

UNTERSUCHUNG DER NIEDER- UND
HOCHTEMPERATURKINETIK VON
BIOKRAFTSTOFFEN MITTELS
MOLEKULARSTRAHLMASSEN-
SPEKTROMETRIE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

Universität Bielefeld
Fakultät für Chemie

vorglegt von
Christian Hemken

Gütersloh, im März 2017

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist in der Zeit zwischen Oktober 2013 und März 2017 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld in der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie I unter der Leitung von Frau Prof. Dr. K. Kohse-Höinghaus entstanden. Ihr gebührt ein besonderer Dank für die Bereitstellung dieses interessanten Forschungsthemas sowie der steten Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen. Für die Ermöglichung der Teilnahme an den verschiedensten Konferenzen, sowie an Messkampagnen in den USA und Frankreich möchte ich mich nochmal zusätzlich bedanken.

Prof. Dr. T. Hellweg danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Für die stets tolle Atmosphäre bedanke ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe. Hier möchte ich die Massenspektrometriegruppe hervorheben mit Julia Pieper, Lena Ruwe, Julia Wullenkord, Eike Bräuer, Steffen Schmitt, Luc-Sy Tran und den Ehemaligen Daniel Felsmann, Marina Schenk und Kai Moshhammer. Danke, dass ihr mich als Physiker ins Labor gelassen habt. Vielen Dank für die Diskussionen, die Hilfsbereitschaft und die gesamte gemeinsame Zeit. Hervorheben möchte ich hier gerne Julia Pieper, die mir immer zur rechten Zeit einen Schubs in die richtige Richtung gab.

Prof. Dr. K. A. Heufer danke ich für die vielen hilfreichen Diskussionen und konstruktiven Ideen bei den durchgeführten Experimenten und Simulationen.

Ich danke Ultan Burke für die viele gemeinsame Arbeit und die unzähligen Dinge, die er mir im Bereich der Kinetik nebenbei noch beigebracht hat.

Ich danke Lars Seidel, der immer wieder bei Problemen mit LOGEsoft und den verschiedensten Fehlern bei Mechanismen hilfreich zur Seite stand. Ich hoffe, dass er keine graue Haaren durch mich bekommen hat.

Für technische Probleme aller Art geht ein großes Danke und Lob an Harald Waterbör sowie das Team der elektrischen und mechanischen Werkstatt.

Nils Hansen sowie dem gesamten *Flame Team* danke ich für die gemeinsamen Arbeiten und Messungen an der *Advanced Light Source*.

Meinen Eltern danke ich für die stete Unterstützung in allen Bereichen deren Beiträge zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Als letztes möchte ich meiner Freundin Cora Ludwig danken, die mich während der gesamten Zeit immer wieder aufgebaut und unterstützt hat.

Abstract

The global energy consumption and the related emission of climate gases is one of the most important challenges for society. In the transportation sector, a transition from the combustion of fossil fuels to that of second-generation biofuels is discussed in order to reduce the net carbon emissions.

While the first-generation of biofuels competed with the production of food, second-generation biofuels will avoid this competition and are regarded as potential alternatives to petroleum-based fuels. The combustion of typical biofuels, including alcohols, esters and (cyclic) ethers shows a reduction in the emission of unburnt hydrocarbons, NO_x and soot, while the formation of oxygenated compounds is typically increased. In particular small methyl ketones like 2-butanone (methyl ethyl ketone, MEK) are receiving increasing attention because of their availability from cellulosic biomass and their favorable properties for use in spark-ignition engines. However, these biofuels contain at least one oxygen atom in their molecular structure, which leads to a different oxidation behavior from that of conventional petroleum-based fuels. While the oxidation reactions of hydrocarbon has been well studied in the past decades, information on the combustion kinetics of oxygenated biofuels is still relatively scarce.

With the aim to reduce the emissions of volatile compounds, like NO_x and soot, current work focusses on engines with a reduced combustion temperature as well as more homogenous mixing of fuel and air. Such homogeneous charge compression ignition engine concepts combine the strengths of both, spark-ignition and diesel engines. However, combustion at lower temperatures reduces the stability of the process, and thus the current knowledge needs to be extended to avoid possible misfire in engines. Similarly, detailed kinetic information and validated mechanisms to simulate the combustion under relevant conditions of pressure, temperature, and fuel-oxidizer mixtures are required to understand conditions that would lead to a sudden stall of the engine.

In this work, the oxidation kinetics of biofuels in defined areas of the phase space (pressure, stoichiometry and temperature) were studied. For this purpose a laminar flow reactor and a jet-stirred reactor were used to measure species concentrations in the low- to intermediate temperature regime ($T = 500\text{--}1100\text{ K}$) at atmospheric pressures. In addition, the high-temperature oxidation behavior was investigated in a laminar, premixed, low-pressure (40 mbar) flame. Species concentrations were obtained by molecular-beam mass-spectrometry (MBMS), and two different ionization techniques, *i. e.* electron impact (EI) and photo-ionization (PI), were used.

2-Butanone, a methyl ketone, has recently been identified and discussed as a promising alternative to conventional gasoline. Since available data are lacking for the entire class of small methyl ketone fuels in the literature, regarding the kinetics of ketones, 2-pentanone (methyl propyl ketone, MPK) has also been chosen as an interesting investigation target to study the influence of the carbonyl group. The oxidation of these ketones was investigated from 700–1100 K in a laminar flow reactor, and for the first time low-temperature-related oxygenated species have been identified. The high-temperature kinetics was investigated in laminar, premixed, low-pressure flames in Bielefeld with EI-MBMS and at the Advanced Light Source (Berkeley, CA, USA) with PI-MBMS enabling the identification of isomers. With the high mass resolution and, relying on two different ionization techniques, a cross-validation helped to minimize the experimental uncertainties for these experiments. These experimental data led to the development and validation of a detailed reaction mechanism emphasizing the importance of low-temperature reaction classes. An older version of the recently published 2-butanone mechanism was used as a base for the 2-pentanone mechanism, which is used and discussed together with the new experimental data for the first time in this work.

The primary reference fuel (PFR) *iso*-octane was investigated at low temperatures ($T = 500\text{--}700$ K) and atmospheric pressure in a jet-stirred reactor coupled to a PI-MBMS experiment at the ALS. Because *iso*-octane is in general unreactive at these conditions, dimethyl ether (DME) with defined and well-known low-temperature oxidation reactions was added to enhance the reactivity. Two mixing ratios were studied (30:70 and 70:30), and several highly oxygenated compounds up to species related to a third O_2 -addition were detected. These results are compared to a so-called “horizontally-lumped” kinetic model and are further used to understand the effects of mixtures.

Publikationen

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- I D. Felsmann, A. Lucassen, J. Krüger, C. Hemken, L.-S. Tran, J. Pieper, G.A. Garcia, A. Brockhinke, L. Nahon, K. Kohse-Höinghaus, *Progress in fixed-photon-energy time-efficient double imaging photoelectron/photoion coincidence measurements in quantitative flames*, Z. Phys. Chem. 230, 1067-1097, 2016.
- II Z. Wang, L. Zhang, K. Moshhammer, D.M. Popolan-Vaida, V.S.B. Shankar, A. Lucassen, C. Hemken, C.A. Taatjes, S.R. Leone, K. Kohse-Höinghaus, N. Hansen, P. Dagaut, S.M. Sarathy, *Additional chain-branching pathways in the low-temperature oxidation of branched alkanes*, Combust. Flame 164, 386-396, 2016.
- III C. Hemken, U. Burke, I. Graf, L. Ruwe, S. Park, S.M. Sarathy, K.A. Heufer, K. Kohse-Höinghaus, *A laminar flame investigation of 2-butanone, and the combustion related intermediates formed through its oxidation*, Proc. Combust. Inst. 36, 1175-1183, 2017.
- IV L.-S. Tran, Z. Wang, H.-H. Carstensen, C. Hemken, F. Battin-Leclerc, K. Kohse-Höinghaus, *Comparative experimental and modeling study of the low- to moderate-temperature oxidation chemistry of 2,5-dimethylfuran, 2-methylfuran and furan*, Combust. Flame, angenommen 2017.
- V C. Hemken, U. Burke, K.-Y. Lam, D.F. Davidson, K.A. Heufer, K. Kohse-Höinghaus, *Towards a better understanding of 2-butanone oxidation: Detailed species measurements and kinetic modeling*, Combust. Flame, eingereicht 2017.

Beiträge auf Konferenzen

Der präsentierende Autor ist jeweils gekennzeichnet.

- D. Felsmann, C. Hemken, K. Moshhammer, K. Kohse-Höinghaus, *Low-temperature combustion chemistry – detailed speciation experiments* (Poster), 35th International Symposium on Combustion, San Francisco, CA, USA, 2014.

