogenanntes Arrhenius-Verhalten, bei welchem eine stark exponentielle Abhängigkeit der Zündverzugszeit von der Temperatur vorliegt. Grund hierfür ist, dass niedertemperaturspezifische Reaktionen bei der Vorhersage zur Zündverzugszeit eine vernachlässigbare Rolle spielen, da das gebildete DMC-Radikal nach der H-Atom-Abstraktion nahezu vollständig über die  $\beta$ -Spaltungsreaktion verbraucht wird.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte ganzheitliche Ansatz aus Modellierung und Experimenten kann bei der Entwicklung und Optimierung des Brenn- und Emissionsverhaltens neuartiger Motorkonzepte helfen. Das motorische Potential von  $\text{OME}_x$  und DEM als potenzielle zukünftige Kraftstoffkandidaten konnte in vorhergehenden Studien bereits belegt werden. Eine Anwendung in Dieselmotoren ermöglicht demzufolge eine signifikante Reduzierung der Rußbildung. Aufgrund möglicher verminderter Anforderungen an das Abgasnachbehandlungssystem bieten sich dadurch auch Vorteile zur Kostenersparnis an. Demgegenüber zeigte sich schon bei sehr geringen Beimischungen von sauerstoffhaltigen, polaren Kraftstoffen im fossilen Diesel teilweise eine Einschränkung in der Materialverträglichkeit von kraftstoffführenden Komponenten. Neben der Notwendigkeit das Kraftstoff- und Einspritzsystem hinsichtlich anzupassen, muss angesichts des geringeren Heizwerts von  $\text{OME}_x$  und DEM ebenfalls die Einspritzstrategie zur vollständigen Ausnutzung des Kraftstoffpotentials optimiert werden.

Inwieweit die untersuchten alternativen Kraftstoffe oder allgemein strombasierte Kraftstoffe (E-Fuels) einen Beitrag zur nachhaltigen Mobilität leisten können, verlangt neben der Betrachtung der Einsatzmöglichkeit vor allem die Berücksichtigung vom Energieumsatz von der Herstellung bis zum Verbrauch der Kraftstoffe (*Well-to-Wheel*). Ein wesentlicher Nachteil von E-Fuels ist deren schlechterer Wirkungsgrad. Die Herstellung von E-Fuels ist sehr energieintensiv, da sowohl für das Aufspalten des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff mittels Elektrolyse, als auch für die Gewinnung von  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre durch sogenanntes *Direct-Air-Capture* viel Energie benötigt wird. Hinzu kommt die ineffiziente Umwandlung von chemischer Energie in mechanische Arbeit in Verbrennungsmotoren, wobei mehr als die Hälfte der Energie in Abwärme verloren gehen [163]. Im Gegensatz dazu haben Elektromotoren einen Wirkungsgrad von rund 95% und für dieselbe Fahrleistung benötigen batteriebetriebene Fahrzeuge in der Gesamtbetrachtung etwa fünf- bis sechsmal weniger Energie [164, 165]. Dennoch können E-Fuels einen ent-

scheidenden Beitrag zum Klimaschutz leisten und sind mehr als eine Brückentechnologie um die bestehende Bestandsflotte an Verbrenner nach 2030 weiterhin betreiben zu können. Synthetische flüssige Energieträger ermöglichen zu einem eine effiziente Speicherung fluktuierender Energie aus erneuerbaren Quellen in großen Mengen. Des Weiteren können E-Fuels verlustfrei transportiert und ohne zusätzlichen Kostenaufwand über das bestehende Tankstellennetz verteilt werden. Die Dekarbonisierung des Verkehrs durch den Einsatz von E-Fuels kann vor allem in den Transportsektoren erfolgen, bei denen in absehbarer Zeit keine batterieelektrischen Antriebssysteme aufgrund der hohen Anforderungen an mechanischer Leistung und Reichweite eingesetzt werden können. Hierzu zählen im Wesentlichen die Luftfahrt und die Schifffahrt. Entsprechendes gilt auch zur Sicherstellung eines nachhaltigen Stromerzeugungssystems, bei dem die chemisch gespeicherte Energie durch Verbrennung wieder in Elektrizität umgewandelt wird. In dieser Hinsicht gewährleisten Gasturbinen die erforderliche Brennstoff- und Lastflexibilität bei niedrigen Schadstoffemissionen.

# Literaturverzeichnis

- [1] Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Institut für Verbrennungstechnik (VT), Klimaneutrale synthetische Kraftstoffe im Verkehr, [elib.dlr.de/126963/1/DLR\\_VT\\_Fuels\\_Studie\\_Verkehr\\_V1.2.pdf](http://elib.dlr.de/126963/1/DLR_VT_Fuels_Studie_Verkehr_V1.2.pdf), Januar 2024 (2018).
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK), Klimaschutz in Zahlen, [bmwk.de/Redaktion/DE/Publikationen/Klimaschutz/klimaschutz-in-zahlen](http://bmwk.de/Redaktion/DE/Publikationen/Klimaschutz/klimaschutz-in-zahlen), Januar 2024 (2022).
- [3] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Kopernikus-Projekt: P2X, [www.kopernikus-projekte.de/projekte/p2x](http://www.kopernikus-projekte.de/projekte/p2x), januar 2024.
- [4] Y. Ren, Z. Huang, H. Miao, Y. Di, D. Jiang, K. Zeng, B. Liu, X. Wang, Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends, *Fuel* 87 (2008) 2391–2697.
- [5] M. Härtl, P. Seidenspinner, E. Jacob, G. Wachtmeister, Oxygenate screening on a heavy-duty diesel engine and emission characteristics of highly oxygenated oxymethylene ether fuel OME<sub>1</sub>, *Fuel* 153 (2015) 328–335.
- [6] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts, *Fuel* 89 (2010) 3315–3319.
- [7] J. Burger, H. Hasse, Multi-objective optimization using reduced models in conceptual design of a fuel additive production process, *Chem. Eng. Sci.* 99 (2013) 118–126.
- [8] H. Liu, Z. Wang, J. Wang, X. He, Improvement of emission characteristics and thermal efficiency in diesel engines by fueling gasoline/diesel/PODEn blends, *Energy* 97 (2016) 105–112.
- [9] Z. H. Huang, Y. Ren, D. M. Jiang, L. X. Liu, K. Zeng, B. Liu, X. B. Wang, Combustion and emission characteristics of a compression ignition engine fuelled with Diesel-dimethoxy methane blends, *Energy Convers. Manag.* 47 (11-12) (2006) 1402–1415.
- [10] L. Pellegrini, M. Marchionna, R. Patrini, Combustion Behaviour and Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in a Light-Duty Diesel Engine, SAE Techn. Pap. 2012-01-1053.
- [11] A. Omari, B. Heuser, S. Pischinger, Potential of oxymethylenether-diesel blends for ultra-low emission engines, *Fuel* 209 (2017) 232–237.

- [12] C. K. Westbrook, W. J. Pitz, H. Curran, Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 6912–6922.
- [13] A. Omari, B. Heuser, S. Pischinger, C. Rüdinger, Potential of long-chain oxymethylene ether and oxymethylene ether-diesel blends for ultra-low emission engines, *Appl. Energy* 239 (2019) 1242–1249.
- [14] N. Gaiser, T. Bierkandt, P. Oßwald, J. Zinsmeister, T. Kathrotia, S. Shaqiri, P. Hemberger, T. Kasper, M. Aigner, M. Köhler, Oxidation of oxymethylene ether (OME<sub>0–5</sub>): An experimental systematic study by mass spectrometry and photoelectron photoion coincidence spectroscopy, *Fuel* 313 (122650).
- [15] S. Deutz, D. Bongartz, B. Heuser, A. Kätelhön, L. Schulze Langenhorst, A. Omari, M. Walters, J. Klankermayer, W. Leitner, A. Mitsos, S. Pischinger, A. Bardow, Cleaner Production of Cleaner Fuels: Wind-to-Wheel - Environmental Assessment of CO<sub>2</sub>-based Oxymethylene Ether as Drop-in Fuel, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 331–343.
- [16] J. O. Drunsel, Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Methylal und Ethylal, Ph.D. thesis, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, Germany (2012).
- [17] J.-O. Weidert, J. Burger, M. Renner, S. Blagov, H. Hasse, Development of an Integrated Reaction-Distillation Process for the Production of Methylal, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 575–582.
- [18] B. G. Schieweck, J. Klankermayer, Tailor-made Molecular Cobalt Catalyst System for the Selective Transformation of Carbon Dioxide to Dialkoxymethane Ethers, *AMTZ. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 10854–10857.
- [19] K. Thenert, K. Beydoun, J. Wiesenthal, W. Leitner, J. Klankermayer, Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Dialkoxymethane Ethers Utilizing Carbon Dioxide and Molecular Hydrogen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 12266–12269.
- [20] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Haltenort, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, Efficient synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethoxymethane and trioxane over zeolites, *Fuel Process. Technol.* 165 (2017) 27–33.
- [21] J. Burre, D. Bongartz, A. Mitsos, Production of Oxymethylene Dimethyl Ethers from Hydrogen and Carbon Dioxide-Part II: Modeling and Analysis for OME<sub>3–5</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (14) (2019) 5567–5578.

- [22] W. Leitner, J. Klankermayer, S. Pischinger, K. Kohse-Höinghaus, *Advanced Biofuels and Beyond: Chemistry Solutions for Propulsion and Production*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (20) (2017) 5412–5452.
- [23] B. Lehrheuer, F. Hoppe, K. A. Heufer, S. Jacobs, H. Minwegen, J. Klankermayer, B. Heuser, S. Pischinger, Diethoxymethane as tailor-made fuel for gasoline controlled autoignition, *Proc. Combust. Inst.* 37 (4) (2019) 4691–4698.
- [24] Yale University, Pfefferle Lab Group, [pfefferlehallerslabs.yale.edu/research/combustion-0](https://pfefferlehallerslabs.yale.edu/research/combustion-0), Januar 2024.
- [25] Fuel Science Center - FSC, [www.fuelcenter.rwth-aachen.de](http://www.fuelcenter.rwth-aachen.de), Januar 2024.
- [26] L. Golka, *Kinetische Untersuchungen zur Pyrolyse oxygenierter Kohlenwasserstoffe*, Ph.D. thesis, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, Germany (2019).
- [27] D. Oestreich, *Prozessentwicklung zur Gewinnung von Oxymethylenethern (OME) aus Methanol und Formaldehyd*, Ph.D. thesis, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, Germany (2017).
- [28] B. Lumpp, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lämmermann, E. Jacob, Oxymethylene Ethers As Diesel Fuel Additives Of The Future, *MTZ Worldwide* 72 (3) (2011) 34–38.
- [29] J. Yanowitz, M. A. Ratcliff, R. McCormick, J. D. Taylor, M. J. Murphy, *Compendium of Experimental Cetane Numbers*.
- [30] B. Li, Y. Li, H. Liu, F. Liu, Z. Wang, J. Wang, Combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with biodiesel/PODE blends, *Appl. Energy* 206 (2017) 425–431.
- [31] M. Härtl, K. Gaukel, D. Pelerin, G. Wachtmeister, Oxymethylenether als potenziell CO<sub>2</sub>-neutraler Kraftstoff für saubere Dieselmotoren, *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 78 (2017) 52–58.
- [32] S. Pischinger, *Energiewandlungsmaschinen II, Kolbenmaschinen*, RWTH Aachen University, Vorlesungsskript (2006).
- [33] M. Baigmohammadi, V. Patel, S. Martinez, S. Panigrahy, A. Ramalingam, U. Burke, K. P. Somers, K. A. Heufer, A. Pekalski, H. J. Curran, A Comprehensive Experimental and Simulation Study of Ignition Delay Time Characteristics of Single Fuel C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> Hydrocarbons over a Wide Range of Temperatures, Pressures, Equivalence Ratios, and Dilutions, *Energy Fuels* 34 (2020) 3755–3771.

- [34] M. Molera, J. García Domínguez, J. Santiuste, Slow gas-phase oxidation of methylal, *An. Quim.* 70 (1974) 579–586.
- [35] C. Zhang, P. Li, Y. Li, J. He, X. Li, Shock-Tube Study of Dimethoxymethane Ignition at High Temperatures, *Energy Fuels* 28 (2014) 4603–4610.
- [36] V. Dias, X. Lories, J. Vandooren, Lean and Rich Premixed Dimethoxymethane/Oxygen/Argon Flames: Experimental and Modeling, *Combust. Sci. Technol.* 182 (2010) 350–364.
- [37] P. A. Glaude, W. J. Pitz, M. J. Thomson, Chemical kinetic modeling of dimethyl carbonate in an opposed-flow diffusion flame, *Proc. Combust. Inst.* 30 (2005) 1111–1118.
- [38] F. Gillespie, An Experimental and Modelling Study of the Combustion of Oxygenated Hydrocarbons, Ph.D. thesis, National University of Ireland, Galway, Ireland (2014).
- [39] E. Hu, Z. Gao, Y. Liu, G. Yin, Z. Huang, Experimental and modeling study on ignition delay times of dimethoxy methane/*n*-heptane blends, *Fuel* 189 (2017) 350–357.
- [40] H. J. Curran, E. M. Fisher, P.-A. Glaude, N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, D. W. Layton, P. Flynn, R. P. Durrett, A. O. zur Loye, O. C. Akinyemi, F. L. Dryer, Detailed Chemical Kinetic Modeling of Diesel Combustion with Oxygenated Fuels, SAE (2001-01-0653).
- [41] M. Mehl, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, H. J. Curran, Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions, *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011) 193–200.
- [42] K. P. Somers, J. M. Simmie, F. Gillespie, C. Conroy, G. Black, W. K. Metcalfe, F. Battin-Leclerc, P. Dirrenberger, O. Herbinet, P.-A. Glaude, P. Dagaut, C. Togbé, K. Yasunaga, R. X. Fernandes, C. Lee, R. Tripathie, H. J. Curran, A comprehensive experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2,5-dimethylfuran pyrolysis and oxidation, *Combust. Flame* 160 (11) (2013) 2291–2318.
- [43] Z. Gao, E. Hu, Z. Xu, G. Yin, Z. Huang, Low to intermediate temperature oxidation studies of dimethoxymethane/*n*-heptane blends in a jet-stirred reactor, *Combust. Flame* 207 (2019) 20–35.

- [44] K. Zhang, C. Banyon, J. Bugler, H. J. Curran, A. Rodriguez, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, C. B'Chir, K. A. Heufer, An updated experimental and kinetic modeling study of *n*-heptane oxidation, *Combust. Flame* 172 (2016) 116–135.
- [45] F. H. Vermeire, H.-H. Carstensen, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, G. B. Marin, K. M. Van Geem, Experimental and modeling study of the pyrolysis and combustion of dimethoxymethane, *Combust. Flame* 190 (2018) 270–283.
- [46] Y. Li, C.-W. Zhou, K. P. Somers, K. Zhang, H. J. Curran, The Oxidation of 2-Butene: A High Pressure Ignition Delay, Kinetic Modeling Study and Reactivity Comparison with Isobutene and 1-Butene, *Proc. Combust. Inst.* 36 (1) (2017) 403–411.
- [47] J. Herzler, M. Fikri, C. Schulz, High-pressure shock-tube study of the ignition and product formation of fuel-rich dimethoxymethane (DMM)/air and CH<sub>4</sub>/DMM/air mixtures, *Combust. Flame* 216 (2020) 293–299.
- [48] L. Marrodán, E. Royo, A. Millera, R. Bilbao, M. U. Alzueta, High Pressure Oxidation of Dimethoxymethane, *Energy Fuels* 29 (2015) 3507–3517.
- [49] W. Sun, T. Tao, M. Lailliau, N. Hansen, B. Yang, P. Dagaut, Exploration of the oxidation chemistry of dimethoxymethane: Jet-stirred reactor experiments and kinetic modeling, *Combust. Flame* 193 (2018) 491–501.
- [50] T. He, Z. Wang, X. You, H. Liu, Y. Wang, X. Li, X. He, A Chemical Kinetic Mechanism for the Low- and Intermediate-temperature Combustion of Polyoxymethylene Dimethyl Ether 3 (PODE<sub>3</sub>), *Fuel* 212 (2018) 223–235.
- [51] S. Jacobs, M. Döntgen, A. B. S. Alqaity, W. A. Kopp, L. C. Kröger, U. Burke, H. Pitsch, K. Leonhard, H. J. Curran, K. A. Heufer, Detailed kinetic modeling of dimethoxymethane. Part II: Experimental and theoretical study of the kinetics and reaction mechanism, *Combust. Flame* 205 (2019) 522–533.
- [52] S. Drost, R. Schießl, M. Werler, J. Sommerer, U. Maas, Ignition delay times of polyoxymethylene dimethyl ether fuels (OME<sub>2</sub> and OME<sub>3</sub>) and air: Measurements in a rapid compression machine, *Fuel* 258 (116070).
- [53] Q. Wang, W. Sun, L. Guo, S. Lin, P. Cheng, H. Zhang, Y. Yan, Experimental and kinetic study on the laminar burning speed, Markstein length and cellular instability of oxygenated fuels, *Fuel* 297 (120754).

- 
- [54] S. Sarathy, M. Thomson, C. Togbé, P. Dagout, F. Halter, C. Mounaim-Rousselle, An experimental and kinetic modeling study of *n*-butanol combustion, *Combust. Flame* 156 (2009) 852–864.
- [55] W. Sun, G. Wang, S. Li, R. Zhang, B. Yang, J. Yang, Y. Li, C. K. Westbrook, C. K. Law, Speciation and the laminar burning velocities of poly(oxymethylene) dimethyl ether 3 (POMDME<sub>3</sub>) flames: An experimental and modeling study, *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017) 1269–1278.
- [56] K. Alexandrino, M. U. Alzueta, H. J. Curran, An experimental and modeling study of the ignition of dimethyl carbonate in shock tubes and rapid compression machine, *Combust. Flame* 188 (2018) 212–226.
- [57] W. Sun, B. Yang, N. Hansen, C. K. Westbrook, F. Zhang, G. Wang, K. Moshhammer, C. K. Law, An experimental and kinetic modeling study on dimethyl carbonate (DMC) pyrolysis and combustion, *Combust. Flame* 164 (2016) 224–238.
- [58] J. M. Ngũgĩ, S. Richter, M. Braun-Unkhoff, C. Naumann, M. Köhler, U. Riedel, A Study on Fundamental Combustion Properties of Oxymethylene Ether-2, *ASME J. Eng. Gas Turbines Power* 144 (1) (2022) 011014.
- [59] L. Cai, S. Jacobs, R. Langer, F. vom Lehn, K. A. Heufer, H. Pitsch, Auto-ignition of oxymethylene ethers (OME<sub>*n*</sub>, *n* = 2-4) as promising synthetic e-fuels from renewable electricity: shock tube experiments and automatic mechanism generation, *Fuel* 264 (226711).
- [60] S. Ren, Z. Wang, B. Li, H. Liu, J. Wang, Development of a Reduced Polyoxymethylene Dimethyl Ethers (PODE<sub>*n*</sub>) Mechanism for Engine Applications, *Fuel* 238 (2019) 208–224.
- [61] N. Gaiser, H. Zhang, T. Bierkandt, S. Schmitt, J. Zinsmeister, T. Kathrotia, P. Hemberger, S. Shaqiri, T. Kasper, M. Aigner, P. Oßwald, M. Köhler, Investigation of the combustion chemistry in laminar, low-pressure oxymethylene ether flames (OME<sub>0–4</sub>), *Combust. Flame* 243 (112060).
- [62] C. Zhang, J. He, Y. Li, X. Li, P. Li, Ignition delay times and chemical kinetics of diethoxymethane/O<sub>2</sub>/Ar mixtures, *Fuel* 154 (2015) 346–351.
- [63] J. Herzler, J. A. Manion, W. Tsang, Single-Pulse Shock Tube Studies of the Decomposition of Ethoxy Compounds, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 5494–5499.