- Z. Whang, L. Zhang, V.S.B. Shankar, K. Moshhammer, D.M. Popolan-Vaida, A. Lucassen, C. Hemken, D. Vuilleumier, N. Hansen, P. Dagaut, S.M. Sarathy, *New insights into the low-temperature chemistry of 2-methylhexane* (Vortrag & Konferenzveröffentlichung), 9th U.S. National Combustion Meeting, Cincinnati, OH, USA, 2015.
- T. Tao, W. Sun, B. Yang, N. Hansen, C. Hemken, *Experimental and modeling study of the chemical structures of laminar premixed flames of acetaldehyde* (Vortrag & Konferenzveröffentlichung), 9th U.S. National Combustion Meeting, Cincinnati, OH, USA, 2015.
- C. Hemken, U. Burke, I. Graf, L. Ruwe, S. Park, S.M. Sarathy, K.A. Heufer, K. Kohse-Höinghaus, *Experimental and kinetic study of the combustion of 2-butanone – a potential new biofuel* (Poster), KAUST Future Fuel Workshop, Thuwal, Saudi Arabia, 2016.
- C. Hemken, U. Burke, K.A. Heufer, I. Graf, L. Ruwe, K. Kohse-Höinghaus, *2-Butanone as an advanced biofuel – assessment of potential combustion emissions* (Poster), 115. Hauptversammlung der deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Rostock, Deutschland, 2016.
- C. Hemken, U. Burke, I. Graf, L. Ruwe, S. Park, S.M. Sarathy, K.A. Heufer, K. Kohse-Höinghaus, *A laminar flame investigation of 2-butanone, and the combustion related intermediates formed through its oxidation* (Vortrag), 36th International Symposium on Combustion, Seoul, Korea, 2016.

Statement zu meinen Beiträgen der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Alle Veröffentlichungen sind ein gemeinschaftliches Werk von einigen Wissenschaftlern. Die folgende Liste gibt eine kurze Übersicht über meine Beiträge zu den jeweiligen Arbeiten.

- I Ich habe Beiträge zur Planung und Durchführung der Messkampagne am SOLEIL Synchrotron geliefert. Des Weiteren habe ich das Manuskript gelesen und kommentiert.
- II Im Rahmen der Messkampagne und Mitglied des *Flame-Teams* an der *Advanced Light Source* habe ich Experimente am homogenisierten Rührreaktor durchgeführt. Ich habe das finale Manuskript gelesen und kommentiert.
- III Ich habe die Durchführung der EI-MBMS Experimente in Bielefeld, das Auswerten der Daten aus Bielefeld und der *Advanced Light Source* sowie weitestgehend das Schreiben der Publikation vorgenommen.
- IV Ich habe die Simulation des laminaren Strömungsreaktors in enger Zusammenarbeit mit Dr. Luc-Sy Tran durchgeführt und diskutiert. Das finale Manuskript wurde von mir gelesen und kommentiert.
- V In dieser Zusammenarbeit habe ich die Messungen am Bielefelder Strömungsreaktor durchgeführt und ausgewertet. Die Erstellung der Simulationsmethode, sowie das Schreiben des Manuskripts wurden weitestgehend von mir vorgenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische und experimentelle Grundlagen	5
2.1	Grundlagen der Verbrennung und Oxidation	5
2.1.1	Einfluss der Temperatur auf die Reaktionskinetik	6
2.2	Modellexperimente	8
2.2.1	Laminarer Strömungsreaktor	8
2.2.2	Homogenisierter Rührreaktor	9
2.2.3	Laminare Niederdruckflamme	9
2.3	Molekularstrahlmassenspektrometrie	11
2.4	Datenauswertung	13
2.5	Simulation des laminaren Strömungsreaktors mittels LOGEsoft . .	17
3	Oxidations- und Verbrennungskinetik kleinerer Methylketone	19
3.1	Hochtemperaturkinetik in laminaren Niederdruckflammen	20
3.2	Niedertemperaturkinetik im Strömungsreaktor	29
4	Einfluss von Dimethylether auf die Kinetik von <i>iso</i>-Oktan im Rührreaktor	41
5	Zusammenfassung und Ausblick	49
	Literaturverzeichnis	53
A	Pythonskript zur Simulation des Strömungsreaktors	63
B	Konditionen der durchgeführten Messungen	73
C	Berechnung des Temperaturprofils in vorgemischten Flammen	75
D	Publikation I	77

E Publikation II	115
F Publikation III	117
G Publikation IV	175
H Publikation V	177

KAPITEL 1

Einleitung

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind bereits in Form der Publikationen [1–3] veröffentlicht beziehungsweise in eingereichten Veröffentlichungen [4, 5] enthalten. Im Folgenden wird daher der Fokus auf noch unveröffentlichte sowie ausgewählte wichtige Ergebnisse aus den bereits publizierten Arbeiten gelegt.

Ein allgemein steigender Bedarf an Energie bei gleichzeitiger Verknappung der fossilen Ressourcen sowie eine Verlangsamung der globalen Erwärmung sind aktuell große Herausforderungen der internationalen Staatengemeinschaft. So wurde in den letzten zehn Jahren ein Anstieg von ca. 23% für den weltweiten Energieverbrauch verzeichnet [6], der auch direkt mit der steigenden Weltwirtschaft korreliert. Im europäischen und nordamerikanischen Raum blieb der Energiebedarf konstant oder nahm sogar ab, während dieser im besagten Zeitraum im asiatisch-pazifischen Raum auf etwa das Doppelte anstieg. Die Bereitstellung dieser Energiemengen, mit der zusätzlichen Herausforderung, die globale Erderwärmung nicht weiter voranzutreiben, erfordert dringendes Handeln. Dies kann durch eine effizientere Nutzung der bisherigen Energieträger als auch durch die immer bedeutender werdende Substitution von fossilen Brennstoffen durch erneuerbare Energieträger umgesetzt werden. In Deutschland lag der Anteil erneuerbarer Primärenergieträger am Endenergieverbrauch im Jahr 2014 bei 10.2% [6]. Im Stromsektor konnte der Anteil an erneuerbaren Energien von 27.3% im Jahr 2014 auf 31.5% für 2015 weiter ausgebaut werden [7]. Unter allen Sektoren stellt Biomasse mit etwa 58% den größten Anteil an den erneuerbaren Energien dar [7]. Durch die Erneuerbare-Energie-Richtlinie, einen Beschluss des Europäischen Parlaments, sind alle Mitgliedsstaaten der EU dazu verpflichtet, den Anteil an erneuerbaren Energien im Verkehrssektor bis 2020 auf 10% zu erhöhen [8]. Mit der Einführung des E10-Kraftstoffs mit einer Beimengung von 10% Bioethanol wurde bereits in diese Richtung eingelenkt, jedoch wurden insgesamt im Jahr 2015 nur 5.3% an erneuerbaren Energien im Verkehrssektor eingesetzt.

Unter den sogenannten Biokraftstoffen ist der zuvor erwähnte Bioethanol der aktuell

bekannteste und verbreitet eingesetzte, besonders durch seine hohe Nutzung im brasilianischen Verkehrssektor. Zu den in Verbrennungsprozessen genutzten Biokraftstoffen gehören neben Alkoholen auch Ester, Ether und Ketone, die aus Biomasse direkt hergestellt werden können [9, 10]. Auch zyklische Ether wie Furan und seine Derivate sind als mögliche Biokraftstoffe der zweiten Generation in den letzten Jahren immer weiter untersucht worden [11, 12]. Kleinere Methylketone sind in jüngster Zeit, auch durch ihre hohe Klopffestigkeit, in den Fokus gerückt; sie können mikrobiologisch produziert werden [13, 14]. Alle diese Stoffklassen unterscheiden sich von den fossilen Brennstoffen durch die in ihre molekularen Grundgerüste eingebauten Sauerstoffatome. Daher können wesentliche Unterschiede in der Verbrennungsschemie gegenüber reinen Kohlenwasserstoffen beobachtet werden [15]. Abhängig von den vorherrschenden Bedingungen können solche oxygenierten Brennstoffe die Emission von unverbrannten Kohlenwasserstoffen, Ruß, Kohlenmonoxid und Stickoxiden verringern [15–18], andererseits jedoch die Emission von ungewünschten Carbonylverbindungen, wie z.B. Aldehyden, erhöhen [19–21]. Eine Folge der gesteigerten Freisetzung dieser Verbindungen ist z.B. in Brasilien beobachtbar, wo in Ballungsräumen hohe Konzentrationen von Aldehyden und Ozon nachgewiesen werden konnten [22]. Diese tragen nicht nur zu einer Beeinträchtigung der Luftqualität, sondern auch zu photochemischen Reaktionen in der Atmosphäre bei [22].

Durch die Vorgabe von strengen Grenzwerten konnte die Schadstoffemission von Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen bei der Verwendung von fossilen Brennstoffen im deutschen Verkehrssektor deutlich verringert werden. Jedoch sind trotz neuester Motoren- und Abgasnachbehandlungstechnologien Feinstaub und Klimagase wie z.B. CO_2 und NO_x immer noch ein großes Problem. So stehen momentan besonders die Stickoxide aus dieselbetriebenen Fahrzeugen aufgrund des VW-Dieselskandals (Dieselgate) besonders in der öffentlichen Diskussion [23]. Hinsichtlich dieser Herausforderungen werden neue Brennverfahren erforscht, die durch Herabsenken der Temperatur im Brennraum und gleichzeitiger optimaler Durchmischung von Brennstoff und Luft den Ausstoß von Stickoxiden und Ruß stark reduzieren können [24, 25]. Die niedrigere Temperatur verhindert, dass der Stickstoff aus der Luft am Verbrennungsprozess teilnimmt, wohingegen die homogene Vermischung von Brennstoff und Luft dazu führt, dass sich keine stabilen Rußvorläufer bilden können. Durch eine verminderte Reaktivität der Brennstoffradikale unter diesen Temperaturen sind Anlagerungsreaktionen von O_2 zu peroxidischen Spezies die dominierenden Prozesse. Die veränderte Reaktionschemie führt jedoch zu einer erhöhten Bildung von oxygenierten Spezies, weshalb das Schadstoffpotential unter diesen Niedertemperaturbedingungen neu eruiert werden muss.

Detaillierte Kenntnisse über die während der Verbrennung stattfindenden Reaktionen sind insbesondere im Hinblick auf die Entstehung von Schadstoffen notwendig, um eine Einschätzung von möglichen Gefahren vornehmen zu können. Für die Entwicklung und Validierung kinetischer Modelle ist es erforderlich, die Chemie in Laborexperimenten entkoppelt von der turbulenten Strömung zu betrachten und Konzentrations-Zeit-Profile für detektierbare und quantifizierbare Spezies des Verbrennungsprozesses mit solchen Modellen zu vergleichen. Hierbei sind die Detektion und die Quantifizierung von teilweise labilen und hochreaktiven Spezies eine besondere Herausforderung für die systematische Analyse der Prozesse. Für die Untersuchung unter tiefen und mittleren Temperaturen ($T < 1000$ K) haben sich vor allem der Strömungsreaktor und der homogenisierte Rührreaktor durch ihre einfachen Geometrien empfohlen. Die laminare, ebene Flamme hingegen ist durch ein definiertes Strömungsprofil ein gutes Modellexperiment für die Untersuchung von Hochtemperaturprozessen ($T = 1000\text{--}2000$ K). Zur Analyse der in den jeweiligen Experimenten entstehenden Spezies hat sich die Molekularstrahlmassenspektrometrie (kurz: MBMS, engl. *Molecular Beam Mass Spectrometry*) etabliert [26].

In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf Untersuchungen der beiden Methylketone 2-Butanon (MEK, Methylethylketon) und 2-Pentanon (MPK, Methylpropylketon) im Hoch- (s. Kap. 3.1) und im Niedertemperaturbereich (s. Kap. 3.2) in verschiedenen Modellexperimenten. 2-Butanon kann rein mikrobiologisch [14] oder mittels eines hybriden mikrobiologisch-katalytischen Ansatzes [13] aus Glukose über 2,3-Butandiol hergestellt werden. 2-Pentanon wird aktuell nicht als Biokraftstoff diskutiert, da Ketone aber im Allgemeinen noch wenig untersucht sind, wurde die Kinetik in dieser Arbeit mit besonderem Blick auf Unterschiede zum kleineren 2-Butanon und dem Einfluss der Carbonylgruppe analysiert. Beide Brennstoffe wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals über den gesamten Temperaturbereich von 500–2000 K untersucht, wobei teilweise isomerenselektive Messungen an der *Advanced Light Source* (ALS) Berkeley, USA durchgeführt wurden. Komplementär zu den Messergebnissen wurden entsprechenden kinetische Modelle [3, 5, 27] diskutiert.

Durch eine steigende Motivation zur Nutzung von Niedertemperaturbrennverfahren wurde außerdem die Kinetik von *iso*-Oktan im homogenisierten Rührreaktor an der ALS unter Beimischung von Dimethylether betrachtet. Als Referenzkraftstoff für Ottomotoren sollte *iso*-Oktan nur eine geringfügige Niedertemperaturkinetik bei einem Druck von 1 bar zeigen. Durch die Addition eines auch unter tiefen Temperaturen sehr reaktiven Brennstoffs soll diese sehr interessante Niedertemperaturkinetik des *iso*-Oktans unter Atmosphärendruck zugänglich gemacht werden. Hierzu wurden zwei Mischungsverhältnisse mit 30:70 und 70:30 gewählt und die Unterschiede unter

Zuhilfenahme eines kinetischen Modells diskutiert.

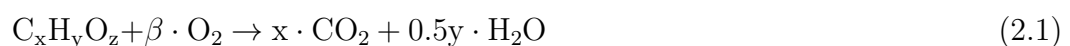
KAPITEL 2

Theoretische und experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die verschiedenen theoretischen Grundlagen der Hoch- und Niedertemperaturverbrennung sowie die dazu genutzten Modellexperimente vorgestellt. Dafür werden zunächst die Experimente für den jeweiligen Temperaturbereich beschrieben und im weiteren Verlauf die gewählte Analysemethode der Molekularstrahlmassenspektrometrie sowie die notwendigen Datenauswerterroutinen dargestellt. Da die Ergebnisse in Kap. 3 mit Simulationen verglichen werden, wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels der in dieser Arbeit entwickelte Ansatz für die Simulation des laminaren Strömungsreaktors vorgestellt.

2.1 Grundlagen der Verbrennung und Oxidation

Unter Verbrennung kann eine Folge von schnellen exothermen Reaktionen verstanden werden, bei der ein Brennstoff mittels eines Oxidators, häufig Sauerstoff, umgesetzt wird. Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entsteht so bei einer vollständigen Umsetzung entlang komplexer chemischer Reaktionswege Kohlenstoffdioxid und Wasser. Diese Reaktionswege können sich abhängig von den Bedingungen stark voneinander unterscheiden. Ein wichtiger Parameter der Verbrennung ist die Stöchiometrie ϕ , welche einem Verhältnis von Brennstoff und Oxidator entspricht und damit angibt, ob der Verbrennungsprozess vollständig ablaufen kann. Die Reaktionsgleichung 2.1 gibt eine verallgemeinerte vollständige stöchiometrische Reaktion an, was bedeutet, dass exakt soviel Oxidator im System verfügbar ist wie benötigt.



$$\beta = x + 0.25 \cdot y - 0.5 \cdot z$$

Hieraus ergibt sich in Gl. 2.2 der Zusammenhang für die Stöchiometrie ϕ .

$$\phi = \frac{\left(\frac{n_{\text{Brennstoff}}}{n_{\text{Oxidator}}}\right)_{\text{Flamme}}}{\left(\frac{n_{\text{Brennstoff}}}{n_{\text{Oxidator}}}\right)_{\text{Stöchiometrisch}}} = \left(\frac{n_{\text{Brennstoff}}}{n_{\text{Oxidator}}}\right)_{\text{Flamme}} \cdot \beta \quad (2.2)$$

Für $\phi > 1$ wird von einer brennstoffreichen (fetten) und für $\phi < 1$ von einer brennstoffarmen (mageren) Verbrennung gesprochen.

Neben der Stöchiometrie sind auch der Druck und die Temperatur entscheidende Parameter für den kinetischen Ablauf der Reaktion. Da diese Reaktionen mit Hilfe von komplexen kinetischen Modellen beschrieben werden, ist es wichtig, einen breiten Bereich im Phasenraum (Stöchiometrie ϕ , Druck p und Temperatur T) wiederzugeben. Zur Validierung dieser Bereiche werden spezialisierte Modellexperimente durchgeführt, die im Folgenden vorgestellt werden.

2.1.1 Einfluss der Temperatur auf die Reaktionskinetik

Die Oxidation und die grundlegende Kinetik können signifikante Unterschiede aufweisen, welche von den Randbedingungen Temperatur und Druck abhängen. Für die Oxidation unter niedrigen Temperaturen kann der Brennstoff eine sehr unterschiedliche Kinetik zeigen, wie in Abb. 2.1 dargestellt ist. Zündunwillige Brennstoffe mit einer hohen Oktanzahl, die in Ottomotoren eingesetzt werden können (z.B. *iso*-Oktan oder Ethanol), reagieren häufig erst ab höheren Temperaturen (s. Abb. 2.1a), wohingegen Brennstoffe wie *n*-Heptan oder Dimethylether mit einer kleineren Oktanzahl (bzw. einer hohen Cetanzahl) eine ausgeprägte Reaktivität unter niedrigeren Temperaturen aufweisen (s. Abb. 2.1b) und einen Bereich mit negativem Temperaturkoeffizienten (kurz: NTC, engl. *Negative Temperature Coefficient*) zeigen. Dies bedeutet, dass mit

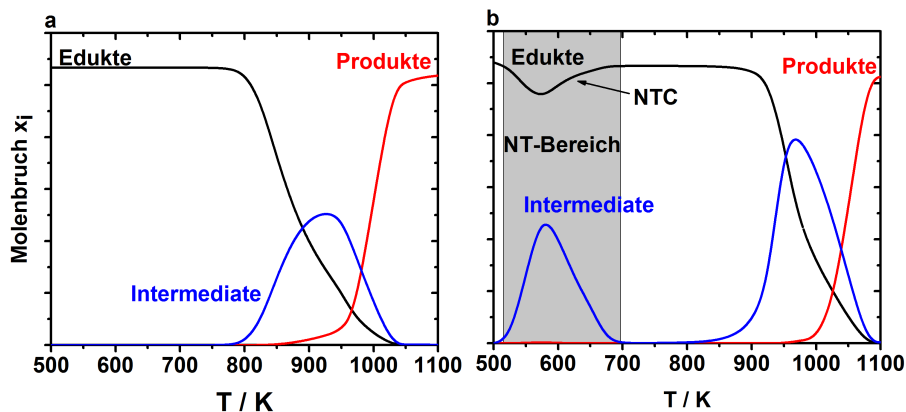


Abbildung 2.1: Exemplarische Molenbruchprofile für die Oxidation eines Brennstoffs ohne (a) und mit vorhandener Niedertemperaturkinetik (b).

steigender Temperatur der Brennstoff zunächst nicht weiter abgebaut wird, sondern die Reaktivität abnimmt.