- [64] V. Dias, J. Vandooren, Experimental and modeling studies of  $C_2H_4/O_2/Ar$ ,  $C_2H_4$ /methylal/ $O_2/Ar$  and  $C_2H_4$ /ethylal/ $O_2/Ar$  rich flames and the effect of oxygenated additives, *Combust. Flame* 158 (2011) 848–859.
- [65] S. P. Lucas, N. J. Labbe, A. J. Marchese, B. Windom, Pre-vaporized ignition behavior of ethyl- and propyl-terminated oxymethylene ethers, *Proc. Combust. Inst.* 39 (2023) 765–774.
- [66] C. A. Daly, J. M. Simme, P. Dagaut, M. Cathonnet, Oxidation of Dimethoxymethane in a Jet-Stirred Reactor, *Combust. Flame* 125 (2001) 1106–1117.
- [67] W. K. Metcalfe, S. M. Burke, S. S. Ahmed, H. J. Curran, A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of  $C_1$ - $C_2$  Hydrocarbon and Oxygenated Fuels, *Int. J. Chem. Kinet.* 45 (2013) 638–675.
- [68] N. M. Vandewiele, K. M. Van Geem, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, Genesys: Kinetic model construction using chemo-informatics, *Chem. Eng. J.* 207 (2012) 526–538.
- [69] W. A. Kopp, L. C. Kröger, M. Döntgen, S. Jacobs, U. Burke, H. J. Curran, K. A. Heufer, K. Leonhard, Detailed kinetic modeling of dimethoxymethane. Part I: *Ab initio* thermochemistry and kinetics predictions for key reactions, *Combust. Flame* 189 (2018) 433–442.
- [70] E. R. Ritter, J. W. Bozzelli, THERM: Thermodynamic property estimation for gas phase radicals and molecules, *Int. J. Chem. Kinet.* 23 (1991) 767–778.
- [71] N. Li, S. Liu, W. Sun, X. Qin, Y. Zhao, Y. Wei, Y. Zhang, A comprehensive experimental and kinetic modeling study of dimethoxymethane combustion, *Combust. Flame* 233 (111583).
- [72] L. Golka, D. Gratzfeld, I. Weber, M. Olzmann, Temperature- and pressure-dependent kinetics of the competing C-O bond fission reactions of dimethoxymethane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 5523–5530.
- [73] K. de Ras, M. Kusenberg, G. Vanhove, Y. Fenard, A. Eschenbacher, R. J. Varghese, J. Aerssens, R. Van de Vijver, L.-S. Tran, J. W. Thybaut, K. M. Van Geem, A detailed experimental and kinetic modeling study on pyrolysis and oxidation of oxymethylene ether-2 (OME-2), *Combust. Flame* 238 (111914).
- [74] H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, A Comprehensive Modeling Study of *n*-Heptane Oxidation, *Combust. Flame* 114 (1998) 149–177.

- [75] X. Zhong, H. Wang, Q. Zuo, Z. Zheng, J. Wang, W. Yin, M. Yao, Experimental and kinetic modeling studies of polyoxymethylene dimethyl ether (PODE) pyrolysis in jet stirred reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 159 (105332).
- [76] C.-W. Zhou, Y. Li, U. Burke, C. Banyon, K. P. Somers, S. Khan, J. W. Hargis, T. Sikes, 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, *Combust. Flame* 197 (2018) 423–438.
- [77] H. Wang, Z. Yao, X. Zhong, Q. Zuo, Z. Zheng, Y. Chen, M. Yao, Experimental and kinetic modeling studies on low-temperature oxidation of Polyoxymethylene Dimethyl Ether (DMM<sub>1–3</sub>) in a jet-stirred reactor, *Combust. Flame* 245 (112332).
- [78] K. P. Shrestha, S. Eckart, A. M. Elbaz, B. R. Giri, C. Fritsche, L. Seidel, W. L. Roberts, H. Krause, F. Mauss, A comprehensive kinetic model for dimethyl ether and dimethoxymethane oxidation and NO<sub>x</sub> interaction utilizing experimental laminar flame speed measurements at elevated pressure and temperature, *Combust. Flame* 218 (2020) 57–74.
- [79] R. Li, J. M. Herreros, A. Tsolakis, W. Yang, Chemical kinetic modeling of diethoxymethane oxidation: A carbon-neutral fuel, *Fuel* 291 (2021) 120217.
- [80] H. Oertel, *Stossrohre: Theorie, Praxis, Anwendungen, mit einer Einführung in die Physik der Gase. Shock tubes*, Springer-Verlag, Wien, 1966.
- [81] E. Greene, J. P. Toennies, *Chemische Reaktionen in Stoßwellen*, Vol. 3, Steinkopff Verlag: Darmstadt, 1959.
- [82] P. Zhang, W. Ji, X. He, Z. Wang, B. Yang, C. K. Law, First-stage ignition delay in the negative temperature coefficient behavior: Experiment and simulation, *Combust. Flame* 167 (2016) 14–23.
- [83] S. Jacobs, M. Döntgen, A. B. Alqaity, R. Hesse, S. Kruse, J. Beeckmann, L. C. Kröger, P. Morsch, K. Leonhard, H. Pitsch, K. A. Heufer, A comprehensive experimental and kinetic modeling study of the combustion chemistry of diethoxymethane, *Energy Fuels* 35 (19) (2021) 16086–16100.
- [84] Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes. Version 2.4.0.
- [85] J. E. Shepherd, Shock and detonation toolbox, [shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/sdt/](http://shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/sdt/), Januar 2024.

- [86] E. L. Petersen, R. K. Hanson, Nonideal effects behind reflected shock waves in a high-pressure shock tube, *Shock waves* 10 (6) (2001) 405–420.
- [87] K. A. Heufer, J. Bugler, H. J. Curran, A comparison of longer alkane and alcohol ignition including new experimental results for *n*-pentanol and *n*-hexanol, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013) 511–518.
- [88] H. Minwegen, U. Burke, K. A. Heufer, An experimental and theoretical comparison of C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> linear ketones, *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017) 561–568.
- [89] C. Lee, S. Vranckx, K. A. Heufer, S. V. Khomik, Y. Uygun, H. Olivier, R. X. Fernandes, On the Chemical Kinetics of Ethanol Oxidation: Shock Tube, Rapid Compression Machine and detailed Modeling Study, *Z. Phys. Chem.* 226 (2012) 1–27.
- [90] C.-J. Sung, H. J. Curran, Using rapid compression machines for chemical kinetics studies, *Prog. Energy Combust. Sci.* 44 (2014) 1–18.
- [91] 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, *Prog. Energy Combust. Sci.* 63 (2017) 1–78.
- [92] A. Ramalingam, K. Zhang, A. Dhongde, L. Virnich, H. Sankhla, H. J. Curran, A. Heufer, An RCM experimental and modeling study on CH<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> oxidation at pressures up to 160 bar, *Fuel* 206 (2017) 325–333.
- [93] S. M. Burke, U. Burke, R. Mc Donagh, O. Mathieu, I. Osorio, C. Keesee, A. Morones, E. L. Petersen, W. Wang, T. A. DeVerter, M. A. Oehlschlaeger, B. Rhodes, R. K. Hanson, D. F. Davidson, B. W. Weber, C.-J. Sung, J. Santner, Y. Ju, F. M. Haas, F. L. Dryer, E. N. Volkov, E. J. K. Nilsson, A. A. Konnov, M. Alrefae, F. Khaled, A. Farooq, P. Dirrenberger, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, H. J. Curran, An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements, *Combust. Flame* 162 (2) (2015) 296–314.
- [94] L. P. Lautenschütz, Neue Erkenntnisse in der Syntheseoptimierung oligomerer Oxy-methylendimethylether aus Dimethoxymethan und Trioxan, Ph.D. thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, Germany (2015).
- [95] N. Peters, Technische Verbrennung, RWTH Aachen University, Vorlesungsskript (2010).
- [96] Lehrstuhl für Hochdruck-Gasdynamik, [hgd.rwth-aachen.de](http://hgd.rwth-aachen.de), Januar 2024.

- 
- [97] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble, *Verbrennung Physikalische-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*, 2nd Edition, Springer, 1996.
- [98] F. Joos, *Technische Verbrennung. Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen*, Springer, 2006.
- [99] G. Adam, P. Lauger, S. Günther, *Physikalische Chemie und Biophysik*, 5th Edition, Springer, 2009.
- [100] S. Arrhenius, Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren, *Z. Phys. Chem.* 4 (1889) 226–248.
- [101] J. Troe, Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. I. Strong Collision Rate Constants, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983) 161–169.
- [102] R. Gilbert, K. Luther, J. Troe, Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87 (1983) 169–177.
- [103] O. Rice, H. Ramsperger, Theorie of unimolecular gas reactions at low pressures, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 1617–1629.
- [104] L. Kassel, Studies in homogeneous gas reactions. II. Introduction of quantum theory, *J. Phys. Chem.* 32 (1928) 1065–1079.
- [105] R. Marcus, O. Rice, The Kinetics of the Recombination of Methyl Radicals and Iodine Atoms, *J. Phys. Chem.* 55 (1951) 894–908.
- [106] H. J. Curran, Developing detailed chemical kinetic mechanisms for fuel combustion, *Proc. Combust. Inst.* 37 (1) (2019) 57–81.
- [107] F. Battin Leclerc, Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates, *Prog. Energy Combust. Sci.* 34 (2008) 440–498.
- [108] J. Bugler, K. P. Somers, E. J. Silke, H. J. Curran, Revisiting the Kinetics and Thermodynamics of the Low-Temperature Oxidation Pathway of Alkane: A Case Study of the Three Pentane Isomers, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 7510–7527.
- [109] C. W. Gao, J. W. Allen, W. H. Green, R. H. West, Reaction Mechanism Generator: Automatic construction of chemical kinetic mechanisms, *Comput. Phys. Commun.* 203 (2016) 212–225.

- [110] W. Sun, Z. Liu, Y. Zhang, Y. Zhai, C. Cao, J. Yang, B. Yang, Comparing the pyrolysis kinetics of dimethoxymethane and 1,2-dimethoxyethane: An experimental and kinetic modeling study, *Combust. Flame* 226 (2021) 260–273.
- [111] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, 2007.
- [112] T. Yuan, L. Zhang, Z. Zhou, M. Xie, L. Ye, F. Qi, Pyrolysis of *n*-Heptane: Experimental and Theoretical Study, *J. Phys. Chem. A* 115 (9) (2011) 1593–1601.
- [113] LOGEresearch, [logesoft.com/logesoft-chemistry-software/](https://logesoft.com/logesoft-chemistry-software/), Januar 2024.
- [114] S. Dooley, M. P. Burke, M. Chaos, Y. Stein, F. L. Dryer, V. P. Zhukov, O. Finch, J. M. Simmie, H. J. Curran, Methyl formate oxidation: Speciation data, laminar burning velocities, ignition delay times, and a validated chemical kinetic model, *Int. J. Chem. Kinet.* 42 (9) (2010) 527–549.
- [115] T. Tan, M. Pavone, D. B. Krisiloff, E. A. Carter, Ab Initio Reaction Kinetics of Hydrogen Abstraction from Methyl Formate by Hydrogen, Methyl, Oxygen, Hydroxyl, and Hydroperoxy Radicals, *J. Phys. Chem. A* 166 (33) (2012) 8431–8443.
- [116] S. M. Villano, L. K. Huynh, H. H. Carstensen, High-Pressure Rate Rules for Alkyl + O<sub>2</sub> Reactions. 1. The Dissociation, Concerted Elimination, and Isomerization Channels of the Alkyl Peroxy Radical, *J. Chem. Phys. A* 115 (2011) 13425–13442.
- [117] S. M. Villano, L. K. Huynh, H. H. Carstensen, A. M. Dean, High-Pressure Rate Rules for Alkyl + O<sub>2</sub> Reactions. 2. The Isomerization, Cyclic Ether Formation, and  $\beta$ -Scission Reactions of Hydroperoxy Alkyl Radicals, *J. Chem. Phys. A* 116 (2012) 5068–5089.
- [118] C. F. Goldsmith, M. P. Burke, Y. Georgievskii, S. J. Klippenstein, Effect of Non-thermal Product Energy Distributions on Ketohydroperoxide Decomposition Kinetics, *Proc. Combust. Inst.* 35 (2015) 283–290.
- [119] J. S. Al-Otaibi, M. A. Abdel-Rahman, A. H. Almuqrin, T. M. El-Gogary, M. A. Mahmoud, A. M. El-Nahas, Thermo-kinetic theoretical studies on pyrolysis of dimethoxymethane fuel additive, *Fuel* 290 (119970).
- [120] L. Golka, I. Weber, M. Olzmann, Pyrolysis of dimethoxymethane and the reaction of dimethoxymethane with H atoms: A shock-tube/ARAS/TOF-MS and modeling study, *Proc. Combust. Inst.* 37 (1) (2019) 179–187.

- [121] S. Peukert, P. Sela, D. Nativel, J. Herzler, M. Fikri, C. Schulz, Direct measurement of high-temperature rate constants of the thermal decomposition of dimethoxymethane, a shock tube and modeling study, *J. Phys. Chem. A* 122 (2018) 7559–7571.
- [122] T. Yu, X. Wu, X. Zhou, A. Bodi, P. Hemberger, Hydrogen migration as a potential driving force in the thermal decomposition of dimethoxymethane: New insights from pyrolysis imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy and computations, *Combust. Flame* 222 (2020) 123–132.
- [123] T. M. Pazdera, J. Wenz, M. Olzmann, The unimolecular decomposition of dimethoxymethane: channel switching as a function of temperature and pressure, *Faraday Discussions* 238.
- [124] M. Döntgen, M. E. Fuller, S. Peukert, D. Nativel, C. Schulz, K. A. Heufer, C. F. Goldsmith, Shock Tube Study of the Pyrolysis Kinetics of Di- and Trimethoxy Methane, *Combust. Flame* 242 (112186).
- [125] J.-C. Lizardo-Huerta, B. Sirjean, P.-A. Glaude, R. Fournet, Pericyclic reactions in ether biofuels, *Proc. Combust. Inst.* 36 (1) (2017) 569–576.
- [126] U. Burke, K. P. Somers, P. O’Toole, C. M. Zinner, N. Marquet, G. Bourque, E. L. Petersen, W. K. Metcalfe, Z. Serinyel, H. J. Curran, An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures, *Combust. Flame* 162 (2015) 315–330.
- [127] H.-H. Carstensen, A. M. Dean, Rate constants for the abstraction reactions  $RO_2 + C_2H_6$ ;  $R=H$ ,  $CH_3$ , and  $C_2H_5$ , *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005) 995–1003.
- [128] C. Vovelle, A. Bonard, V. Daële, J.-L. Delfau, Kinetics of OH radical reactions with a series of symmetric acetals in the temperature range 293–617 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4939–4945.
- [129] K. Yasunaga, J. M. Simmie, H. J. Curran, T. Koike, O. Takahashi, Y. Kuraguchi, Y. Hidak, Detailed chemical kinetic mechanisms of ethyl methyl, methyl *tert*-butyl and ethyl *tert*-butyl ethers: The importance of uni-molecular elimination reactions, *Combust. Flame* 158 (2011) 1032–1036.
- [130] J. Bugler, A. Rodriguez, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, C. Togbé, G. Dayma, P. Dagaut, H. J. Curran, An experimental and modelling study of n-pentane oxidation in two jet-stirred reactors: The importance of pressure-dependent kinetics and new reaction pathways, *Proc. Combust. Inst.* 36 (1) (2017) 441–448.

- [131] S. M. Burke, W. Metcalfe, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, F. M. Haas, J. Santner, F. L. Dryer, H. J. Curran, An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 1: Speciation measurements in jet-stirred and flow reactors, *Combust. Flame* 161 (11) (2014) 2765–2784.
- [132] Y. Sakai, J. Herzler, M. Werler, C. Schulz, M. Fikri, A quantum chemical and kinetics modeling study on the autoignition mechanism of diethyl ether, *Proc. Combust. Inst.* 36 (1) (2017) 195–202.
- [133] A. Rodriguez, O. Frottier, O. Herbinet, R. Fournet, C. Fittschen, F. Battin-Leclerc, Experimental and modeling investigation of the low-temperature oxidation of dimethylether, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 7905–7923.
- [134] H. Minwegen, M. Döntgen, C. Hemken, R. D. Büttgen, K. Leonhard, K. A. Heufer, Experimental and theoretical investigations of methyl formate oxidation including hot  $\beta$ -scission, *Proc. Combust. Inst.* 37 (2019) 307–314.
- [135] L. C. Kröger, M. Döntgen, D. Firaha, W. A. Kopp, K. Leonhard, Ab initio kinetics predictions for H-atom abstraction from diethoxymethane by hydrogen, methyl, and ethyl radicals and the subsequent unimolecular reactions, *Proc. Combust. Inst.* 37 (1) (2019) 275–282.
- [136] A. Joshi, X. You, T. A. Barckholtz, H. Wang, Thermal Decomposition of Ethylene Oxide: Potential Energy Surface, Master Equation Analysis, and Detailed Kinetic Modeling, *J. Phys. Chem. A* 109 (35) (2005) 8016–8027.
- [137] M. U. Alzueta, V. Aranda, F. Monge, A. Millera, R. Bilbao, Oxidation of methyl formate and its interaction with nitric oxide, *Combust. Flame* 160 (2013) 853–860.
- [138] Z. Tang, L. Zhang, X. Chen, G. Tang, Improved Kinetic Mechanism for Diethyl Ether Oxidation with a Reduced Model, *Energy Fuels* 31 (2017) 2803–2813.
- [139] H. Nakamura, H. J. Curran, A. Polo Córdoba, W. J. Pitz, P. Dagaut, C. Togbé, S. M. Sarathy, M. Mehl, J. R. Agudelo, F. Bustamante, An experimental and modeling study of diethyl carbonate oxidation, *Combust. Flame* 162 (2015) 1395–1405.
- [140] W. Sun, T. Tao, R. Zhang, H. Liao, C. Huang, F. Zhang, X. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, Experimental and modeling efforts towards a better understanding of the high-temperature combustion kinetics of C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ethyl esters, *Combust. Flame* 185 (2017) 173–187.

- [141] M. Döntgen, W. A. Kopp, F. vom Lehn, L. C. Kröger, H. Pitsch, K. Leonhard, K. A. Heufer, Updated thermochemistry for renewable transportation fuels: New groups and group values for acetals and ethers, their radicals, and peroxy species, *Int. J. Chem. Kinet.* 53 (2021) 299–307.
- [142] W. Sun, B. Yang, N. Hansen, K. Moshhammer, The influence of dimethoxy methane (DMM)/dimethyl carbonate (DMC) addition on a premixed ethane/oxygen/argon flame, *Proc. Combust. Inst.* 36 (1) (2017) 449–457.
- [143] F. vom Lehn, S. Jacobs, C. Bariki, Q. Mao, D. Yan, J. Beeckmann, K. A. Heufer, H. Pitsch, L. Cai, Combustion kinetics of the synthetic e-fuels methyl formate and dimethyl carbonate: A modeling and experimental study, in: 30. Deutscher Flammentag, September 28-29 (2021) Hannover, Germany.
- [144] L. Marrodán, F. Monge, A. Millera, R. Bilbao, M. U. Alzueta, Dimethoxymethane Oxidation in a Flow Reactor, *Combust. Sci. Technol.* 188 (2016) 719–729.
- [145] A. Sudholt, L. Cai, J. Heyne, F. M. Haas, H. Pitsch, F. L. Dryer, Ignition characteristics of a bio-derived class of saturated and unsaturated furans for engine applications, *Proc. Combust. Inst.* 35 (3) (2015) 2957–2965.
- [146] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), NAMOSYN - Nachhaltige Mobilität durch synthetische Kraftstoffe, [namosyn.de](http://namosyn.de), Januar 2024.
- [147] T. Maier, M. Härtl, E. Jacob, G. Wachtmeister, Dimethylcarbonate (DMC) and MethylFormate (MeFo): Emission characteristics of novel, clean and potentially CO<sub>2</sub>-neutral fuels including PMP and sub-23 nm nanoparticle-emission characteristics on a spark-ignition DI-engine, *Fuel* 256 (115925).
- [148] 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, *Combust. Flame* 246 (112426).
- [149] C. Olm, I. G. Zsély, T. Varga, H. J. Curran, T. Turányi, Comparison of the performance of several recent syngas combustion mechanisms, *Combust. Flame* 162 (2015) 1793–1812.
- [150] P. Brequigny, H. Uesaka, Z. Sliti, D. Segawa, F. Foucher, G. Dayma, C. Mounaïm-Rousselle, Uncertainty in measuring laminar burning velocity from expanding methane-air flames at low pressures, in: 11<sup>th</sup> Mediterranean Combustion Symposium, June 16-20 (2019) Tenerife, Spain, hal-02163518.

- [151] J. M. Ngũgĩ, S. Richter, M. Braun-Unkhoff, C. Naumann, U. Riedel, An Investigation of Fundamental Combustion Properties of the Oxygenated Fuels DME and OME1, ASME Paper No. GT2020-14702.
- [152] S. Richter, Charakterisierung grundlegender Verbrennungseigenschaften von alternativen Treibstoffen und Treibstoffkomponenten, Ph.D. thesis, Technische Universität Bergakademie, Freiberg, Deutschland (2019).
- [153] R. Zhu, X. Wang, H. Miao, X. Yang, Z. Huang, Effect of dimethoxy-methane and exhaust gas recirculation on combustion and emission characteristics of a direct injection diesel engine, *Fuel* 90 (2011) 1731–1737.
- [154] S. Gowdagiri, W. Wang, M. A. Oehlschlaeger, A shock tube ignition delay study of conventional diesel fuel and hydroprocessed renewable diesel fuel from algal oil, *Fuel* 128 (2014) 21–29.
- [155] U. Burke, J. Beeckmann, W. A. Kopp, Y. Uygun, H. Olivier, K. Leonhard, H. Pitsch, K. A. Heufer, A comprehensive experimental and kinetic modeling study of butanone, *Combust. Flame* 168 (2016) 296–309.
- [156] B. Heuser, T. Laible, M. Jakob, F. Kremer, S. Pischinger, C8-Oxygenates for Clean Diesel Combustion, SAE technical papers 2014-01-1253.
- [157] N. Atef, G. Kukkadapu, S. Y. Mohamed, M. A. Rashidi, C. Banyon, M. Mehl, K. A. Heufer, A. Nasir, E. F. and Alfazazi, A. K. Das, C. K. Westbrook, T. Pitz, W. J. and Lu, A. Farooq, C.-J. Sung, H. J. Curran, S. M. A. Sarathy, A comprehensive iso-octane combustion model with improved thermochemistry and chemical kinetics, *Combust. Flame* 178 (2017) 111–134.
- [158] U. Pfahl, K. Fieweger, G. Adomeit, Self-ignition of diesel-relevant hydrocarbon-air mixtures under engine, *Symposium (International) on Combustion* 26 (1) (1996) 781–789.
- [159] L. Cai, H. Minwegen, J. Beeckmann, U. Burke, R. Tripathi, A. Ramalingam, L. C. Kröger, A. Sudholt, K. Leonhard, J. Klankermayer, K. A. Heufer, H. Pitsch, Experimental and numerical study of a novel biofuel: 2-Butyltetrahydrofuran, *Combust. Flame* 178 (2017) 257–267.
- [160] R. Tripathi, A. K. Ramalingam, H. Minwegen, A. B. Alqaity, K. A. Heufer, H. Pitsch, Unraveling the high reactivity of 3-methyltetrahydrofuran over 2-methyltetrahydrofuran through kinetic modeling and experiments, *Proc. Combust. Inst.* 37 (2019) 221–230.

- [161] D. Valco, G. Gentz, C. Allen, M. Colket, T. Edwards, S. Gowdagiri, M. A. Oehlschlaeger, E. Toulson, T. Lee, Autoignition behavior of synthetic alternative jet fuels: An examination of chemical composition effects on ignition delays at low to intermediate temperatures, *Proc. Combust. Inst.* 35 (3) (2015) 2983–2997.
- [162] H. Wang, M. A. Oehlschlaeger, Autoignition studies of conventional and Fischer-Tropsch jet fuels, *Fuel* 98 (2012) 249–258.
- [163] C. Haupt, Ein multiphysikalisches Simulationsmodell zur Bewertung von Antriebs- und Wärmemanagementkonzepten im Kraftfahrzeug, Ph.D. thesis, Technische Universität München, München, Germany (2013).
- [164] D. Bothe, Indirekte Elektrifizierung für eine erfolgreiche Verkehrswende, *ATZ - Automobiltechnische Zeitschrift* 120 (2018) 20–25.
- [165] VDE Verband der Elektrotechnik Elektronik Informati-  
onstechnik e.V., Antriebsportfolio der Zukunft, [vde.com/  
resource/blob/2113382/ba8b3274bcf9480b85f9bfd1d69bee80/  
\studie--antriebsportfolio-der-zukunft--pdf-datei-data.pdf](https://vde.com/resource/blob/2113382/ba8b3274bcf9480b85f9bfd1d69bee80/\studie--antriebsportfolio-der-zukunft--pdf-datei-data.pdf), Januar  
2024 (2021).

# Anhang A

In dieser Arbeit wurde ein detailliertes chemisch-kinetisches Modell für Oxymethylenether ( $\text{OME}_{x=1-3}$ :  $\text{CH}_3\text{O}-[\text{CH}_2\text{O}]_x-\text{CH}_3$ ) und Diethoxymethan (DEM:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ ) entwickelt, welches anhand eines großen experimentellen Datenpools, der in Tabelle A.1 zusammengestellt ist, validiert wurde und umfasst: Zündverzugszeitmessungen, laminare Brenngeschwindigkeiten und Speziesmessungen.

Tabelle A.1: Übersicht der untersuchten Kraftstoffgemische ( $\text{OME}_{x=1-3}$ , DEM, DMC und  $\text{OME}_1/n$ -Heptan), die Versuchsbedingungen und die verwendeten Anlagen.

Kraftstoff	Anlage	$p$ / bar	$T$ / K	$\phi$ / -	Ref.	Bild
<b>Zündverzugszeiten</b>						
$\text{OME}_1$	ST	30.0	619–1332	0.5, 1.0, 2.0	[47]	5.1
$\text{OME}_1$	RCM	9.0	606–851	0.5, 1.0, 2.0	[38]	A.1
	HPST	9.0	824–1343	0.5, 1.0, 2.0		A.1
	LPST	1.01, 3.54	1128–1854	0.5, 1.0, 2.0		A.2
$\text{OME}_1$	ST	2.03, 4.05, 10.13	1103–1454	0.5, 1.0, 2.0	[35]	A.3
$\text{OME}_{1,2}$	ST	1.0, 4.0	930–1720	1.0	[58]	A.4
$\text{OME}_2$	RCM	5.0, 10.0	606–715	0.5	[73]	A.5
$\text{OME}_3$	ST	10.0	691–1023	2.0	[59]	A.6
$\text{OME}_1/n\text{C}_7\text{H}_{16}$	ST	2.03 10.13	1100–1600	0.5, 1.0, 2.0	[39]	A.10
DMC	HPST	20.0, 40.0	960–1396	0.5, 1.0, 2.0	[56]	5.9
	LPST	2.03	1220–1585	0.5, 1.0, 2.0		A.11
DEM	ST	2.0, 4.0, 10.0	1065–1370	0.5, 1.0, 2.0	[62]	5.25
<b>Laminare Brenngeschwindigkeiten</b>						
$\text{OME}_{1,2,3}$	CCV	1.0, 3.0	443	0.8–1.6	[148]	5.18
$\text{OME}_1$	FFB	1.01	298, 328, 358	0.6–1.85	[38]	A.12
$\text{OME}_2$	CCV	1.0, 3.0, 5.0	393	0.7–1.9	[148]	A.13
$\text{OME}_{1,2}$	BB	1.0, 3.0, 6.0	473	0.6–2.0	[58, 151]	A.16
$\text{OME}_3$	SCV	1.01	408	0.7–1.6	[55]	5.19
$\text{OME}_3$	CCV	1.0	363–423	0.7–1.8	[53]	A.14
DMC	CCV	1.0	363–423	0.7–1.8	[53]	A.15
DEM	SCV	1.01, 2.5	398	0.8–1.7	[83]	5.28

Kraftstoff	Anlage	$p$ / bar	$T$ / K	$\phi$ / -	Ref.	Bild
<b>Speziesmessungen</b>						
OME <sub>1</sub>	JSR	1.07	500–1100	0.25, 1.0, 2.0, $\infty$	[45]	A.17-A.20
OME <sub>1</sub>	JSR	10.0	450–1200	0.2, 0.5, 1.5	[49]	A.21-A.23
OME <sub>1,2,3</sub>	JSR	1.06	500–950	0.5, 1.0, 2.0	[77]	5.20, A.24-A.25
OME <sub>1,2,3</sub>	JSR	1.04	450–1080	$\infty$	[75]	A.26
OME <sub>1,2,3</sub>	SR*	1.01	750–1250	0.8, 1.2, 2.0	[14]	A.27-A.29
OME <sub>1,2,3</sub>	FFB	0.04	455–2100	1.7	[61]	A.30
OME <sub>1</sub> / <i>n</i> C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	JSR	1.01	500–1100	0.5, 1.0, 2.0	[43]	5.7, A.32-A.34
OME <sub>1</sub> , DEM	FFB	0.05	400–1820	2.5	[64]	A.31, 5.29

\* Strömungsreaktor

## A.1 Zündverzugszeiten: OME<sub>1,2,3</sub>, OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan, DMC

Die Simulationen der Zündverzugszeiten wurden unter der Annahme eines Reaktormoduls mit konstantem Druck bzw. unter der Annahme eines konstanten Volumenreaktors (einschließlich der Anlageneffekte) in Cantera [84] durchgeführt.

Das neu entwickelte OME<sub>1-3</sub>-Modell dieser Arbeit wird anhand von Zündverzugszeitmessungen aus der Rapid Compression Machine (RCM) und den Nieder- und Hochdruckstoßrohranlagen (LPST, HPST) von der NUI in Galway validiert [38]. Bild A.1 zeigt die Datensätze der RCM- und HPST-Experimente für eine homogene OME<sub>1</sub>-Kraftstoffmischung in Luft mit Kraftstoff/Luft-Verhältnissen von 0.5 bis 2.0 über einen weiten Temperaturbereich (606–1332 K) bei 9.0 bar.

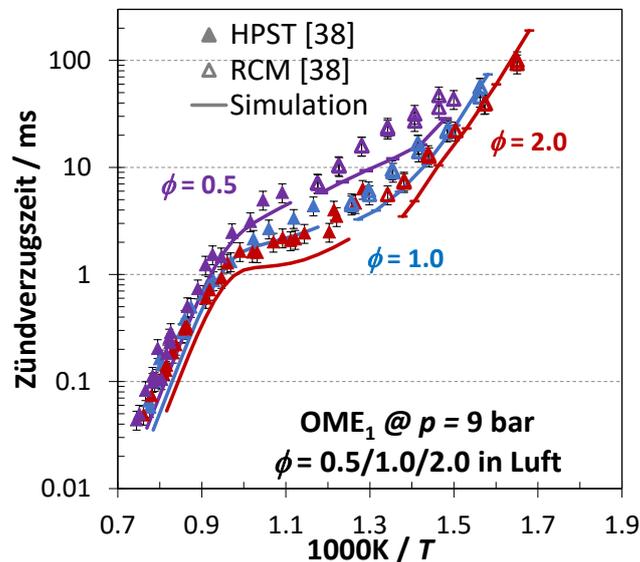


Abbildung A.1: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von OME<sub>1</sub> aus der Arbeit von Gillespie [38] (volle Symbole: HPST, offene: RCM) und den Simulationsergebnissen mit dem OME<sub>1-3</sub>-Modell aus dieser Arbeit, einschließlich unter Berücksichtigung der Anlageneffekte (Linien).

Bild A.2 zeigt den Vergleich der LPST-Zündverzugszeiten für OME<sub>1</sub>, hochverdünnt in Argon mit Kraftstoff/Luft-Verhältnissen von 0.5 bis 2.0 bei Drücken von 1.013 und 3.54 bar in einem Temperaturbereich zwischen 1128 K und 1854 K [38]. Die Kraftstoffkonzentration von 1% wurde für alle Untersuchungen konstant gehalten.

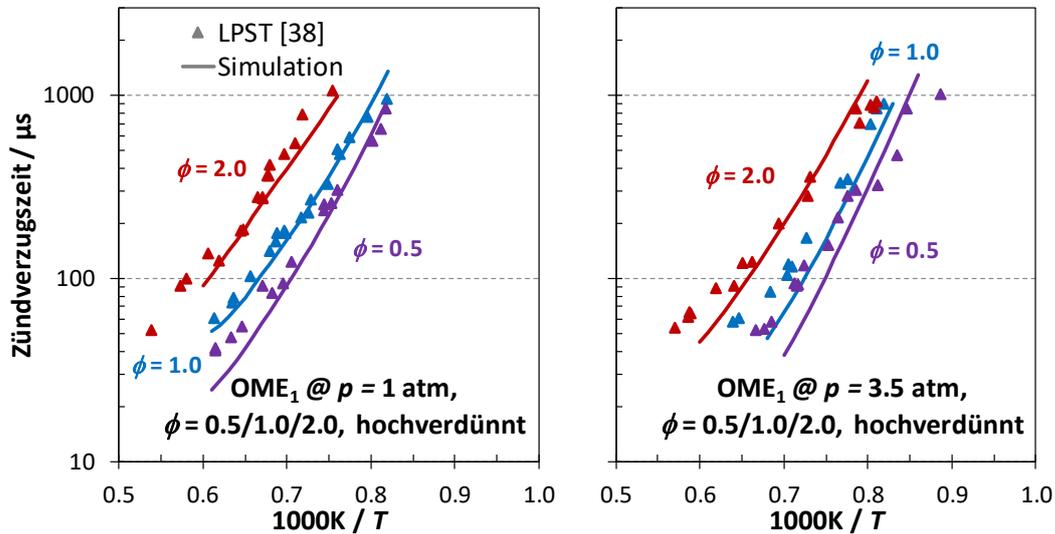


Abbildung A.2: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von OME<sub>1</sub> aus der Arbeit von Gillespie [38] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem OME<sub>1-3</sub>-Modell aus dieser Arbeit (Linien).

Zhang et al. [35] hat die Zündverzugszeiten bei hohen Temperaturen zwischen 1103 K und 1454 K und Drücken zwischen 2.03 bar und 10.13 bar unter verdünnten Bedingungen in einem Stoßrohr gemessen. Eine Übersicht über die entsprechenden Mischungsbedingungen findet sich in Tabelle A.2. Der Einfluss von Druck und Verdünnungsgrad auf die Zündverzugszeiten sind in Bild A.3 dargestellt.

Tabelle A.2: Übersicht der OME<sub>1</sub>/O<sub>2</sub>/Ar-Mischungen aus der experimentellen Arbeit von Zhang et al. [35].

Mischung	OME <sub>1</sub> / %	O <sub>2</sub> / %	Ar / %	Ar/O <sub>2</sub> -Verhältnis	φ / -
A	1.0	4.00	95.0	23.75	1.0
B	0.5	2.00	97.5	48.75	1.0
C	2.0	8.00	90.0	11.25	1.0
D	1.98	3.96	94.06	23.75	2.0
E	0.503	4.02	95.477	23.75	0.5

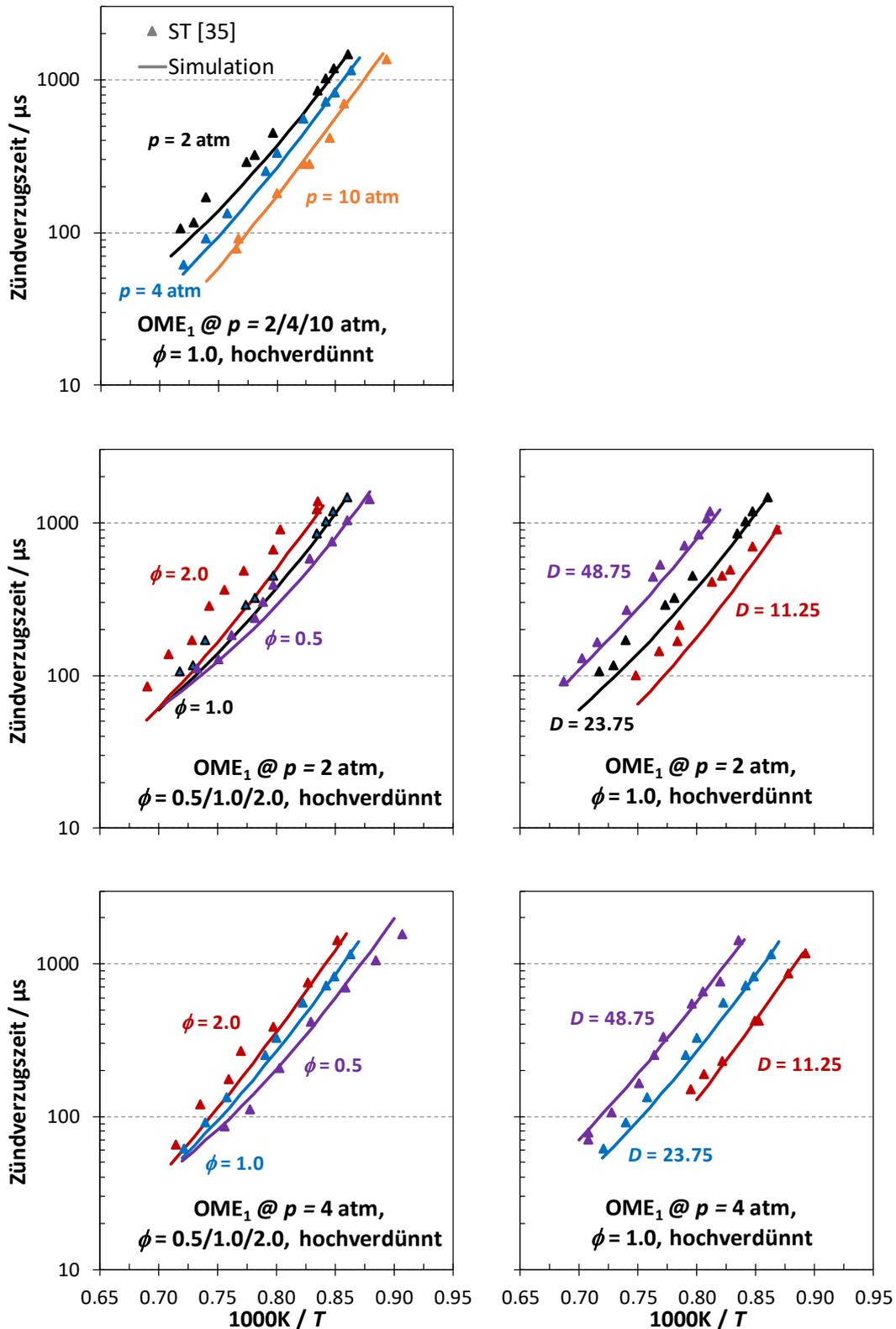


Abbildung A.3: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von OME<sub>1</sub> aus der Arbeit von Zhang et al. [35] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem OME<sub>1-3</sub>-Modell aus dieser Arbeit (Linien).