Dieses Verhalten kann verschiedene Ursachen haben, jedoch ist die C-H-Bindungsenergie sowie die Stabilität der folgenden Brennstoffradikale ein entscheidender Punkt. Im Allgemeinen ist der initiale Schritt die Abstraktion eines H-Atoms vom Brennstoffmolekül zum Brennstoffradikal \dot{R} . In diesen Temperaturbereichen (ca. 500–800 K) wird eine solche Reaktion vorrangig durch $\dot{O}H$ - und $H\dot{O}_2$ -Radikale erreicht. Im Anschluss kann das Brennstoffradikal mit O_2 zum Peroxyl-Radikal $R\dot{O}_2$ reagieren, was in Abb. 2.2 schematisch dargestellt ist. Ab diesem Punkt können mehrere Reaktionspfade eingeschlagen werden, die entweder eine Steigerung oder Verminderung der Gesamtreaktivität des Systems zur Folge haben.

Die Stabilität dieser peroxidischen Spezies ist im Allgemeinen sehr gering. Diese können daher nur unter bestimmten Bedingungen lang genug existieren, um durch Umformung zum $\dot{Q}OOH$ und weiterer O_2 -Addition zum Ketohydroperoxid zu reagieren. Dieser Pfad steigert die Reaktivität des Systems, da das Ketohydroperoxid als labile Spezies über die Spaltung der Peroxidgruppe zerfällt und somit netto mehr $\dot{O}H$ -Radikale im System verfügbar sind als zur Bildung des Brennstoffradikals benötigt werden.

Durch eine Erhöhung der Temperatur wird die Lebenszeit der peroxidischen Spezies

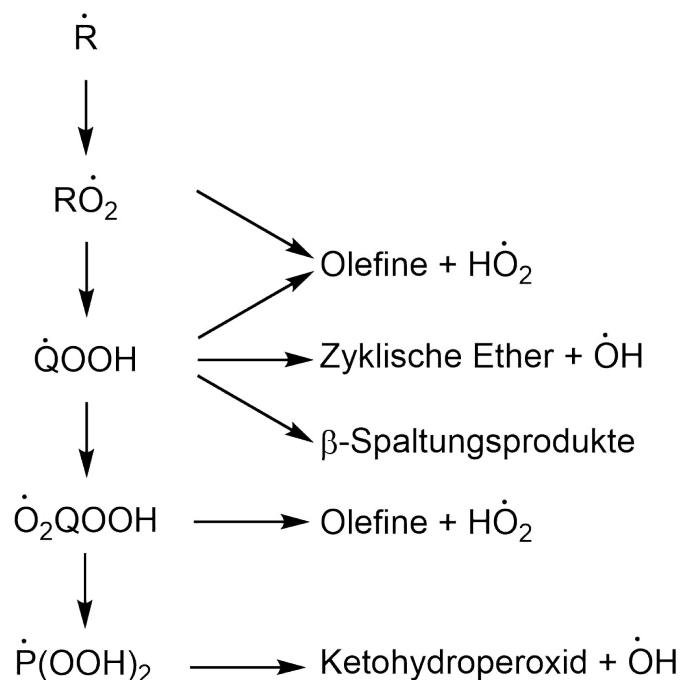


Abbildung 2.2: Reaktionsklassen der Niedertemperaturkinetik startend vom Brennstoffradikal \dot{R} . Adaptiert von [28].

stark verkürzt und es kommt vermehrt zu Kettenabbruchreaktionen wie der Bildung von stabilen Olefinen und HO_2 -Radikalen, welche unreaktiver als $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikale sind. Dies ist in Abb. 2.1 durch den NTC-Bereich gekennzeichnet, da die Konzentration an Brennstoff mit steigender Temperatur zunimmt. Des Weiteren treten durch die Addition von O_2 vermehrt oxygenierte Spaltungsprodukte auf, die häufig toxisch sind.

Die Addition von O_2 an das Brennstoffradikal steht in Konkurrenz zu α - und β -Spaltungsreaktionen, welche an Prominenz gewinnen, wenn die Temperatur erhöht wird. Diese von der Spaltung dominierten Kettenreaktionen bilden den Hauptbestandteil der Hochtemperaturkinetik. Der Bereich um 800–1200 K beschreibt deshalb einen Übergangsbereich, in dem Reaktionen aus der Nieder- und Hochtemperaturzone stattfinden. Für die Spaltungsreaktionen ist eine Aktivierungsenergie nötig, für die Addition von O_2 jedoch nicht, weshalb sie als barrierefrei bezeichnet wird [29]. Daher findet unter tiefen Temperaturen allgemein eine O_2 -Addition statt, die zu höheren Temperaturen durch Spaltungsreaktionen an Bedeutung verliert.

2.2 Modellexperimente

2.2.1 Laminarer Strömungsreaktor

Der laminare Strömungsreaktor ist ein mögliches Modellexperiment, um Oxidationsprozesse unter niedrigen bis mittleren Temperaturen im Bereich von 500–1200 K zu untersuchen. Aufgrund seiner einfachen Geometrie und charakteristischen Kriterien der Strömungsdynamik ist dieser Typ von Reaktor besonders für die kinetische Modellvalidierung geeignet. Der in Abb. 2.3 schematisch dargestellte Strömungsreaktor hat eine Länge von 1300 mm mit einem Innendurchmesser von 8 mm, einem Außendurchmesser von 10 mm und kann bis zu einer Temperatur von 1173 K erhitzt werden. Die Temperatur wird dabei durch acht unabhängige Ni-Cr/Ni Thermoelemente an der Außenseite des Reaktors geregelt, welchen jeweils einen Fehler von 0.4% aufweisen. Durch Inhomogenitäten wird der Fehler jedoch auf ungefähr ± 15 K

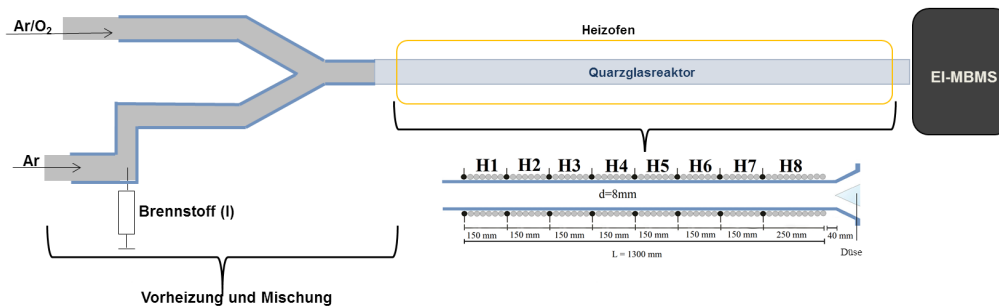


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des laminaren Strömungsreaktors.

geschätzt (s. Kap 2.5). Argon und Sauerstoff sowie Argon und Brennstoff werden unabhängig vorgemischt und vorgeheizt, über eine y-Verbindung zusammengeführt und in den Reaktor geleitet. Hier wird das Gasgemisch auf die eingestellte Temperatur erhitzt und durch den Reaktor geleitet. Für die gewählte Geometrie und Flussrate von 0.5 slm zeigt das Strömungsprofil eine *Plug-Flow*-Strömung an [30]. Dabei bewegt sich das Gasgemisch in Form eines Propfen durch den Reaktor und es gibt keine bis vernachlässigbare Reibung an der Reaktorwand. Es wird daher angenommen, dass unter Vernachlässigung von Rückdiffusionsprozessen eine homogene Konzentrationsverteilung bei einer definierten Position vorliegt. Zur Probenentnahme wird eine Quarzglasdüse mit einer Öffnung von ca. 50–100 μm eingesetzt, welche die Probe zur Analyse ins Elektronenstoß-Molekularstrahlmassenspektrometer (kurz: EI-MBMS, engl. *electron impact molecular-beam mass-spectrometer*) überführt. Diese Analysemethode wird detailliert in Kap. 2.3 beschrieben.

2.2.2 Homogenisierter Rührreaktor

Der homogenisierte Rührreaktor (kurz: JSR, engl. *Jet-stirred Reactor*) bietet wie der laminare Strömungsreaktor Zugriff auf Prozesse im Niedertemperaturregime. Abbildung 2.4 zeigt den schematischen Aufbau des JSRs gekoppelt an das Photoionisations-Molekularstrahlmassenspektrometer (PI-MBMS) der *Advanced Light Source, Berkeley*, s. Kap. 2.3. Zwei Gasströme bestehend aus Brennstoff und Sauerstoff, welche jeweils in Argon verdünnt sind, werden getrennt voneinander über Glasrohre bis kurz vor den Reaktor geleitet, wo sie vermischt werden. Das Gasgemisch wird dann über vier Injektordüsen mit einem Innendurchmesser von 1 mm in den Quarzglasreaktor mit einem Gesamtvolumen von 33.5 cm^3 überführt. Das Abgas wird abgeführt und somit der Druck während des gesamten Experiments konstant gehalten. Die Verweilzeiten liegen in der Regel zwischen 1–4 s und hängen vom Gesamtfluss, dem Druck und der Temperatur des Reaktors ab. Der gesamte Reaktor ist in einem Ofen eingeschlossen, um eine homogene Temperaturverteilung zu erhalten. Durch eine Quarzglasdüse mit einem Öffnungswinkel von 40° und einem Öffnungsdurchmesser von ca. 50 μm wird eine Probe *in-situ* zur Analyse in das Massenspektrometer überführt.

2.2.3 Laminare Niederdruckflamme

Um chemische Reaktionen unter hohen Temperaturen ($T > 1000 \text{ K}$) zu untersuchen und die dazugehörige Kinetik zu verstehen, können laminare, ebene Flammen als Experiment genutzt werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Flammen sind laminare, vorgemischte Niederdruckflammen, welche auf einem Bronzematrixbrenner

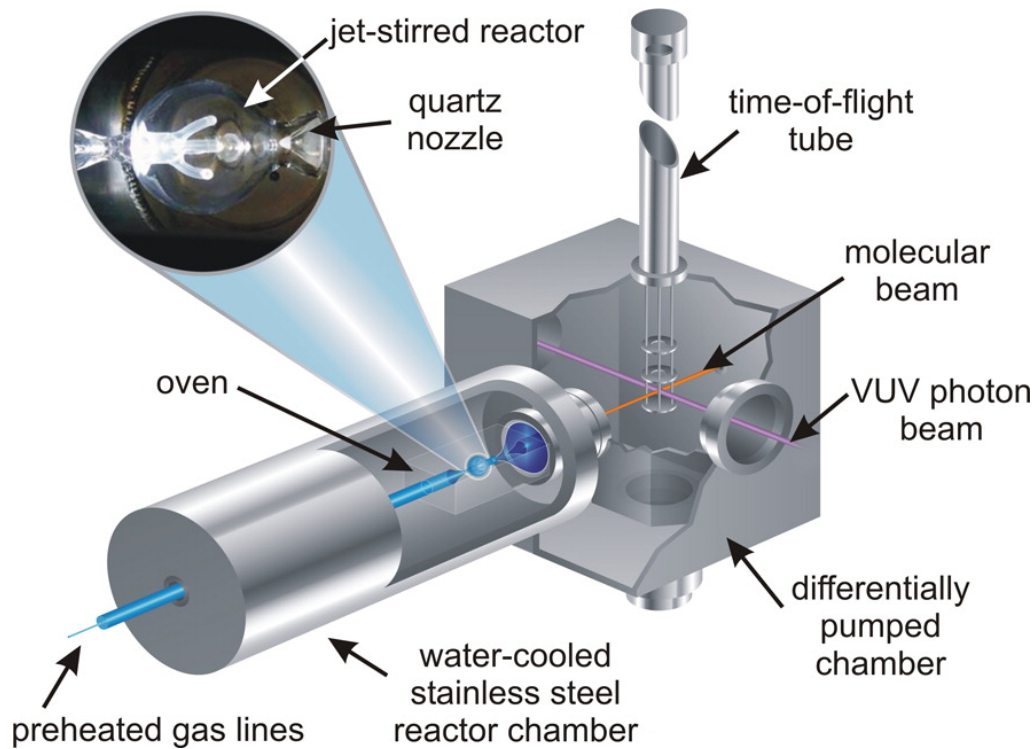


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des homogenisierten Rührreaktorexperiments an der *Advanced Light Source*, Berkeley. Entnommen aus [31].

unter einem Druck von 40 mbar stabilisiert werden. Aufgrund des laminaren Strömungsprofils reduziert sich die Beschreibung auf ein eindimensionales Problem, da die Flamme an jeder Position den gleichen Strömungsverlauf und somit auch den gleichen Reaktionsfortschritt aufweist. Folglich ist der Reaktionsfortschritt nur noch von der Höhe über dem Brenner h abhängig, welche eine zeitliche Projektion des Reaktionsfortschritts darstellt. Abbildung 2.5 zeigt den Aufbau des Experiments in

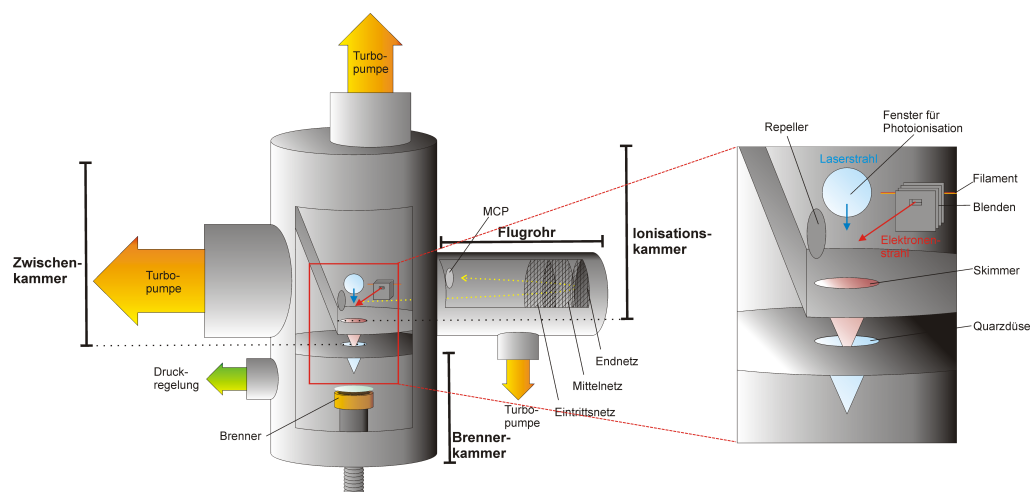


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Bielefelder Niederdruckflammen-Experiments. Entnommen aus [32].

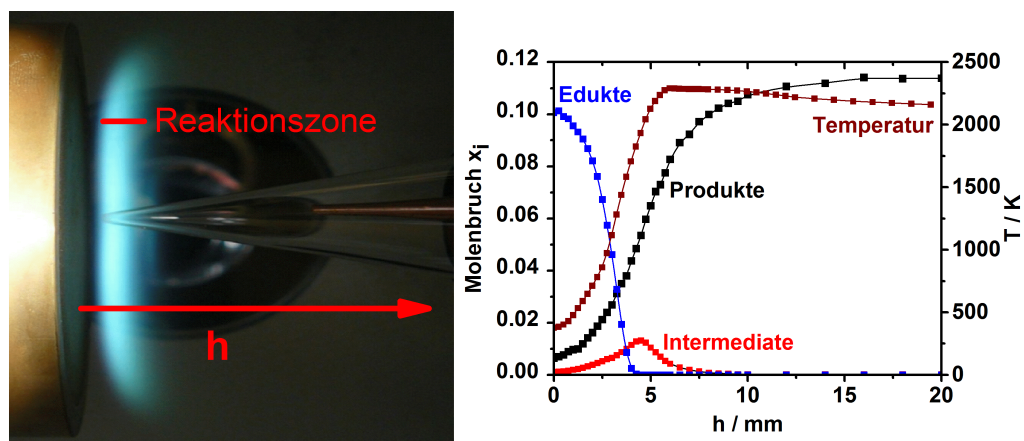


Abbildung 2.6: Aufnahme einer brennstoffreichen 2-Butanon-Flamme (links) und exemplarische Molenbruch- und Temperaturverläufe (rechts).

Bielefeld, welcher ähnlich zu dem aus Berkeley an der ALS ist. Die Probeentnahme geschieht wie auch in den anderen Experimenten mittels einer Quarzglasdüse mit einem Öffnungsdurchmesser von ca. 300 μm und einem Winkel von 25°. Zur Entnahme der Probe aus allen Bereichen der Flamme kann der Brenner in der Höhe verfahren werden. Die Edukte (Brennstoff und Sauerstoff) liegen direkt an der Brenneroberfläche bei $h = 0$ mm vor und bilden die Vorwärmphase des Systems, in welcher die ersten Schritte der Verbrennung stattfinden. Zwischen 2–6 mm liegt die Reaktionszone, die in Abb. 2.6 dargestellt ist und durch ihre charakteristische Lumineszenz auffällt. Hier werden wichtige Intermediate auf- und abgebaut, welche durch ihre Konzentrationsprofile als Funktion von h den Reaktionsfortschritt wiedergeben. Im Vergleich zu den Profilen für den Strömungs- oder den Rührreaktor kann beobachtet werden, dass es keinen Bereich gibt, an dem die Reaktion verlangsamt wird. Auch wenn in den ersten Millimetern über dem Brenner, der Vorwärmphase, die Temperaturen sehr tief sind, können Spezies der Niedertemperaturkinetik (z.B. peroxidische) nicht beobachtet werden. Dies liegt zum einen an dem geringen Druck von 40 mbar, wodurch Dreierstoßreaktionen, die zur Bildung von HO_2 und CH_3O_2 beitragen, nur eine untergeordnete Rolle einnehmen. Des Weiteren ist die Verweilzeit von ca. 70 ms deutlich kürzer im Vergleich zu den Niedertemperaturexperimenten (ca. 2 s). Nichtsdestotrotz konnte in Untersuchungen von Seidel *et al.* [33] an *n*-Heptan gezeigt werden, dass niedertemperaturspezifische Reaktionen zu einem geringen Teil stattfinden, jedoch nicht dominieren.

2.3 Molekularstrahlmassenspektrometrie

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der Proben in den vorgestellten Experimenten kann die Molekularstrahlmassenspektrometrie (kurz: MBMS, engl.

molecular-beam mass-spectrometry) eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich um eine invasive Messmethode, bei der eine Sonde eine Probe entnimmt und diese über eine zweistufige Expansion in einen Molekularstrahl überführt. Dies ist schematisch in Abb. 2.7 dargestellt. Durch die adiabatische Expansion wird die Temperatur der Teilchen reduziert und die mittlere freie Weglänge vergrößert, was dazu führt, dass die Teilchen in dem Zustand eingefroren werden, in dem sie aus der Reaktion entnommen wurden. Durch die Erhöhung der mittleren freien Weglänge wird zudem die Wahrscheinlichkeit verringert, dass extrem labile Spezies, wie z.B. Radikale und Peroxide, über Stöße reagieren und zerfallen können. Ein Nachteil dieser Methode ist die Störung des Systems durch die Probeentnahme, was einen Eingriff in die Strömungsdynamik darstellt sowie eine lokale Kühlung hervorruft [35]. Dies fällt besonders bei der laminaren, ebenen Niederdruckflamme ins Gewicht, weniger jedoch beim Strömungsreaktor. In der Flamme wird die Düse schrittweise durch die Flamme gefahren, im Strömungsreaktor hingegen ist das System quasi statisch und die Strömung wird immer gleich gestört. Ebenso unterscheiden sich die Kühlungseinflüsse in den verschiedenen Systemen.