Die ST-Zündverzugszeitmessungen von Ngũgĩ et al. [58] für OME<sub>1,2</sub> sind im Bild A.4 dargestellt. Die Experimente wurden bei Drücken von 1 bar und 4 bar und Temperaturen zwischen 930 K und 1720 K unter stöchiometrischen Bedingungen bei einer Verdünnung von 1:5 mit N<sub>2</sub> durchgeführt. Die Messungen werden dabei mit den entsprechenden Simulationen ergänzt.

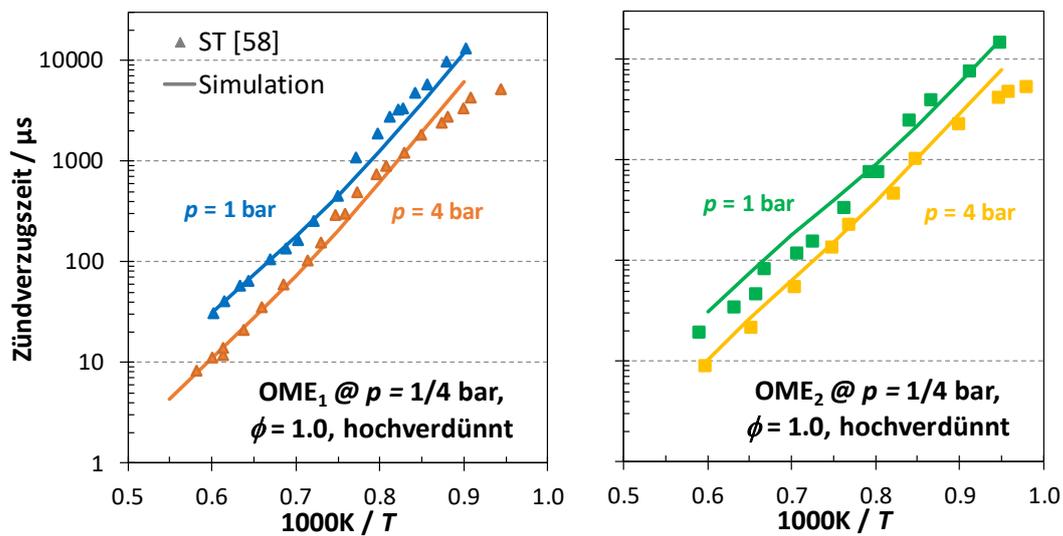


Abbildung A.4: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von OME<sub>1,2</sub> aus der Arbeit von Ngũgĩ et al. [58] (Symbole) und den Simulationsergebnisse mit dem OME<sub>1-3</sub>-Modell aus dieser Arbeit (Linien).

Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von  $\text{OME}_2$  in verdünnten Bedingungen bei Drücken von 5 und 10 bar unter brennstoffarmen Bedingungen ( $\phi = 0.5$ ) aus der Arbeit von Ras et al. [73]. Hierbei wurde die ULille RCM verwendet, um die Zündverzugszeitmessungen von  $\text{OME}_2$  mit einem Inertgas/ $\text{O}_2$ -Verhältnis von 4 durchzuführen. Als Inertgase wurden  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und Ar verwendet.

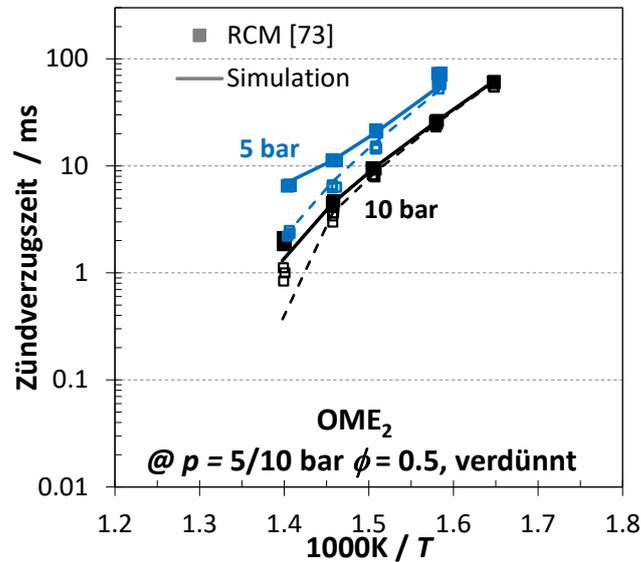


Abbildung A.5: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von  $\text{OME}_2$  aus der Arbeit von Ras et al. [73] (volle Symbole: Hauptzündung, offene Symbole: erste Stufe-Zündung) und den Simulationsergebnissen mit dem  $\text{OME}_{1-3}$ -Modell aus dieser Arbeit, einschließlich unter Berücksichtigung der Anlageneffekte (durchgezogene Linien: Hauptzündung, gestrichelte Linien: erste Stufe-Zündung).

In Bild A.6 sind die Zündverzugszeitmessungen für OME<sub>3</sub> aus meiner vorherigen veröffentlichten Arbeit [59] dargestellt. Die ST-Datensätze wurden bei einem Druck von 10 bar und Temperaturen zwischen 691 K und 1023 K unter brennstoffreichen Bedingungen ( $\phi = 2.0$ ) in Luft durchgeführt.

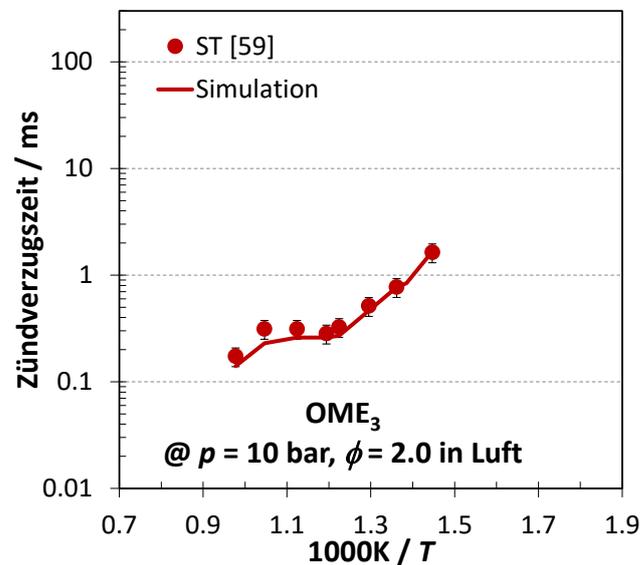


Abbildung A.6: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von OME<sub>3</sub> aus meiner Arbeit [59] (volle Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem OME<sub>1-3</sub>-Modell aus dieser Arbeit, einschließlich unter Berücksichtigung der Anlageneffekte (durchgezogene Linie).

In den Bildern A.7–A.9 sind die kinetische und experimentelle Untersuchungen der Zündeigenschaften von verschiedenen OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Kraftstoffmischungen mit einem Anteil von 20 Vol.-% OME<sub>1</sub> (Blend20) bis zu 80 Vol.-% OME<sub>1</sub> (Blend80) bei 20 bar in einem Temperaturbereich von 612–1199 K unter stöchiometrischen Bedingungen in Luft dargestellt. Alle Kraftstoffmischungen wurden im Kinetikstoßrohr (ST) und im Einhubtriebwerk (RCM) am Lehrstuhl für Hochdruck-Gasdynamik (HGD) der RWTH Aachen University durchgeführt, um das Zündverhalten sowohl im Hoch- als auch im Niedertemperaturbereich zu untersuchen. Die experimentelle Zündverzugszeitstudie von OME<sub>1</sub> als Reinkraftstoff wurde bereits in meiner zuvor veröffentlichten Arbeit [51] vorgestellt, die Stoßrohrexperimente für *n*-Heptan stammen aus der Arbeit von Zhang et al. [44]. Alle anderen Zündverzugszeitmessungen wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Die vorgestellten Kraftstoffmischungen zeigen eine zweistufige Zündung. Bis auf die OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Kraftstoffmischung: 80/20 besitzen alle Kraftstoffmischungen ein NTC-Verhalten. Die Kraftstoffmischung mit dem höchsten OME<sub>1</sub>-Anteil zeigt dagegen eine ähnliche Hauptzündungscharakteristik wie OME<sub>1</sub> als Reinstoff.

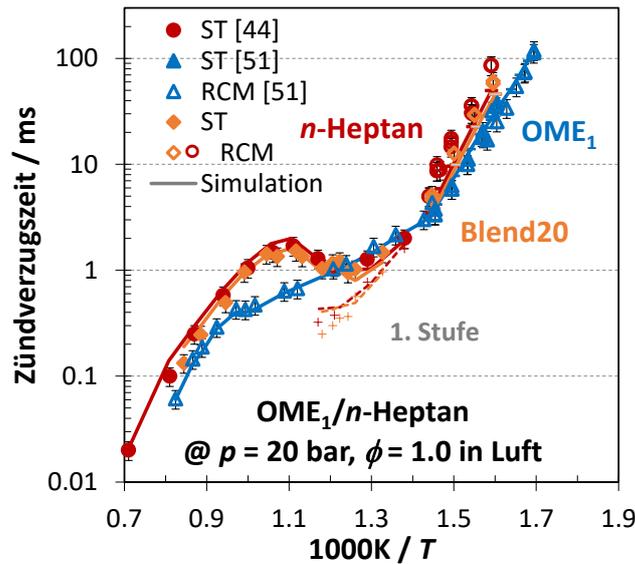


Abbildung A.7: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Kraftstoffmischung: 20/80 (Blend20). Experimente aus dieser Arbeit und den Arbeiten von [44, 51] (volle Symbole: ST-Hauptzündung, offene Symbole: RCM-Hauptzündung, Kreuz-Symbole: erste Stufe-Zündung), Simulationsergebnisse mit dem OME<sub>1</sub>-Modell aus dieser Arbeit, einschließlich unter Berücksichtigung der Anlageneffekte (durchgezogene Linien: Hauptzündung, gestrichelte Linien: erste Stufe-Zündung).

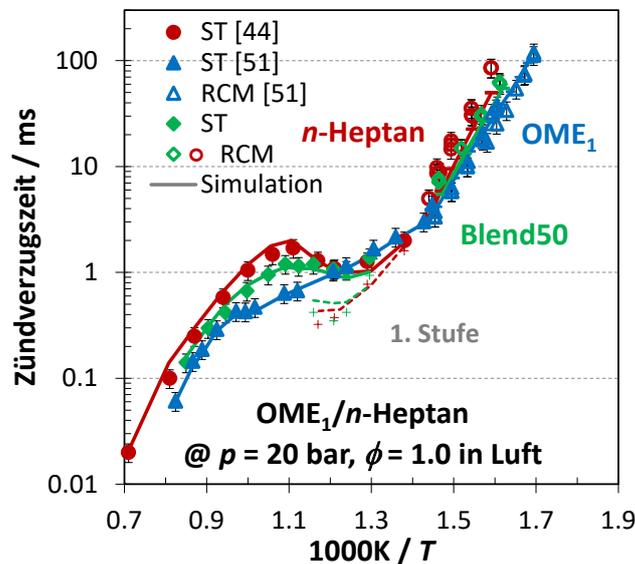


Abbildung A.8: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Kraftstoffmischung: 50/50 (Blend50). Experimente aus dieser Arbeit und den Arbeiten von [44, 51] (volle Symbole: ST-Hauptzündung, offene Symbole: RCM-Hauptzündung, Kreuz-Symbole: erste Stufe-Zündung), Simulationsergebnisse mit dem OME<sub>1</sub>-Modell aus dieser Arbeit, einschließlich unter Berücksichtigung der Anlageneffekte (durchgezogene Linien: Hauptzündung, gestrichelte Linien: erste Stufe-Zündung).

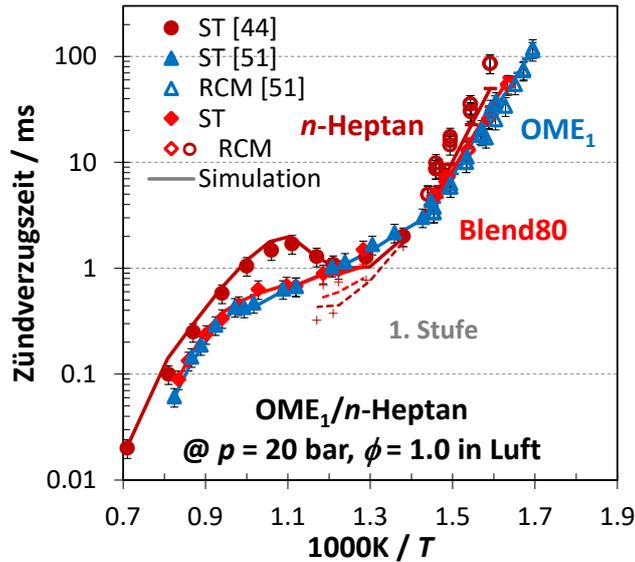


Abbildung A.9: Vergleich zwischen experimentellen Zündverzugszeiten von OME<sub>1</sub>/n-Heptan-Kraftstoffmischung: 80/20 (Blend80). Experimente aus dieser Arbeit und den Arbeiten von [44, 51] (volle Symbole: ST-Hauptzündung, offene Symbole: RCM-Hauptzündung, Kreuz-Symbole: erste Stufe-Zündung), Simulationsergebnisse mit dem OME<sub>1</sub>-Modell aus dieser Arbeit, einschließlich unter Berücksichtigung der Anlageneffekte (durchgezogene Linien: Hauptzündung, gestrichelte Linien: erste Stufe-Zündung).

Das neu entwickelte OME<sub>1</sub>-Modell wurde auch anhand den OME<sub>1</sub>/n-Heptan-Zündverzugszeitmessungen von Hu et al. [39] bei hohen Temperaturen zwischen 1100 K und 1600 K und Drücken von 2 atm und 10 atm validiert, wobei das Kraftstoff/Luft-Verhältnis von 0.5 bis 2.0 unter hochverdünnten Bedingungen in einem Stoßrohr variiert (s. Tabelle A.3). Die Ergebnisse sind im Bild A.10 dargestellt.

Tabelle A.3: Übersicht der OME<sub>1</sub>/n-Heptan/O<sub>2</sub>/Ar-Mischungen aus der experimentellen Arbeit von Hu et al. [39].

Mischung	OME <sub>1</sub> / %	n-Heptan / %	O <sub>2</sub> / %	Ar / %	OME <sub>1</sub> /n-Heptan-Verhältnis	$\phi$ / -
1	0.998	0.0	4.044	95.010	100/0	1.0
2	0.599	0.150	4.044	95.207	80/20	1.0
3	0.086	0.342	4.112	95.460	20/80	1.0
4	0.998	0.0	3.992	95.010	100/0	2.0
5	1.155	0.289	3.898	94.658	80/20	2.0
6	0.168	0.671	4.026	95.136	20/80	2.0
7	0.512	0.0	4.094	95.394	100/0	0.5
8	0.305	0.076	4.122	95.497	80/20	0.5
9	0.043	0.173	4.156	95.627	20/80	0.5

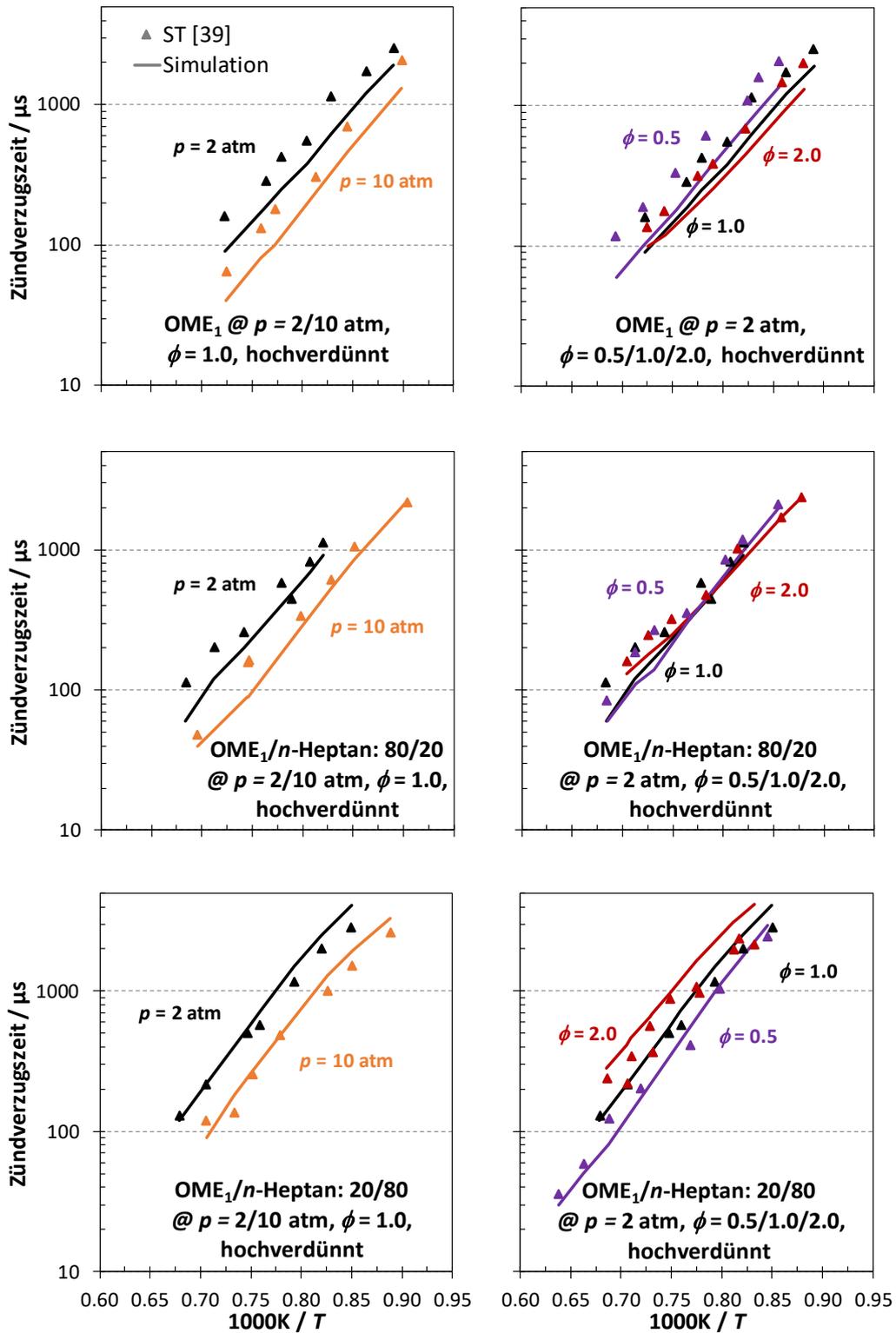


Abbildung A.10: Vergleich zwischen den Zündverzugszeiten der OME<sub>1</sub>/n-Heptan/O<sub>2</sub>/Ar-Mischungen aus der experimentellen Arbeit von Hu et al. [39] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem OME<sub>1</sub>-Modell aus dieser Arbeit (Linien).