Der geformte Molekularstrahl wird in der Ionisationskammer mit einem ionisierenden Strahl bestehend aus Elektronen oder Photonen gekreuzt und die Moleküle folglich ionisiert. Die gebildeten Ionen gelangen dann mittels elektrischer Felder in das Flug-

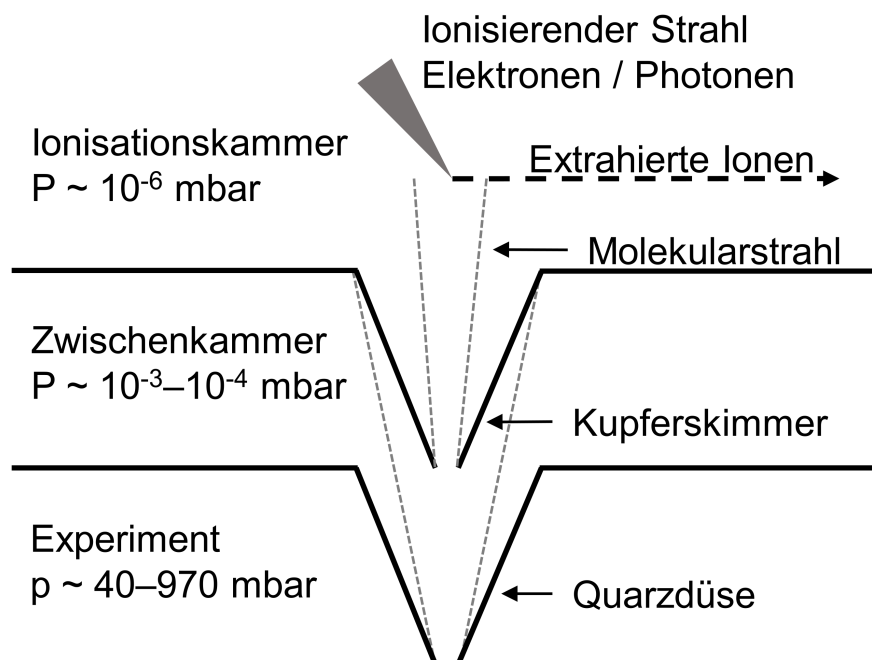


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der zweistufigen Expansion für die Molekularstrahlmassenspektrometrie. Adaptiert aus [34].

zeitspektrometer, in dem diese aufgrund ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses (m/z) getrennt werden. Das Flugzeitspektrometer hat eine Auflösung $R=m/\Delta m$ von ~ 2000 am Strömungsreaktor und von ~ 4000 an den Flammenexperimenten. Diese Auflösungen erlauben es, gleiche nominale Massen ihrer C/H/O-Elementzusammensetzung zuzuordnen. Zur Detektion wird eine Multichannelplate eingesetzt. Detailliertere Informationen können [36] entnommen werden.

Im Allgemeinen werden für die Ionisation Elektronen (EI) oder Photonen (PI) genutzt. Für die Detektion verbrennungsrelevanter Spezies bei der Oxidation von (oxygenierten) Kohlenwasserstoffen liegt die Ionisationsenergie (also die Energie, die mindestens zur Ionisation notwendig ist) zwischen 8 und 16 eV. In der EI-MBMS werden die Elektronen in der Regel über den Edison-Richardson-Effekt (bzw. glüh-elektrischer Effekt) [37] an einem Filament freigesetzt und anhand einer Anordnung von Blenden beschleunigt und kollimiert. Die Gesamtheit der Elektronen ist bei diesem Prozess jedoch nicht auf eine exakte kinetische Energie beschleunigt, sondern zeigt eine Gaußsche Energieverteilung mit einer Halbwertsbreite von ca. 1 eV. Hierdurch ist es nicht möglich, verschiedene Isomere zu trennen, da stets alle Spezies ionisiert werden.

Zur Trennung von Isomeren ist es wichtig, die Energie des ionisierenden Teilchens exakt zu definieren. Vakuumultraviolette Strahlung (VUV) im Bereich zwischen ca. 70–180 nm entspricht dem Energiebereich, der für die Ionisation der Moleküle erforderlich ist und kann schmalbandig ($\Delta E = 4\text{--}40$ meV) am Synchrotron zur Verfügung gestellt werden.

In dieser Arbeit wurden EI-MBMS Experimente am Strömungsreaktor sowie an der Niederdruckflamme in Bielefeld genutzt. Des Weiteren wurden Messungen am homogenisierten Rührreaktor sowie zusätzlich an der Niederdruckflamme an der ALS mittels PI-MBMS durchgeführt.

2.4 Datenauswertung

Die Auswertung der EI- und PI-MBMS-Experimente folgt weitestgehend einer ähnlichen Routine und wird hier in einer verkürzten Darstellung wiedergegeben. Eine detaillierte Beschreibung der EI-MBMS Auswertung kann dem *Supplemental Material* von [38] und für die PI-MBMS aus [39] entnommen werden.

Das Ionensignal S_i einer Spezies i wird unabhängig von der Ionisation durch Gl. 2.3 beschrieben.

$$S_i = x_i \cdot c \cdot \varphi \cdot SW \cdot D(M_i) \cdot FKT(T) \cdot \int \sigma_i(\tau) \cdot f(E - \tau) d\tau \quad (2.3)$$

Hier beschreibt x_i den Molenbruch der Spezies i , c eine gerätespezifische Konstante, φ die Anzahl der Elektronen oder Photonen, SW die Anzahl der *Sweeps* (die aufsummierten Einzelspektren), $D(M_i)$ den Massendiskriminierungsfaktor der Spezies i , der den Masseverlust im Molekularstrahl korrigiert, $FKT(T)$ eine temperaturabhängige¹ Gerätefunktion. Das Faltungsintegral über den Energiebereich τ gibt die Wahrscheinlichkeit des Ionisationsprozesses wieder, wobei $\sigma_i(E)$ der Streuquerschnitt einer Spezies i bei der Energie E ist und $f(E)$ die Energieverteilung der Elektronen bzw. Photonen angibt. Durch die Faltung wird also nicht nur die eingestellte Energie berücksichtigt, sondern auch die Energieverteilung der ionisierenden Teilchen.

Da nicht alle Größen der Gl. 2.3 experimentell bestimmt werden können, wird eine nicht reaktive Referenzspezies verwendet. Aus dem Verhältnis des Ionensignals einer Spezies i und einer Referenz R folgt die vereinfachte Gl. 2.4.

$$\frac{S_i}{S_R} = \frac{x_i}{x_R} \cdot \frac{D(M_i)}{D(M_R)} \cdot \frac{\int \sigma_i(\tau) \cdot f(E - \tau) d\tau}{\int \sigma_R(\tau) \cdot f(E - \tau) d\tau} = \frac{x_i}{x_R} \cdot k_{i/R}(E) \quad (2.4)$$

Über die gleichzeitige Messung einer Referenz R ist es also möglich, die nicht bestimmbareren Größen zu eliminieren und das Faltungsintegral beider Spezies mithilfe des Kalibrationsfaktors $k_{i/R}$ zu bestimmen. Dies erfolgt über eine direkte Messung einer Spezies i und der Referenz R , deren Konzentrationen bekannt sind.

Hauptspezies

Unter den Hauptspezies werden die Edukte und Produkte sowie Argon, welches als Verdünnungs- und Referenzgas eingesetzt wird, verstanden. Die Berücksichtigung von intermediären Spezies wird im Allgemeinen in diesem Abschnitt der Auswertung vernachlässigt, kann jedoch für Intermediate erfolgen, wenn diese in hohen Konzentrationen vorliegen. Die Bestimmung der Molenbrüche erfolgt für die verschiedenen Experimente, sowie für die beiden Ionisationstechniken, in analoger Weise.

Für die Berechnung der Hauptspezies werden im Wesentlichen zwei Annahmen getroffen: Für tiefe Temperaturen bzw. $h = 0$ liegen nur die Edukte (Brennstoff, Sauerstoff, Argon) im System vor und es hat noch keine Reaktion stattgefunden. Für hohe Temperaturen bzw. $h = \max.$ liegen nur die Produkte (H_2 , CO , CO_2 , H_2O , Argon) vor. Die zweite Annahme ist die Vernachlässigung von Intermediaten, welche im Verhältnis zu den genannten Hauptspezies nur einen geringen Anteil einnehmen und die Folgerung erlaubt, dass die Summe der Hauptspeziesmolenbrüche

¹ Für Messungen der laminaren Niederdruckflamme ist dies eine höhenabhängige Funktion $FKT(h(T))$, da sich mit Änderung der Höhe auch die Temperatur der Flamme ändert.

eins ergeben muss (s. Gl. 2.5).

$$x_{Ar} = \frac{1}{1 + \sum_i \underbrace{\frac{S_i}{S_{Ar}} \frac{1}{k_i/Ar}}_{x_i/x_{Ar}}} \quad (2.5)$$

Mit diesen beiden Annahmen können über die Elementbilanzen für C, H und O die Kalibrationsfaktoren für die jeweiligen Spezies berechnet werden. Aus Gl. 2.4 & 2.5 kann zunächst der Molenbruch für Argon und daraus die Molenbrüche der anderen Hauptspezies bestimmt werden. Für die Quantifizierung der Intermediate unterscheiden sich die beiden Ionisationsmethoden deutlich voneinander und werden deswegen getrennt betrachtet.

Quantifizierung mittels EI-MBMS

Die Generierung eines Elektronenstrahls durch Ausnutzen des Edison-Richardson-Effekts ist auf der einen Seite eine sehr einfache Technik und liefert eine hohe Anzahl an ionisierenden Elektronen, jedoch ist auch die kinetische Energieverteilung der Elektronen wie bereits beschrieben sehr breit. Mit einer Halbwertsbreite von etwa 1 eV und einer Gaußschen Verteilung folgt, dass selbst bei niedrigen Energien stets ein geringer Teil Argon (IP = 15.759 eV [40]) ionisiert wird und somit immer eine Referenz zu Argon gebildet werden kann. Anhand von Kaltgasmessungen mit reinen Substanzen und beigemischem Argon können so *direkte* Kalibrationsfaktoren durch die bekannten Anteile der Mischungen ermittelt werden. Für nicht stabile Spezies wie z.B. Radikale können die Kalibrationsfaktoren entweder mittels einer Signalsimulation [41], basierend auf der Lösung des Faltungsintegrals (s. Gl 2.3) mit einer Gaußschen Verteilungsfunktion und den Steigungen der partiellen Streuquerschnitte, oder durch die RICS-Methode (*Relative Ionization Cross Sections*) nach [42] abgeschätzt werden.

Quantifizierung mittels PI-MBMS

Der Photonenstrahl am Synchrotron bietet den Vorteil einer schmalen Energieverteilung, wodurch Spezies unterhalb ihres Ionisationspotentials nicht ionisiert werden. Daher wird die Referenz Argon bei Energien unter 15.759 eV nicht detektiert. Die Evaluierung der Daten geschieht anhand Gl. 2.3, welche sich durch die sehr schmale Energieverteilung, die als δ -Distribution angenähert werden kann, zu Gl. 2.6

vereinfachen¹ lässt.

$$S_i = x_i \cdot c \cdot \varphi \cdot SW \cdot D(M_i) \cdot FKT(T) \cdot \sigma_i(E) \quad (2.6)$$

Hieraus kann direkt abgeleitet werden, dass nur Spezies quantifiziert werden können, deren Streuquerschnitte in der Literatur tabelliert sind. Die Anzahl der Photonen wird im Experiment mit einer kalibrierten Photodiode aufgezeichnet und die Massendiskriminierungsfaktoren werden mit verschiedenen Gasgemischen in Kaltgasmessungen bestimmt. Das Produkt aus der gerätespezifischen Konstante c und der temperaturabhängigen Gerätefunktion $FKT(T)$ kann daher nach der Bestimmung der Hauptspezies aus dem gemessenen und evaluierten Argonmolenbruch mit Gl. 2.6 ermittelt werden. Um weitere systematische Fehler zu berücksichtigen, z.B. durch Veränderungen des experimentellen Aufbaus, wird zusätzlich ein *Scanfactor* eingeführt. Dieser korrigiert systematische Fehler, indem zwei aufeinander folgende Messungen unterschiedlicher Energie miteinander verglichen werden. Der *Scanfactor* f_{E_1/E_2} berechnet sich durch Gl. 2.7.

$$f_{E_1/E_2} = \frac{c(E_1)}{c(E_2)} = \frac{S_i(E_2)}{S_i(E_1)} \cdot \frac{\sigma_i(E_1)}{\sigma_i(E_2)} \quad (2.7)$$

Ein Auflösen von Gl. 2.6 nach x_i liefert den Molenbruch für die detektierte Spezies.

Zur Differenzierung von Isomeren sind Messungen über einen entsprechenden Energiebereich notwendig und liefern Photoionisationseffizienzkurven (kurz: PIE-Kurven). Abbildung 2.8 zeigt die PIE-Kurve für das Isomerenpaar Allen (IP = 9.69 eV [43]) und Propin (IP = 10.36 eV [43]), in welchem die jeweiligen Anstiege zu erkennen sind.

Für die Quantifizierung isomerer Strukturen wird zunächst dasjenige Isomer mit der geringsten Ionisationsenergie quantifiziert, wobei eine Energie gewählt sein muss, bei der noch kein anderes Isomer ionisiert wird. Aus dem bekannten Molenbruch kann nun für eine höhere Energie nach Gl. 2.6 das Signal berechnet werden. Die Differenz aus gemessenem und berechnetem Signal entspricht dem Anteil des Isomers. Dieses Vorgehen kann theoretisch beliebig häufig wiederholt werden, jedoch ist eine Quantifizierung von mehr als 3 Isomeren aufgrund experimenteller Ungenauigkeiten meist nicht möglich.

¹ Es gilt die allgemeine Beziehung: $\int \sigma_i(\tau) \cdot \delta(E - \tau) d\tau = \sigma_i(E)$

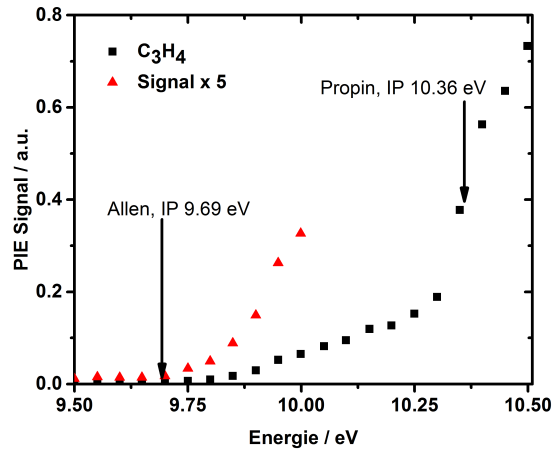


Abbildung 2.8: Unterscheidung von Isomeren mittels PIE-Kurve am Beispiel des Isomerenpaares Allen/Propin. Um die Ionisation von Allen zu verdeutlichen, wurde das Signal in diesem Bereich um einen Faktor 5 erhöht (rot).

2.5 Simulation des laminaren Strömungsreaktors mittels LOGEsoft

Zur Validierung von kinetischen Modellen ist es essentiell, dass auch die physikalischen Randbedingungen des Experiments durch die genutzte Software wiedergegeben werden. Das in dieser Arbeit verwendete Softwarepaket LOGEsoft [44] stellt die Module für alle hier durchgeführten Experimente zur Verfügung. Die Verwendung des Moduls für den laminaren Strömungsreaktor ermöglicht es jedoch nicht, ein Temperaturprofil vorzugeben. Die Möglichkeiten waren hier auf ein isothermes (keine Reaktionswärme), adiabatisches (die Reaktionswärme wird nicht abgeführt) oder ein lineares (Wärmetransfer zwischen Heizung/Umgebung und Reaktor) Verhalten beschränkt.

Um die experimentellen Randbedingungen jedoch möglichst korrekt wiederzugeben und den Temperaturverlauf zu simulieren, wurde anhand von Temperaturmessungen mit Argon entlang des Reaktors ein Wärmetransferkoeffizient zu $10 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ermittelt. In Abb. 2.9 ist zu erkennen, dass es durch die verschiedenen Heizzonen zu Oszillationen kommt. Dies ist ein Ketteneffekt, der darauf beruht, dass die erste Heizzone am Einlass des Reaktors deutlich mehr Wärme an die Umgebung gibt und es deshalb zu einer Überhitzung kommt, wodurch die zweite Heizzone etwas tiefer regelt. Es konnte jedoch beobachtet werden, dass die erste Oszillation immer $37 \pm 2 \text{ K}$ beträgt. Der Reaktor wurde daher in drei Bereiche aufgeteilt. Bereich I beschreibt hierbei die Aufheizphase des Gases inkl. des Überschwingens der Temperatur. Für den anschließenden Bereich II findet eine kleine Abkühlung auf die festgelegte Temperatur des Reaktors statt. Im Allgemeinen findet in diesem zweiten Bereich der

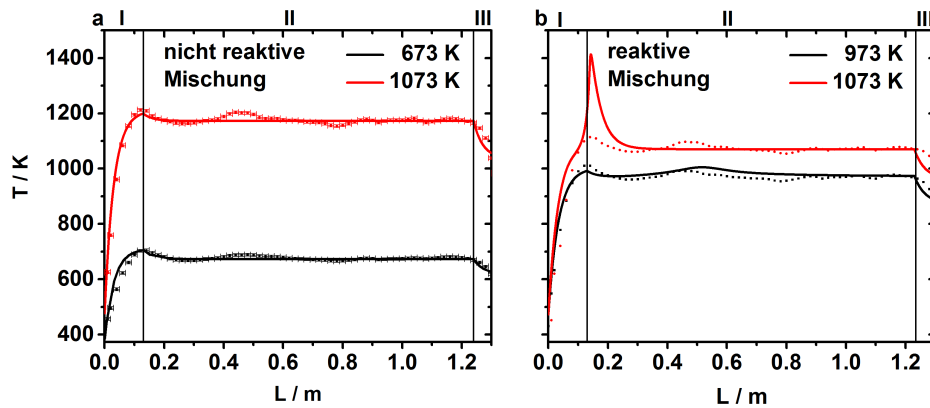


Abbildung 2.9: Simulation von Temperaturprofilen im Strömungsreaktor von reinem Argon (a) und eines 2-Butanon / Sauerstoffgemisches (b). Veröffentlicht in [5].