Eine experimentelle Untersuchung der Zündverzugszeit von Dimethylcarbonat (DMC) wurde von Alexandrino et al. [56] in einem Niederdruckstoßrohr durchgeführt. Die Messungen erfolgten zwischen Temperaturen von 1022 K bis 1585 K bei einem Druck von 2.03 bar unter hochverdünnten Bedingungen in Argon mit Kraftstoff/Luft-Verhältnissen von 0.5 bis 2.0. Die Kraftstoffkonzentrationen (0.75% und 1.75%) wurden bei den jeweiligen konstant gehalten. Bild A.11 zeigt den Vergleich Zündverzugszeitmessungen und den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus für DMC, welcher als Sub-Mechanismus in dem neu entwickelten OME<sub>1</sub>-Mechanismus implementiert ist.

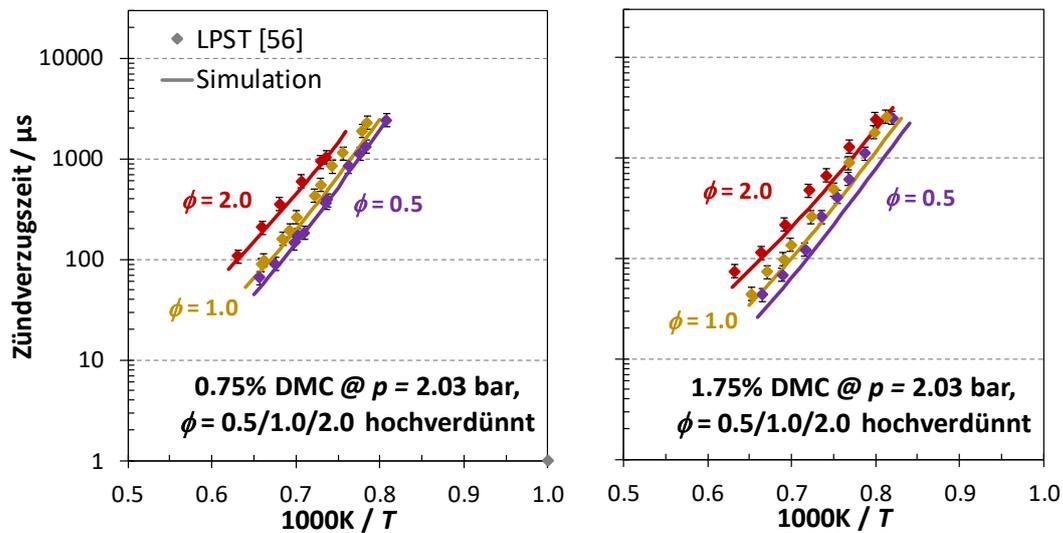


Abbildung A.11: Vergleich zwischen den Zündverzugszeiten der DMC/O<sub>2</sub>/Ar-Mischungen aus der experimentellen Arbeit von Alexandrino et al. [56] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem DMC-Modell aus dieser Arbeit (Linien).

## A.2 Laminare Brenngeschwindigkeiten: OME<sub>1,2,3</sub>, DMC

Die Simulationen der laminaren Brenngeschwindigkeiten wurden durch Verwendung des *free flame solver* in Cantera [84] durchgeführt.

Zur weiteren Validierung des neu entwickelten chemisch-kinetischen Modells wurden Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeiten von Gillespie [38] verwendet und mit den Vorhersagen des Modells verglichen. Die Experimente wurden im Flat-flame burner (FFB) an der Université de Lorraine bei einem Druck von 1 atm und verschiedenen Anfangstemperaturen von 298 K, 328 K und 358 K sowie bei Kraftstoff/Luft-Verhältnisse von 0.60 bis 1.85 in Luft durchgeführt. Die experimentell ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeiten von Gillespie und die Vorhersage des entwickelten kinetischen OME<sub>1-3</sub>-Modells sind in Bild A.12 dargestellt.

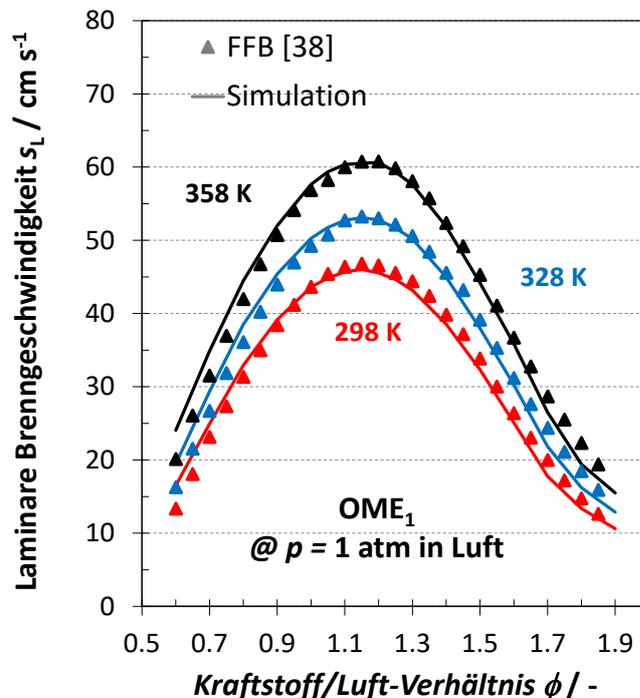


Abbildung A.12: Vergleich zwischen den experimentellen laminaren Brenngeschwindigkeiten von OME<sub>1</sub> aus der Arbeit von Gillespie [38] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem OME<sub>1-3</sub>-Modell aus dieser Arbeit (Linien).

Bild A.13 zeigt die laminaren Brenngeschwindigkeiten von OME<sub>2</sub> in Luft, die in einer zylindrischen Brennkammer (CCV) der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt wurden [148]. Die Validierung des Modells erfolgt bei einer Anfangstemperatur von 393 K für Drücke zwischen 1 und 5 bar und bei Kraftstoff/Luft-Verhältnisse von 0.6 bis 1.9.

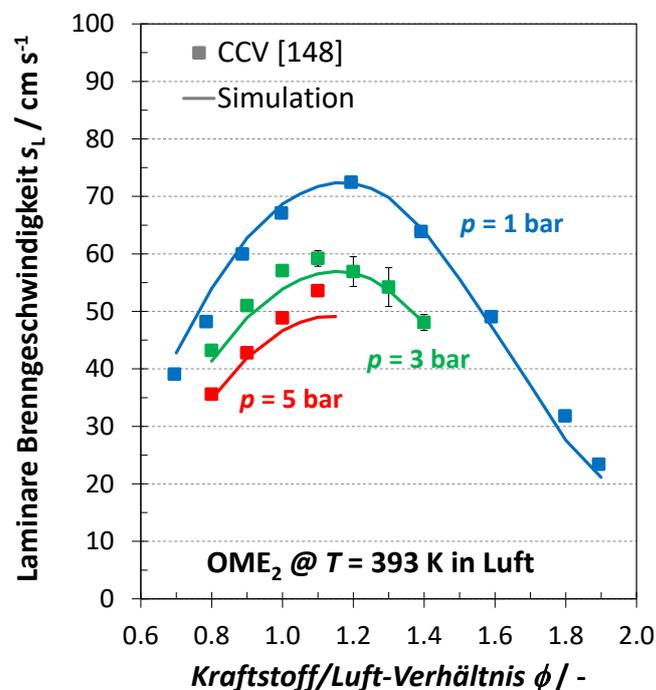


Abbildung A.13: Vergleich zwischen den experimentellen laminaren Brenngeschwindigkeiten von OME<sub>2</sub> aus der Arbeit von Shrestha et al. [148] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem OME<sub>1-3</sub>-Modell aus dieser Arbeit (Linien).

Eine experimentelle Untersuchung der laminaren Brenngeschwindigkeiten von OME<sub>3</sub> und DMC wurde von Wang et al. [53] in einer zylindrischen Brennkammer (CCV) durchgeführt. Die experimentell ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeiten von Wang et al. [53] und die Vorhersagen des entwickelten kinetischen Modells dieser Arbeit sind in Bild A.14–A.15 dargestellt ( $T = 363$  K, 393 K und 423 K,  $p = 1$  bar, Kraftstoff/Luft-Verhältnisse von 0.7 bis zu 1.8 in Luft).

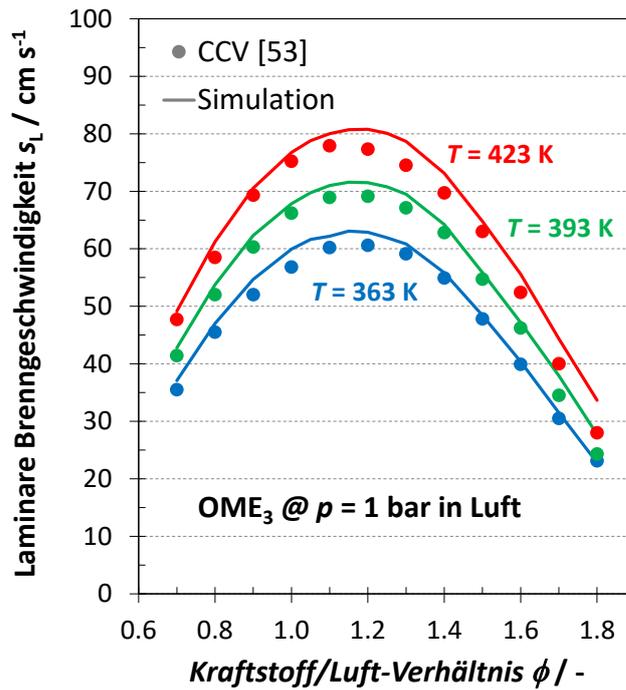


Abbildung A.14: Vergleich zwischen den experimentellen laminaren Brenngeschwindigkeiten von OME<sub>3</sub> aus der Arbeit von Wang et al. [53] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem OME<sub>1-3</sub>-Modell aus dieser Arbeit (Linien).

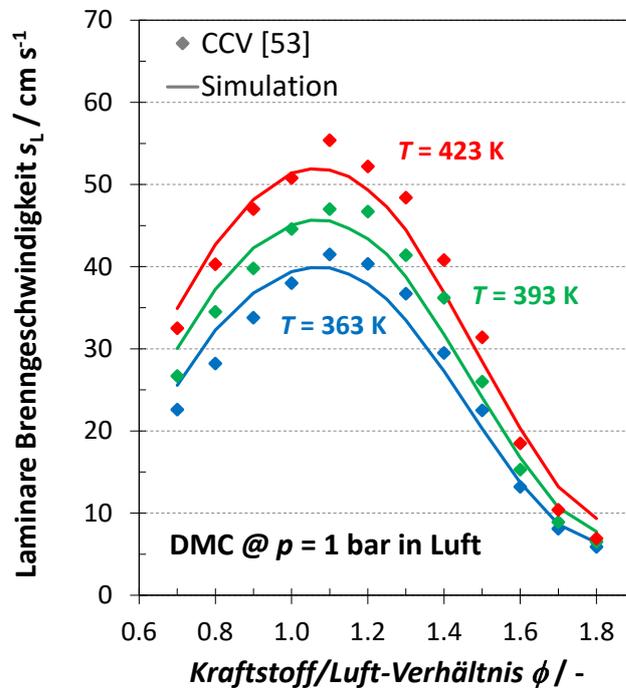


Abbildung A.15: Vergleich zwischen den experimentellen laminaren Brenngeschwindigkeiten von DMC aus der Arbeit von Wang et al. [53] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem OME<sub>1-3</sub>-Modell aus dieser Arbeit (Linien).

Ngũgĩ et al. [58, 151] untersuchte die laminaren Brenngeschwindigkeiten von  $\text{OME}_{1,2}$  mit einem Bunsenbrenner (kurz BB) unter der Anwendung der Kegelwinkelmethode bei einer Anfangstemperatur von 473 K und Drücken von 1 bar, 3 bar und 6 bar. Das Kraftstoff/Luft-Verhältnis deckt dabei einen Bereich von 0.6 bis 2.0 ab. Bild A.16 zeigt einen Vergleich zwischen den experimentell ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeiten und den Vorhersagen des neu entwickelten  $\text{OME}_x$ -Modells.

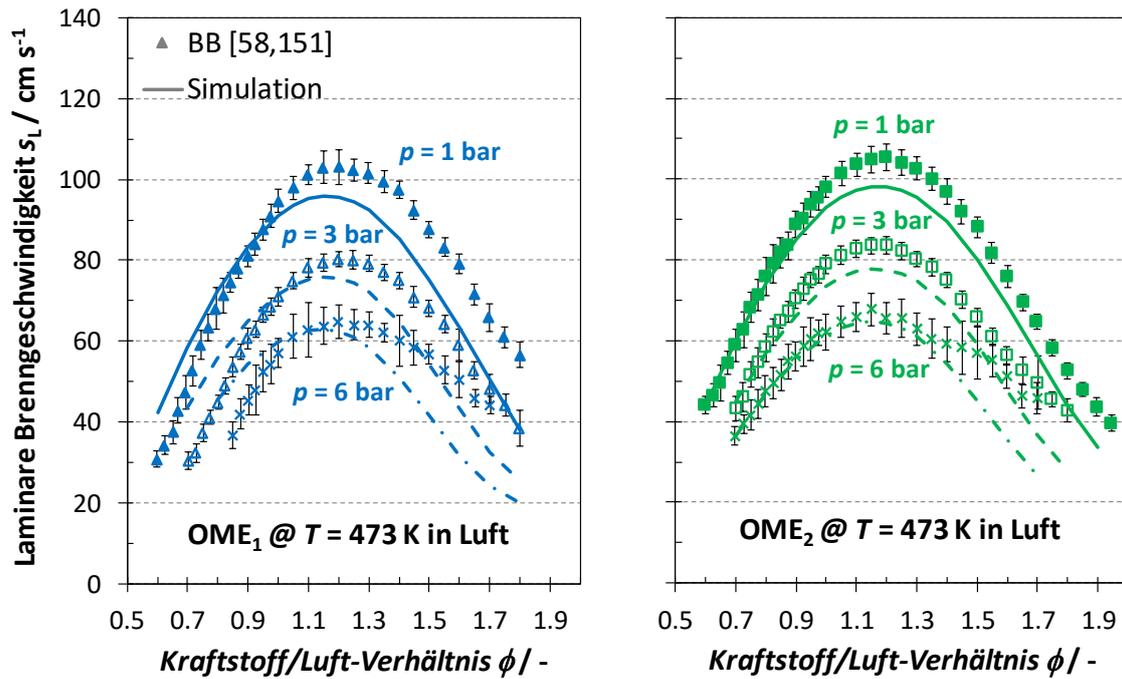


Abbildung A.16: Vergleich zwischen den experimentellen laminaren Brenngeschwindigkeiten von  $\text{OME}_{1,2}$  aus der Arbeit von Ngũgĩ et al. [58, 151] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem  $\text{OME}_{1-3}$ -Modell aus dieser Arbeit (Linien).

### A.3 Speziesmessungen: OME<sub>1,2,3</sub>, OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan

Die Simulationen der Speziesmessungen im JSR wurden durch Verwendung des *perfectly stirred reactor modul* in Cantera [84] durchgeführt.

Zur Validierung des neu entwickelten Modells wurden die experimentellen Datensätze aus einem homogenisierten Rührreaktor (JSR) verwendet, die von Vermeire et al. [45] berichtet wurden. Die Messungen von Vermeire et al. [45] wurden in einem isothermen Quarz-JSR mit OME<sub>1</sub>/O<sub>2</sub>/He-Mischungen durchgeführt, mit verschiedenen Kraftstoff/Luft-Verhältnissen von  $\phi = 0.25, 1.0, 2.0$  und  $\infty$ , bei einem Druck von 1.07 bar in einem Temperaturbereich von 500 K bis 1100 K (s. Bilder A.17–A.20). Dabei wurde die Kraftstoffkonzentration von 1% für alle Untersuchungen konstant gehalten und die Verweilzeit auf 2.83 s festgelegt.

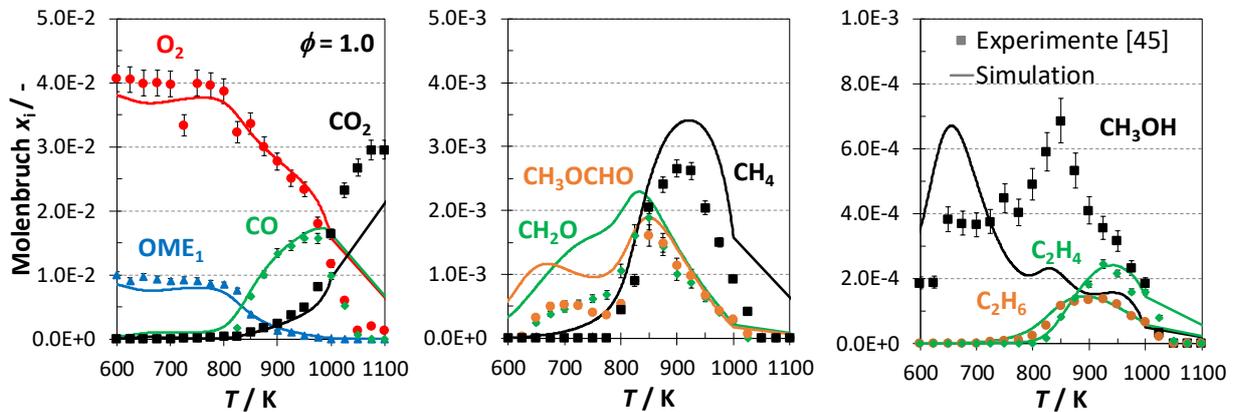


Abbildung A.17: Vergleich zwischen den experimentellen Daten von OME<sub>1</sub> aus der Arbeit von Vermeire et al. [45] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem OME<sub>1-3</sub>-Modell aus dieser Arbeit (Linien) unter stöchiometrischen Bedingungen ( $\phi = 1.0$ ).

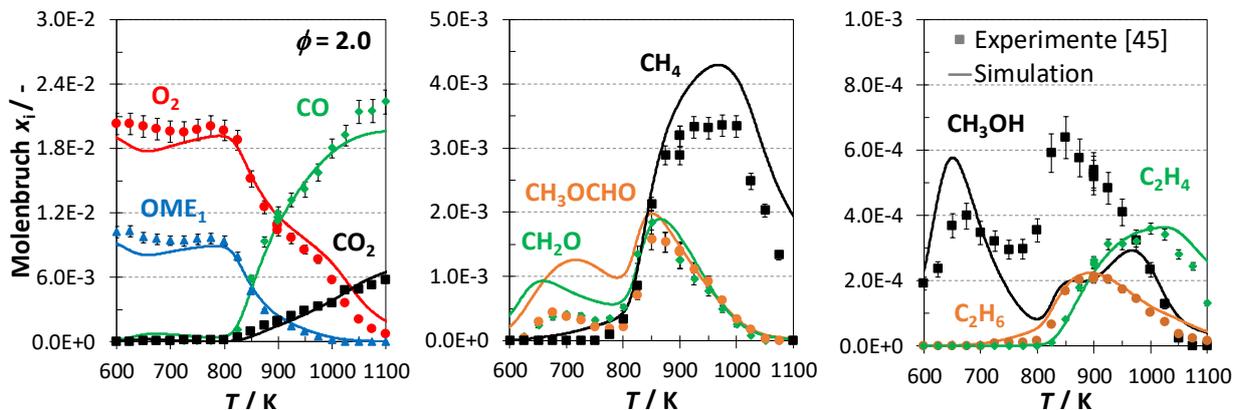


Abbildung A.18: Vergleich zwischen den experimentellen Daten von OME<sub>1</sub> aus der Arbeit von Vermeire et al. [45] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem OME<sub>1-3</sub>-Modell aus dieser Arbeit (Linien) unter brennstoffreichen Bedingungen ( $\phi = 2.0$ ).

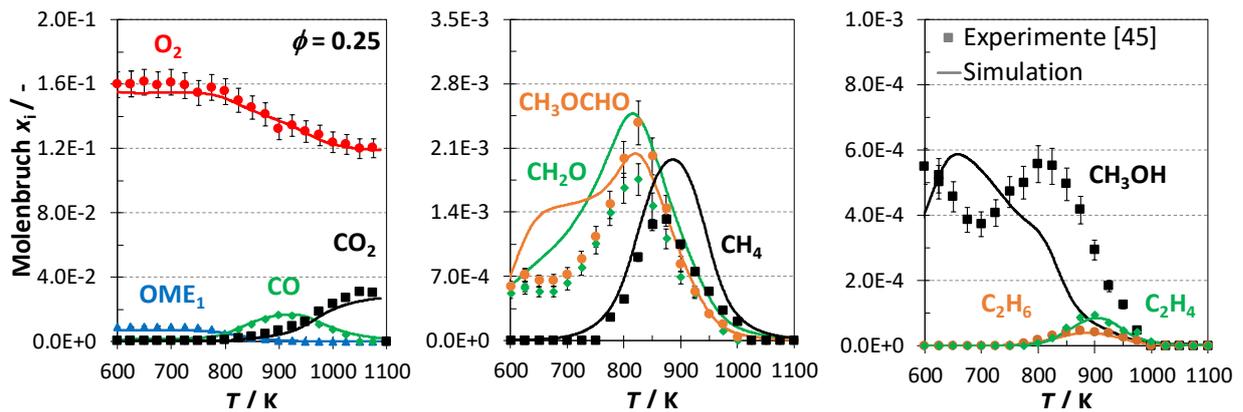


Abbildung A.19: Vergleich zwischen den experimentellen Daten von  $OME_1$  aus der Arbeit von Vermeire et al. [45] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem  $OME_{1-3}$ -Modell aus dieser Arbeit (Linien) unter brennstoffarmen Bedingungen ( $\phi = 0.25$ ).

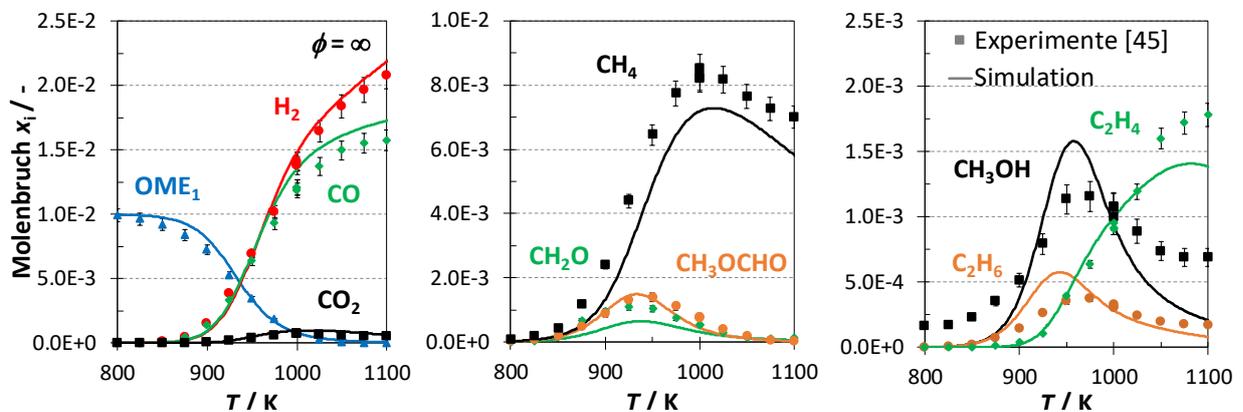


Abbildung A.20: Vergleich zwischen den experimentellen Daten von  $OME_1$  aus der Arbeit von Vermeire et al. [45] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem  $OME_{1-3}$ -Modell aus dieser Arbeit (Linien) unter pyrolyse Bedingungen ( $\phi = \infty$ ).

Die Bilder A.21–A.23 zeigen die Untersuchungen zur Verbrennungschemie von  $OME_1$  von Sun et al. [49], die in einem Hochdruck-JSR bei einem Druck von 10 bar durchgeführt wurden. Die Messungen erfolgten für drei unterschiedliche Kraftstoff/Luft-Verhältnisse (0.2, 0.5 und 1.5) in einem Temperaturbereich von 450–1200 K. Dabei wurde die Kraftstoffkonzentration der  $OME_1/O_2/N_2$ -Mischungen für alle Untersuchungen bei 0.1% konstant gehalten und die Verweilzeit auf 0.7 s festgelegt.

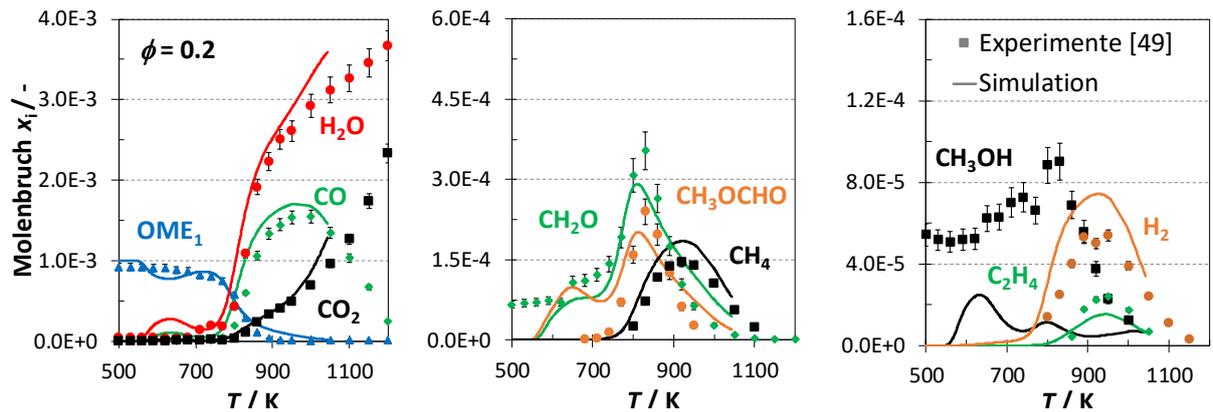


Abbildung A.21: Vergleich zwischen den experimentellen Daten von  $\text{OME}_1$  aus der Arbeit von Sun et al. [49] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem  $\text{OME}_{1-3}$ -Modell aus dieser Arbeit (Linien) unter brennstoffarmen Bedingungen ( $\phi = 0.2$ ).

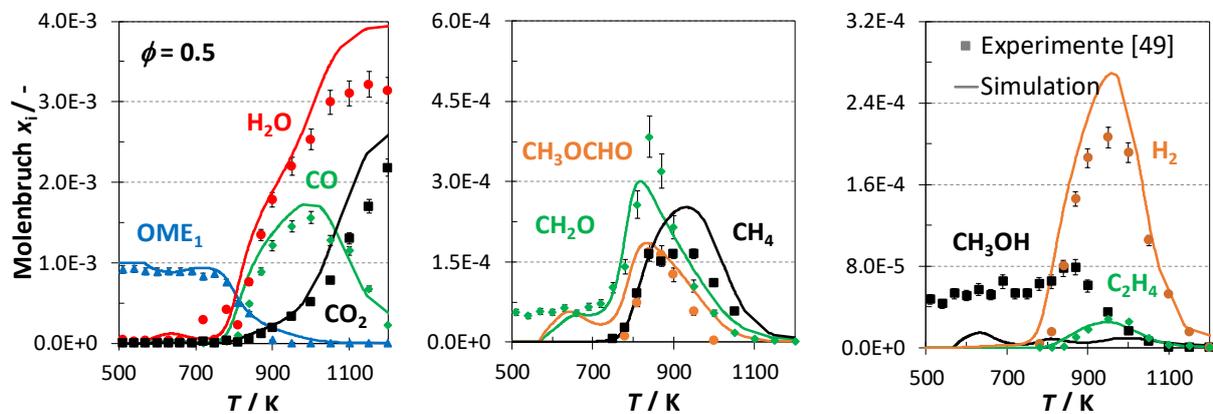


Abbildung A.22: Vergleich zwischen den experimentellen Daten von  $\text{OME}_1$  aus der Arbeit von Sun et al. [49] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem  $\text{OME}_{1-3}$ -Modell aus dieser Arbeit (Linien) unter brennstoffarmen Bedingungen ( $\phi = 0.5$ ).

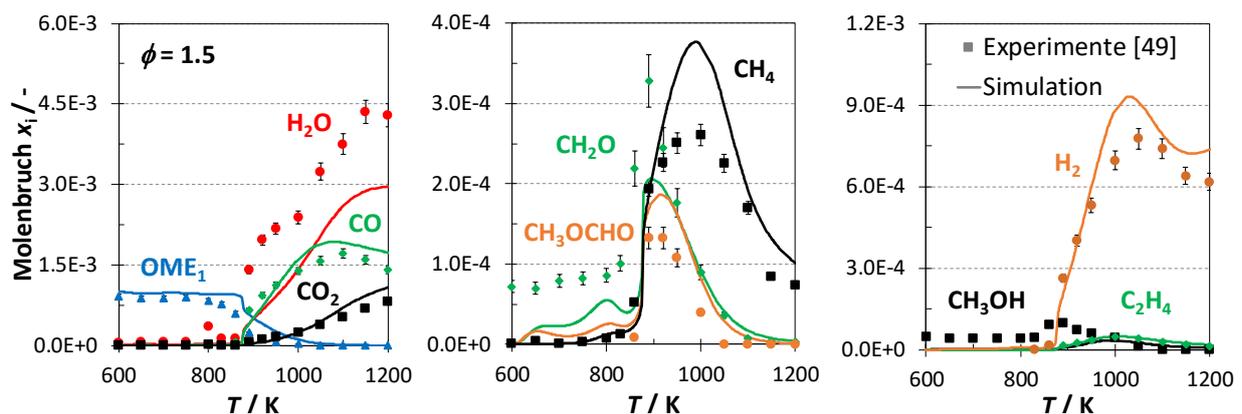


Abbildung A.23: Vergleich zwischen den experimentellen Daten von  $\text{OME}_1$  aus der Arbeit von Sun et al. [49] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem  $\text{OME}_{1-3}$ -Modell aus dieser Arbeit (Linien) unter brennstoffreichen Bedingungen ( $\phi = 1.5$ ).

Wang et al. [77] untersuchte die Niedertemperaturoxidationskinetik von  $\text{OME}_{1-3}$  in einem Temperaturbereich von 500–950 K bei einem Druck von 1.06 bar für verschiedene Kraftstoff/Luft-Verhältnisse ( $\phi = 0.5, 1.0$  und  $2.0$ ) in einem JSR (s. Bilder 5.20, A.24–A.25). Dabei wurde die Kraftstoffkonzentration der  $\text{OME}_1/\text{O}_2/\text{He}$ -Mischungen für alle Untersuchungen bei 0.8% konstant gehalten und die Verweilzeit auf 2.0 s festgelegt.

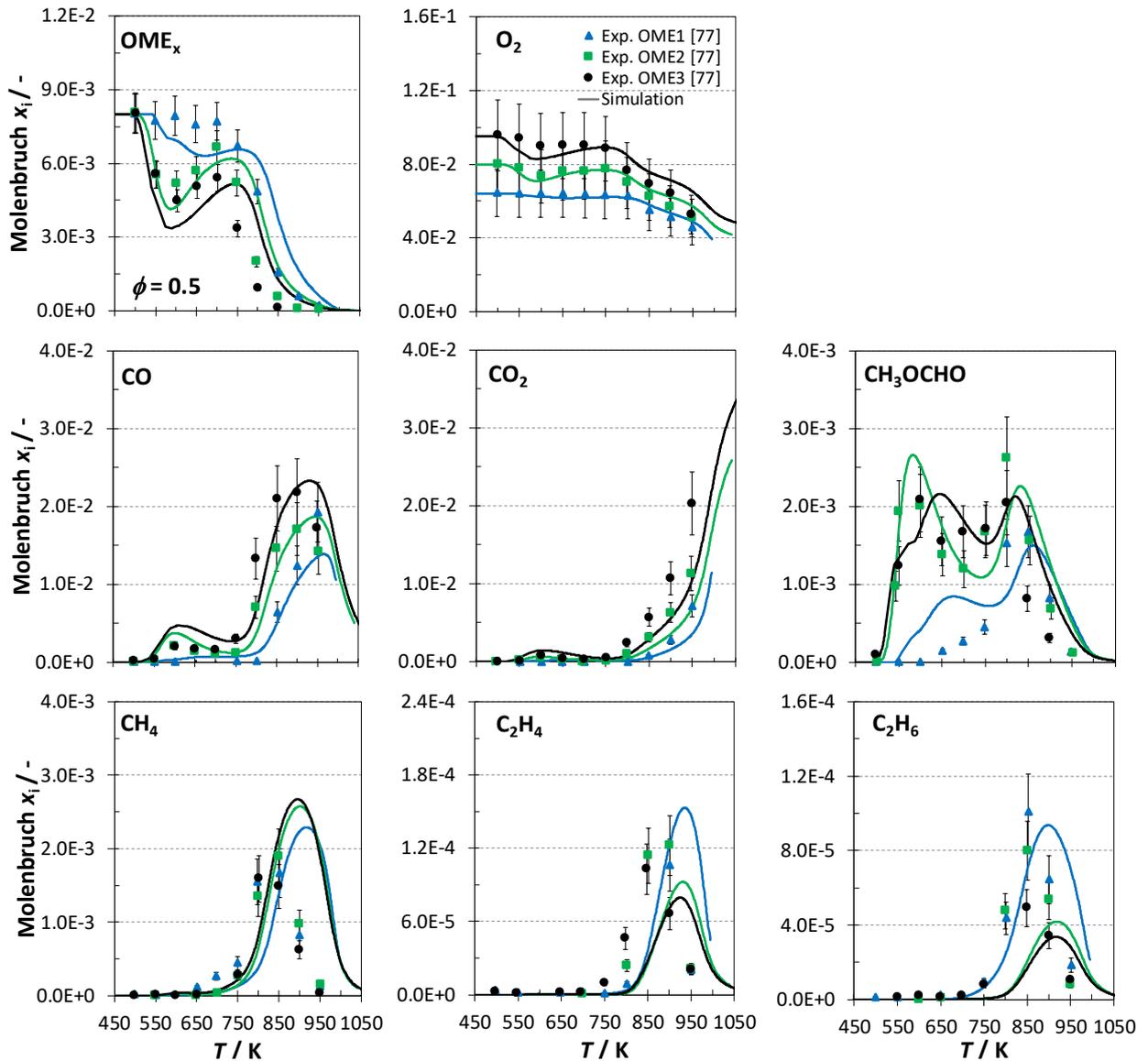


Abbildung A.24: Vergleich zwischen den experimentellen Daten von  $\text{OME}_{1-3}$  aus der Arbeit von Wang et al. [77] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem  $\text{OME}_{1-3}$ -Modell aus dieser Arbeit (Linien) unter brennstoffarmen Bedingungen ( $\phi = 0.5$ ).

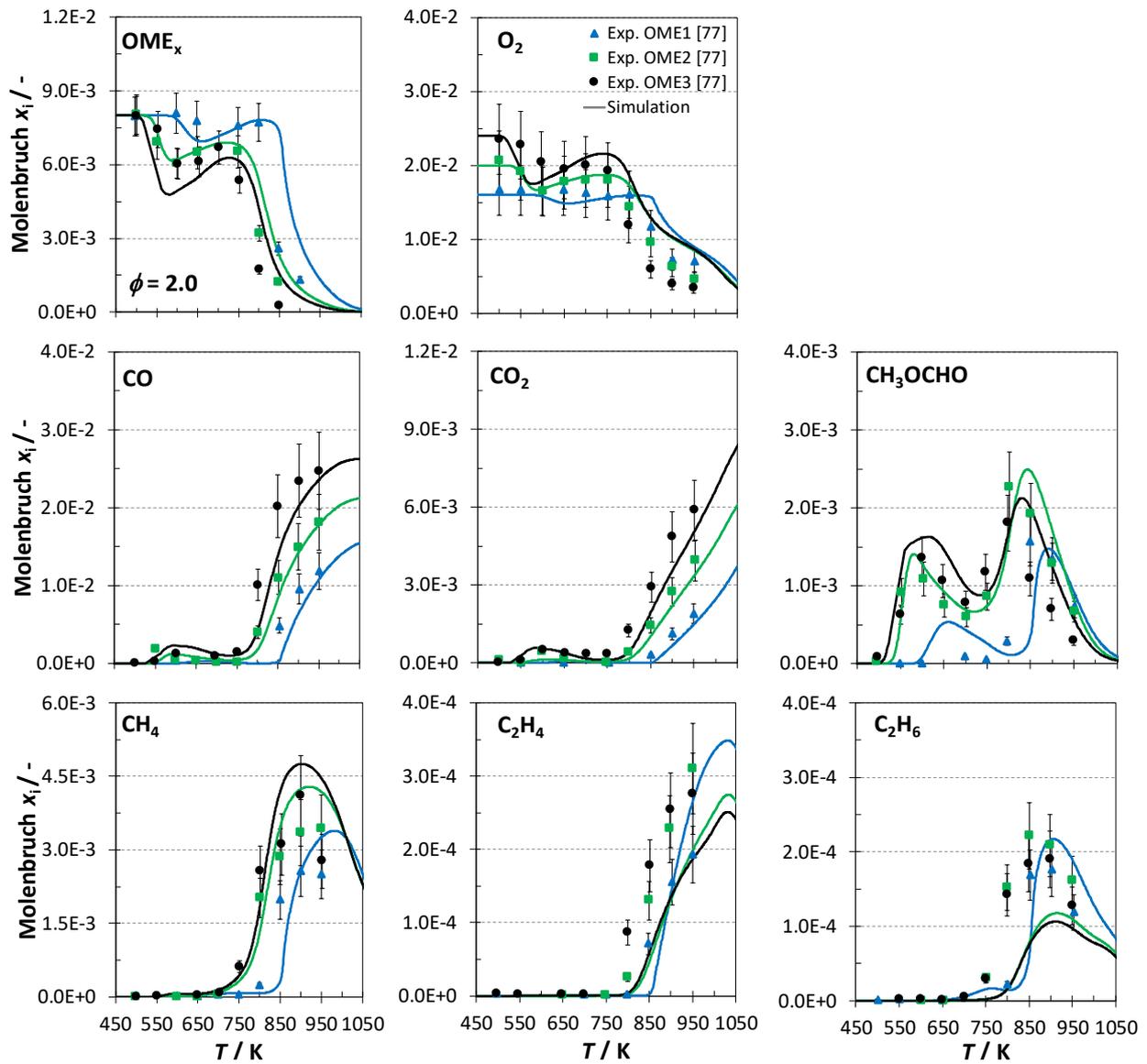


Abbildung A.25: Vergleich zwischen den experimentellen Daten von  $\text{OME}_{1-3}$  aus der Arbeit von Wang et al. [77] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem  $\text{OME}_{1-3}$ -Modell aus dieser Arbeit (Linien) unter brennstoffreichen Bedingungen ( $\phi = 2.0$ ).

Untersuchungen zur Pyrolyse von  $\text{OME}_{1-3}$  in einem JSR wurde von Zhong et al. [75] bei Temperaturen von 450–1080 K und einem Druck von 1.04 bar mit einer Verweilzeit von 2.0 s untersucht. Bild A.26 zeigt die  $\text{OME}_{1-3}/\text{Ar}$ -Mischungen aus der experimentellen Arbeit von Zhong et al. [75] mit den Vorhersagen des neu entwickelten Modells dieser Arbeit. Dabei wurde die Kraftstoffkonzentration von 1% für alle Untersuchungen konstant gehalten und die Verweilzeit auf 2.0 s festgelegt.

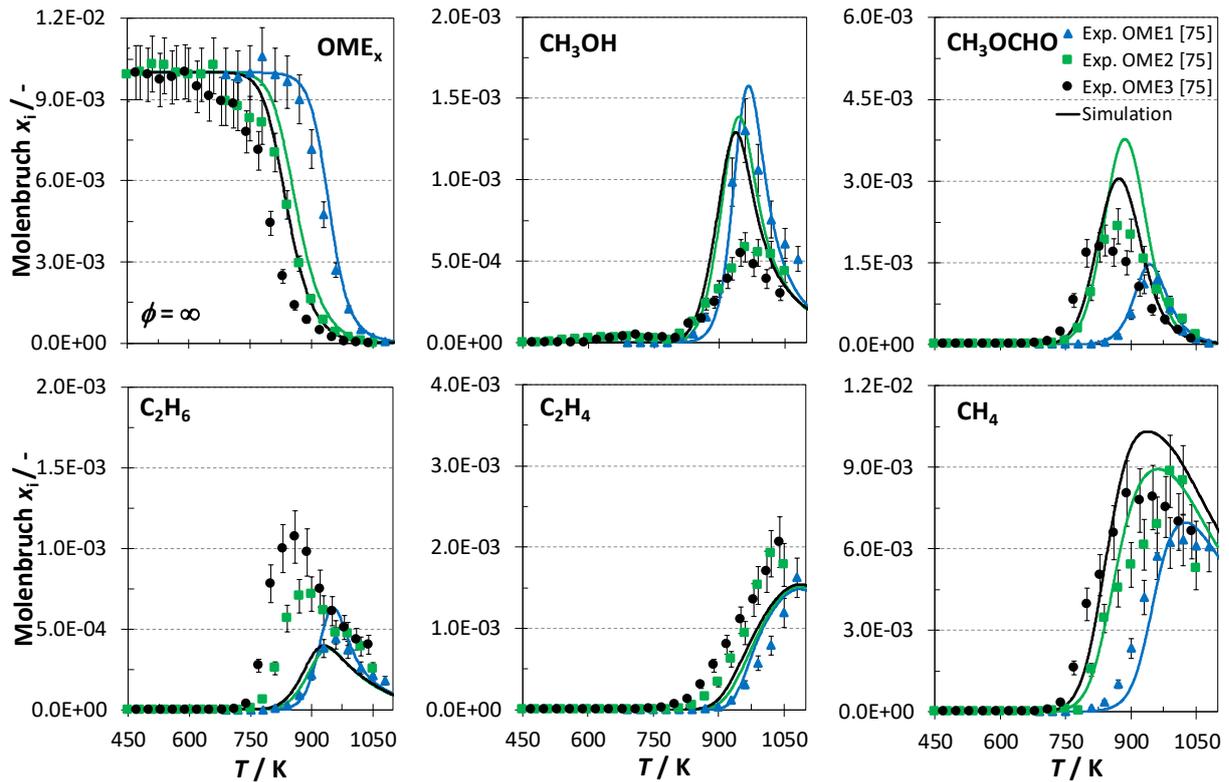


Abbildung A.26: Vergleich zwischen den experimentellen Daten von  $\text{OME}_{1-3}$  aus der Arbeit von Zhong et al. [75] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem  $\text{OME}_{1-3}$ -Modell aus dieser Arbeit (Linien) unter pyrolyse Bedingungen ( $\phi = \infty$ ).

Gaiser et al. [14] untersuchte systematisch das Oxidationsverhalten für  $\text{OME}_{1-3}$  in einem Temperaturbereich zwischen 750 K und 1250 K für Kraftstoff/Luft-Verhältnisse von 0.8, 1.2 und 2.0 (s. Bilder A.27–A.29). Die Versuche wurden in einem atmosphärischen laminaren Hochtemperatur-Strömungsreaktor (kurz SR) durchgeführt, der mit einem Elektronenionisations-Molekularstrahl-Massenspektrometrysystem (kurz EI-MBMS) gekoppelt wurde. Bei den experimentellen Untersuchungen wurden die Stoffströme von den Kraftstoffen ( $\text{OME}_1 = 16.67 \text{ sccm}$ ,  $\text{OME}_2 = 12.50 \text{ sccm}$ ,  $\text{OME}_3 = 10.00 \text{ sccm}$ ) sowie des Inertgases ( $\text{Ar} = 9900 \text{ sccm}$ ) konstant gehalten. Die Simulationen der Speziesmessungen im SR wurden durch Verwendung des *flow reactor solver* in Cantera [84] durchgeführt.

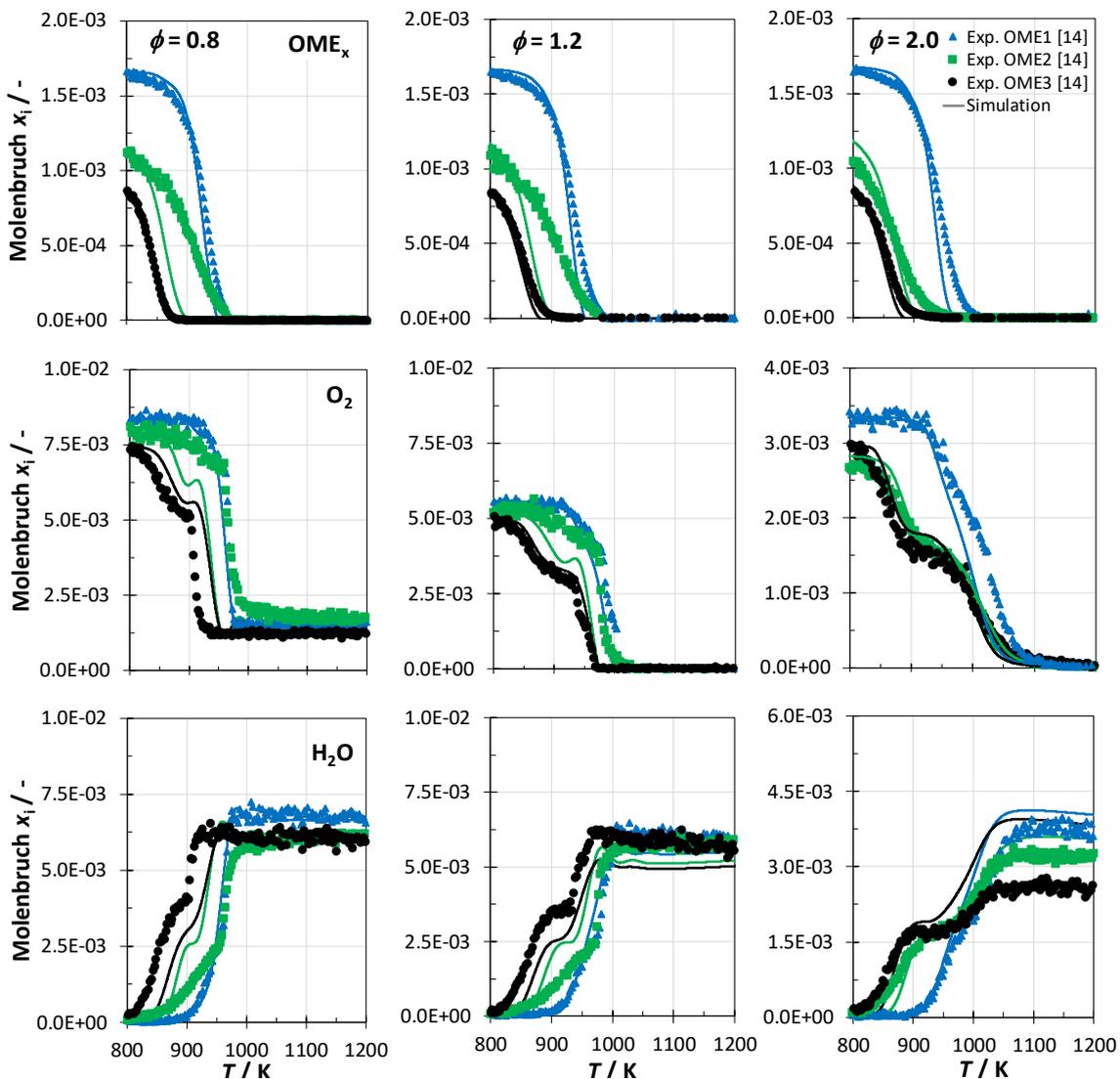


Abbildung A.27: Vergleich zwischen den experimentellen Daten von  $\text{OME}_{1-3}$  aus der Arbeit von Gaiser et al. [14] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem  $\text{OME}_{1-3}$ -Modell aus dieser Arbeit (Linien) unter brennstoffarme Bedingungen ( $\phi = 0.8$ , links), brennstoffreiche Bedingungen ( $\phi = 1.2$ , mitte) und  $\phi = 2.0$ , rechts).

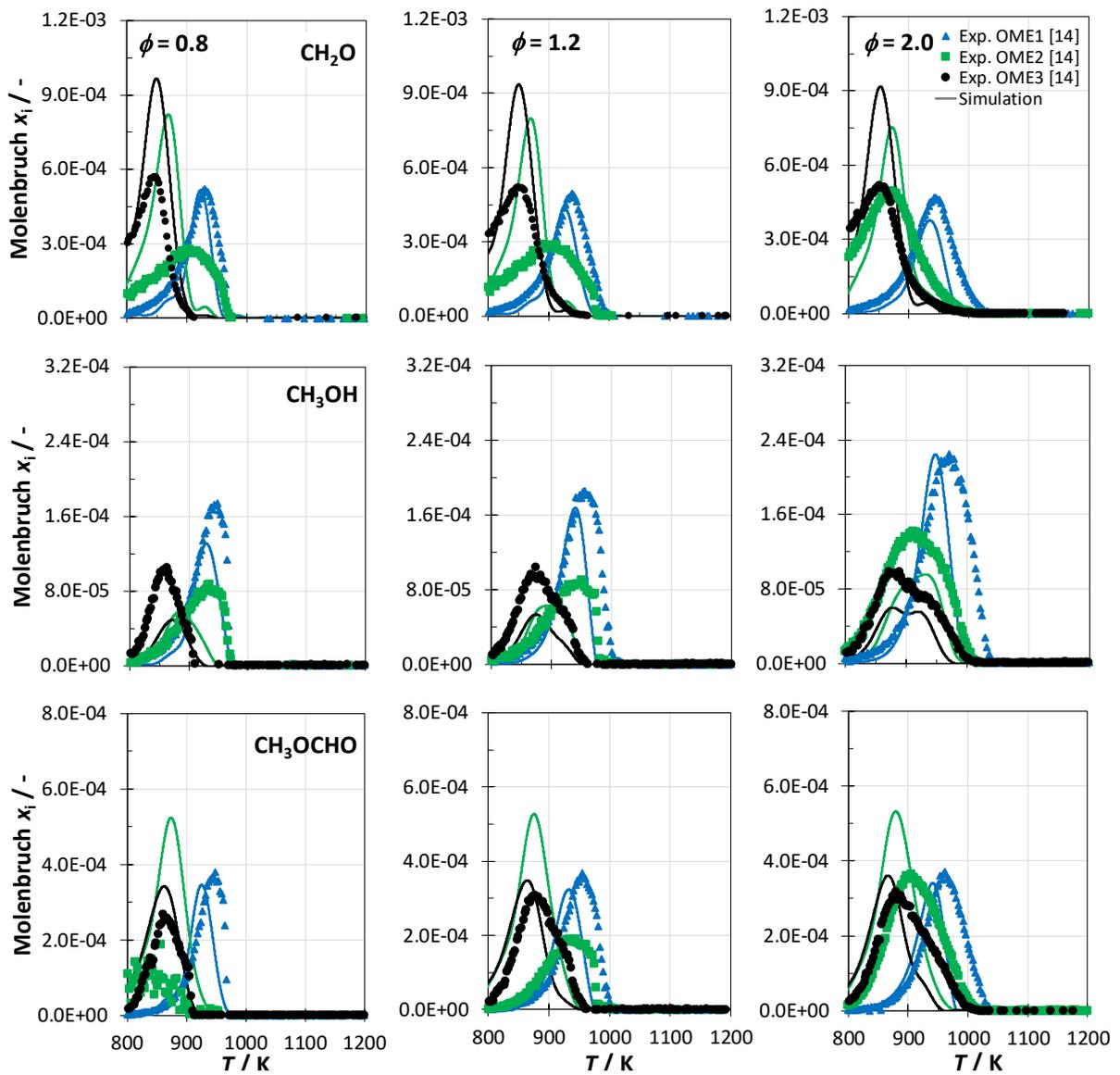


Abbildung A.28: Vergleich zwischen den experimentellen Daten von  $\text{OME}_{1-3}$  aus der Arbeit von Gaiser et al. [14] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem  $\text{OME}_{1-3}$ -Modell aus dieser Arbeit (Linien) unter brennstoffarme Bedingungen ( $\phi = 0.8$ , links), brennstoffreiche Bedingungen ( $\phi = 1.2$ , mitte und  $\phi = 2.0$ , rechts).

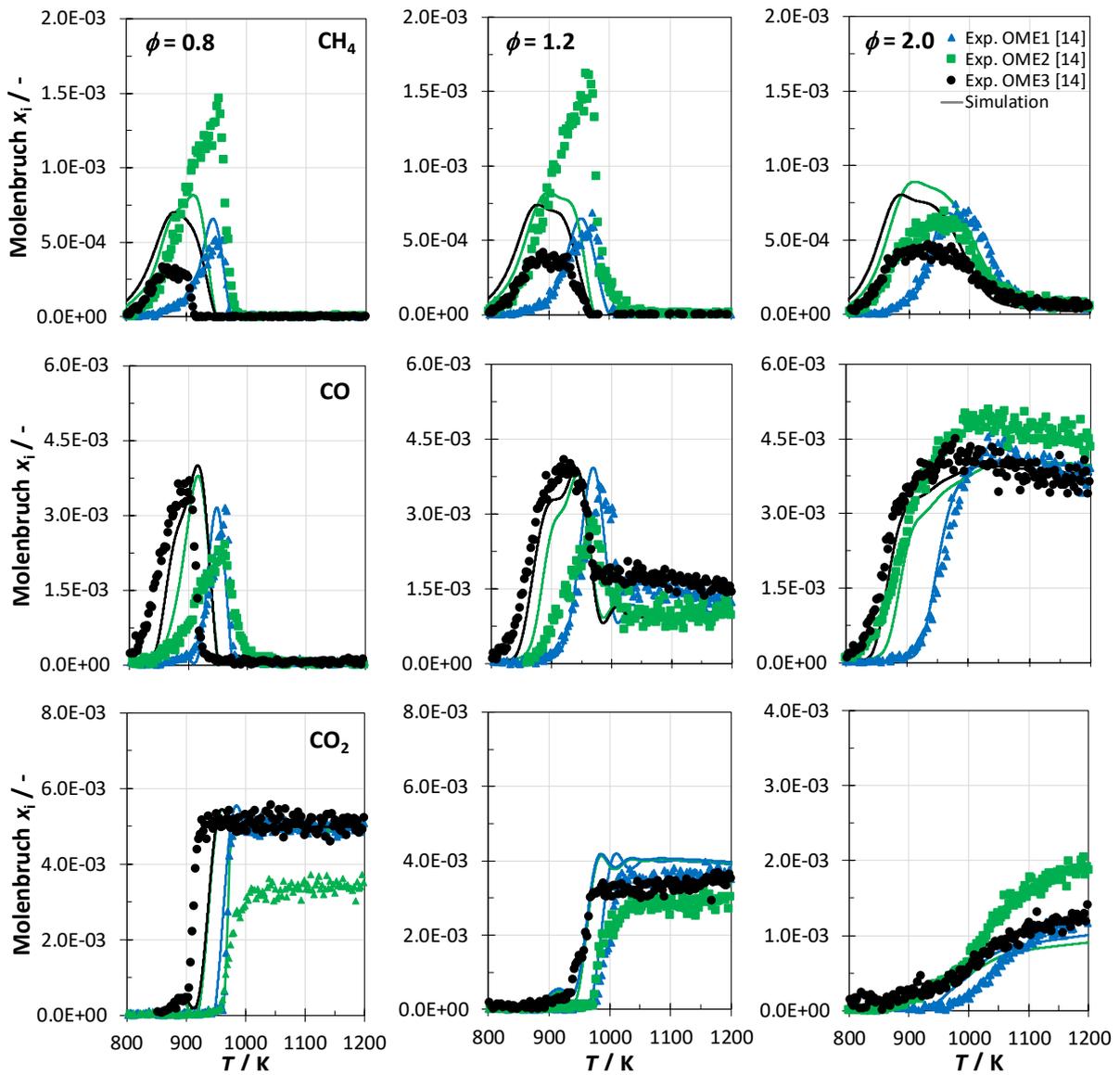


Abbildung A.29: Vergleich zwischen den experimentellen Daten von  $\text{OME}_{1-3}$  aus der Arbeit von Gaiser et al. [14] (Symbole) und den Simulationsergebnissen mit dem  $\text{OME}_{1-3}$ -Modell aus dieser Arbeit (Linien) unter brennstoffarme Bedingungen ( $\phi = 0.8$ , links), brennstoffreiche Bedingungen ( $\phi = 1.2$ , mitte) und  $\phi = 2.0$ , rechts).

Des Weiteren untersuchte Gaiser et al. [61] das Verbrennungsverhalten von  $\text{OME}_{1-3}$  in einer laminaren vorgemischten Niederdruckflamme mit Hilfe ergänzender Molekularstrahl-Massenspektrometrie (kurz MBMS). Die Experimente wurden in einem Flat-flame burner (FFB) bei einem Druck von 40 mbar und einem Kraftstoff/Luft-Verhältnis von 1.7 durchgeführt. Eine Übersicht über die entsprechenden Mischungsbedingungen ist in Tabelle A.4 dargestellt. Die Messungen der Speziesprofile von  $\text{OME}_{1-3}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Ar aus der Arbeit von Gaiser et al. [61] und die Vorhersage des entwickelten kinetischen Modells sind in Bild A.30 dargestellt. Die Simulationen der Speziesmessungen im FFB wurden durch Verwendung des *burner flame solver* in Cantera [84] durchgeführt.

Tabelle A.4: Übersicht der  $\text{OME}_x/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Mischungen aus der experimentellen Arbeit von Gaiser et al. [61].

	$\text{OME}_x$ / slm	$\text{O}_2$ / slm	Ar / slm
$\text{OME}_1$	0.566	1.33	1.9
$\text{OME}_2$	0.482	1.42	1.9
$\text{OME}_3$	0.419	1.48	1.9

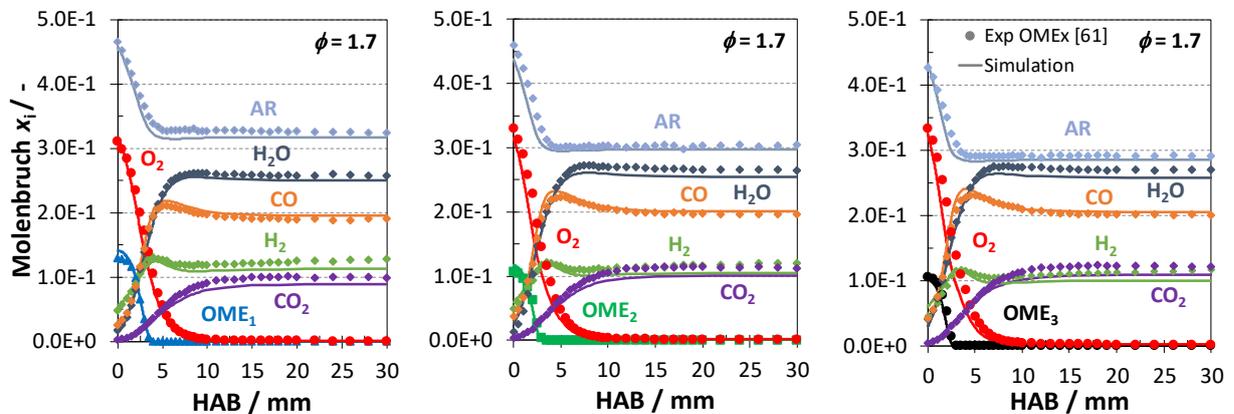


Abbildung A.30: Vergleich zwischen den experimentellen Daten (Symbole) von Gaiser et al. [61] und den Simulationsergebnissen (Linien) für  $\text{OME}_{1-3}$  unter brennstoffreiche Bedingungen ( $\phi = 1.7$ ).

Dias und Vandooren [64] untersuchten die Auswirkungen der  $\text{OME}_1$ -Zugabe auf die Spezieskonzentrationen in vorgemischten, brennstoffreichen, flachen Ethylen/Sauerstoff/Argon-Flammen bei 50 mbar und einem konstanten Kraftstoff/Luft-Verhältnis von  $\phi = 2.5$ . Bild A.31 zeigt die Datensätze der  $\text{OME}_1$ -Experimente einschließlich der Vorhersage des entwickelten kinetischen Modells dieser Arbeit mit einer Anfangsströmungsgeschwindigkeit von 40.3 cm/s bei einer Temperatur von 298 K und mit einem Gesamtmassenstrom von 6.0 l/min einschließlich der entsprechenden experimentellen Temperaturprofile.

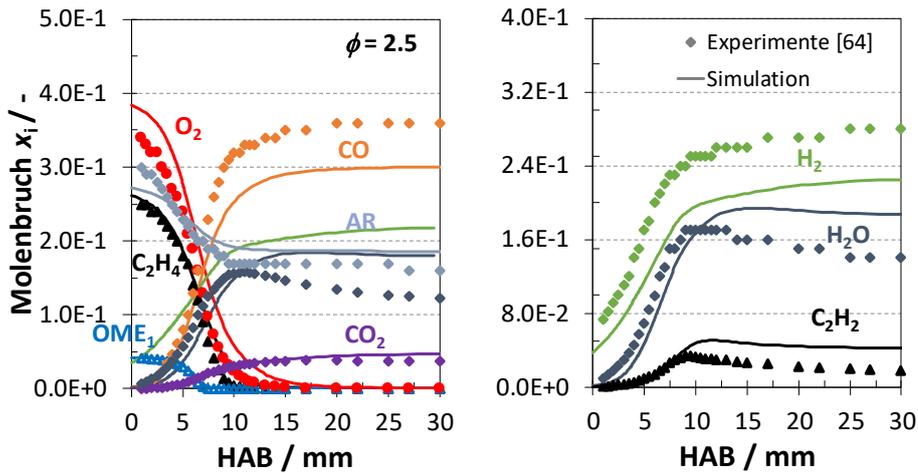


Abbildung A.31: Vergleich zwischen den experimentellen Daten (Symbole) von Dias und Vandooren [64] und den Simulationsergebnissen (Linien) für  $\text{OME}_1$  unter brennstoffreiche Bedingungen ( $\phi = 2.5$ ).

Untersuchungen zur Oxidation von OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Mischungen (reines OME<sub>1</sub>, D25: 25/75, D50: 50/50, reines *n*-Heptan) wurde von Gao et al. [43] in einem JSR mit einer Verweilzeit von 2.0 s durchgeführt. Bilder A.32–A.34 zeigen die Datensätze der JSR-Experimente einschließlich der Vorhersage des entwickelten kinetischen Modells dieser Arbeit bei Temperaturen von 500–1100 K unter Atmosphärendruck für drei Kraftstoff/Luft-Verhältnisse (0.5, 1.0 und 2.0) bei einem konstanten Kraftstoffeinlass-Molanteil von 0.005 (hoch-verdünnt in Argon).

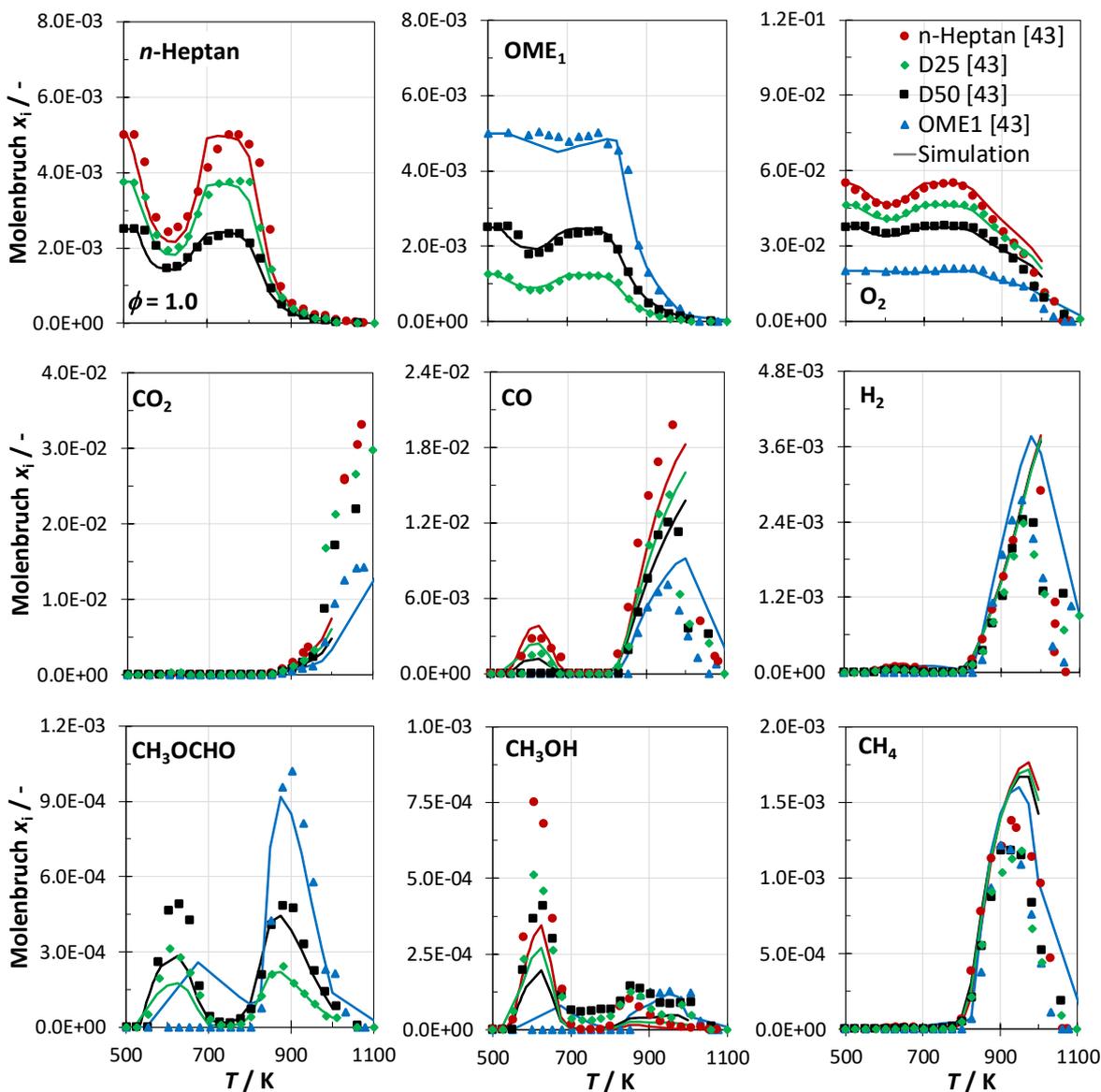


Abbildung A.32: Vergleich zwischen den experimentellen Daten (Symbole) von Gao et al. [43] und den Simulationsergebnissen (Linien) für OME<sub>1</sub>/*n*-Heptan-Kraftstoffmischungen unter stöchiometrischen Bedingungen ( $\phi = 1.0$ ).

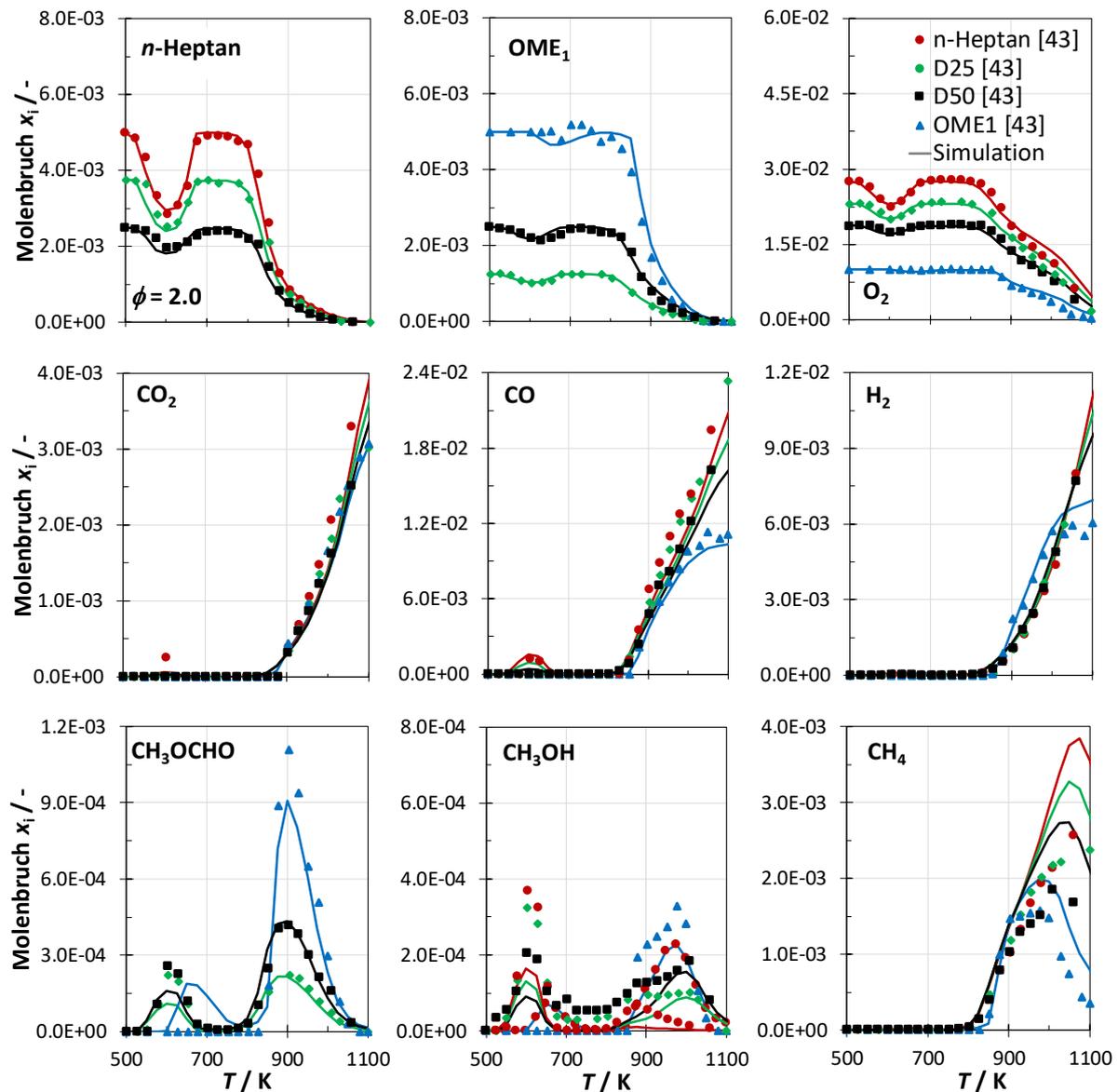


Abbildung A.33: Vergleich zwischen den experimentellen Daten (Symbole) von Gao et al. [43] und den Simulationsergebnissen (Linien) für OME<sub>1</sub>/n-Heptan-Kraftstoffmischungen unter brennstoffreiche Bedingungen ( $\phi = 2.0$ ).

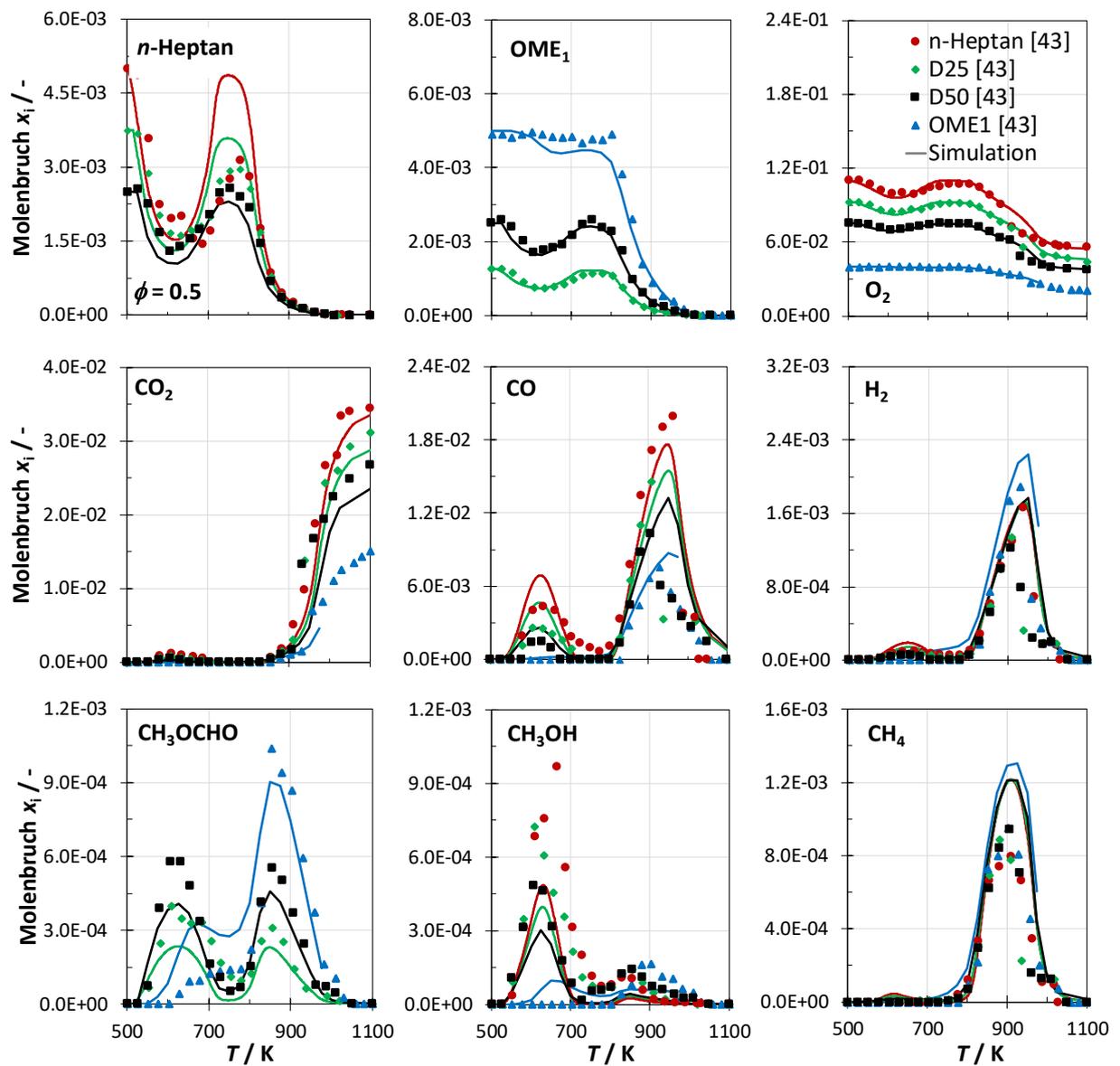


Abbildung A.34: Vergleich zwischen den experimentellen Daten (Symbole) von Gao et al. [43] und den Simulationsergebnissen (Linien) für  $OME_1/n$ -Heptan-Kraftstoffmischungen unter brennstoffarme Bedingungen ( $\phi = 0.5$ ).