Simulation der Hauptteil aller Reaktionen statt. Am Ende des Reaktors wird dieser kurz vor der Probenentnahme für wenige Zentimeter nicht mehr vollständig geheizt, wodurch die Temperatur abnimmt. Dies wird durch Bereich III dargestellt.

Die Simulation des gesamten Reaktors läuft über ein hierfür erstelltes Pythonskript ab und ist in Anhang A beigefügt. Die jeweiligen Bereiche des Reaktors werden einzeln simuliert, dabei wird das Ergebnis aus dem vorherigen Bereich als Eingangsparameter an den nächsten übergeben. Hierbei wird gewährleistet, dass auch die Temperatur an den Grenzen gleich ist. Die nicht-physikalische Eigenschaft der Unstetigkeit im Temperaturprofil an den Grenzen zeigte keine erkennbaren Einflüsse auf die Profile.

KAPITEL 3

Oxidations- und Verbrennungskinetik kleinerer Methylketone

Wie in Kap. 1 bereits beschrieben, kann eine Einbeziehung aus Biomasse hergestellter alternative Kraftstoffe ein wichtiger Schritt zur Reduzierung von Treibhausgasen bedeuten. Eine Klasse von möglichen Biokraftstoffen stellen die Methylketone dar, welche wichtige Produkte bei der Konversion von lignocellulosehaltiger Biomasse sind [45]. Kleinere Methylketone wie 2-Butanon (MEK, Methylethylketon) und 2-Pentanon (MPK, Methylpropylketon) werden bereits als Additive beispielsweise zur Erhöhung der Oktanzahl genutzt. Sie sind zudem ebenfalls interessant für Messungen im Brennraum mittels laserinduzierter Fluoreszenz [46, 47]. Eine Arbeit von Hoppe *et al.* [17] konnte zeigen, dass MEK im Vergleich zu einem fossilen Brennstoff sowie zu 2-Methylfuran und Ethanol einen gleichwertigen oder geringeren Ausstoß an Schadstoffen (wie NO_x , CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffen) aufweist. Im Allgemeinen zeigen Ketone eine Reduzierung der Rußbildung, wenn diese als Additive konventionellen Brennstoffen zugesetzt werden [48–51].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Hochtemperaturkinetik in laminaren, ebenen, vorgemischten Niederdruckflammen (s. Kap. 3.1) sowie die Nieder- und Übergangstemperaturkinetik im laminaren Strömungsreaktor (s. Kap. 3.2) für 2-Butanon und 2-Pentanon mittels MBMS-Methoden untersucht. Hierbei wurde der Fokus besonders auf den Einfluss der funktionellen Carbonylgruppe gelegt, da vorherige Untersuchungen [27, 52] bereits auf die auftretende Niedertemperaturkinetik des 2-Butanons hingewiesen haben. Die Ergebnisse der Untersuchung von 2-Butanon sind bereits in Arbeiten veröffentlicht [3, 5]. Die Resultate des 2-Pentanons sind bislang noch unveröffentlicht. Alle dargestellten Simulationen für 2-Butanon wurden mit der aktuellsten Version v3 des Modells erstellt, das in [5] veröffentlicht ist. Das Modell für 2-Pentanon ist bisher unveröffentlicht und zum Zeitpunkt dieser Arbeit eine vorläufige Version des Instituts *Physico-Chemical Fundamentals of Combustion* (PCFC) der RWTH Aachen, welche für diese Arbeit im Rahmen einer Kooperation zur Verfügung gestellt wurde.

Für den 2-Butanonmechanismus wurde als Basismechanismus (C0–C4) der aktuellste AramcoMech 2.0 [53] verwendet. In Version 1 des Modells wurde die Thermochemie von 2-Butanon und seinen Oxidationsintermediaten bereits von Burke *et al.* [27] berechnet. Des Weiteren wurden die von Curran *et al.* [54] vorgeschlagenen Reaktionsklassen der Hoch- und Niedertemperaturkinetik angewandt. Reaktionen der Hochtemperaturkinetik (unimolekulare Aufspaltung, \dot{H} -Atom-Atom-Abstraktion am Brennstoff und β -Spaltung der Brennstoffradikale) wurden durch neue Berechnungen von Thion *et al.* [55] aktualisiert. \dot{H} -Atom-Abstraktionen durch $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ wurden aus [56] entnommen und mit einem Faktor 3 vergrößert, um eine bessere Übereinstimmung der Zündverzugszeiten zu erhalten, die im Rahmen der Kooperation in Aachen an einer *Rapid Compression Machine* (RCM) gemessen wurden. Diese Anpassung ist 50% größer als der geschätzte Fehler für diesen Koeffizienten. Hier bedarf es in Zukunft weiterer experimenteller und theoretischer Arbeiten. Die Niedertemperaturreaktionen sind entweder aus direkten Berechnungen in [55] oder durch Analogien aus [27] entnommen. Im Rahmen des neuen Modells wurden zusätzlich zu den Berechnungen von Thion *et al.* [55] neue Abbauege für Methylketen in Analogie zu Propen [57, 58] eingebaut. Eine komplette Liste aller Änderungen kann dem *Supplemental Material* von [5] entnommen werden.

Der 2-Pentanonmechanismus ist zu diesem Zeitpunkt noch auf der ersten Version des 2-Butanonmechanismus [27] aufgebaut, welche auf dem vorherigen AramcoMech 1.3 [57, 58] C0-C4 Basismechanismus basiert. Die Thermochemie wurde durch Gruppenbeiträge mit den berechneten Werten des 2-Butanons als Grundlage bestimmt, wobei auch Effekte der Symmetrie berücksichtigt wurden. Trotz des vorläufigen Standes sind zur Entwicklung des 2-Pentanonmodells Methoden konsistent zur Arbeit zu 2-Butanon verwendet worden. Dies erlaubt grundsätzlich eine Diskussion von Reaktionspfaden, um diese in Zukunft genauer zu untersuchen.

3.1 Hochtemperaturkinetik in laminaren Niederdruckflammen

Die beiden Brennstoffe wurden jeweils in einer laminaren, vorgemischten, brennstoffreichen ($\phi = 1.6$) Niederdruckflamme ($p = 40$ mbar) mit einer Argonverdünnung von 50% mittels EI- und PI-MBMS untersucht. Die exakten Konditionen sind in Tab. B.1 im Anhang aufgeführt. Die Hauptspeziesprofile (Ar, CO, CO₂, O₂, H₂, H₂O und MEK bzw. MPK) sind in Abb. 3.1 dargestellt und werden durch die genutzten Modelle gut wiedergegeben. Die Temperaturprofile (s. Abb. 3.1) sind jeweils aus den Druckprofilen berechnet [35], um ein gestörtes (d.h. mit Einfluss der Quarzdüse) Profil zu erhalten. Um Unstetigkeiten aufgrund der Druckmessung zu verringern, wurden die Profile zusätzlich geglättet. Die Methode der Glättung ist im

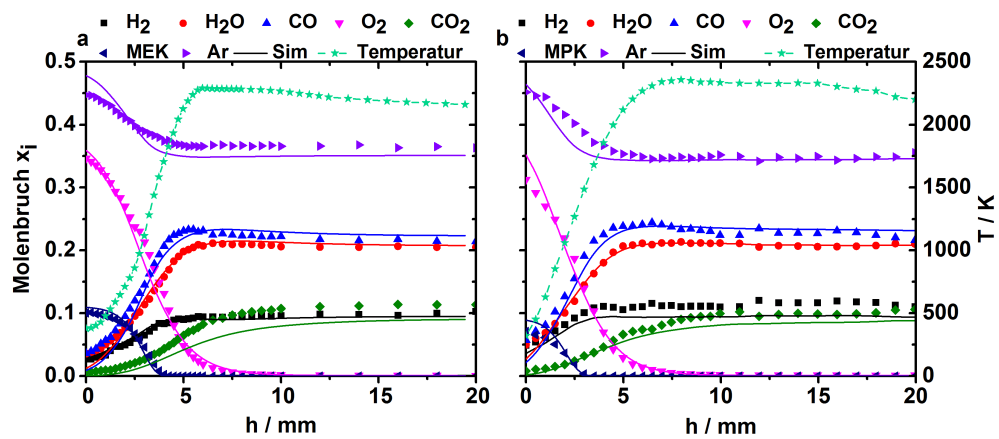


Abbildung 3.1: Hauptspeziesprofile der brennstoffreichen ($\phi = 1.6$) 2-Butanon- (MEK, a)[3] und 2-Pentanonflamme (MPK, b). Symbole repräsentieren die experimentellen Daten, Linien die entsprechende Simulation. Daten teilweise veröffentlicht in [3] und Modell in [5].

Anhang C dargestellt. Dies hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Ergebnisse der Simulation, beschleunigt jedoch die Konvergenz deutlich. Die für diese Methode benötigte Kalibrationstemperatur im Abgas ist für 2-Butanon ($T = 2160 \pm 40$ K) und für 2-Pentanon ($T = 2209$ K ± 40 K) mittels OH-LIF [59] experimentell bestimmt. Im Vergleich zu diesen gestörten Abgastemperaturen liegen die adiabatische Flammentemperaturen für 2-Butanon bei $T = 2491$ K und für 2-Pentanon bei $T = 2513$ K.

Flussanalyse

Die Hauptspeziesprofile geben im Allgemeinen einen ersten Eindruck über die Leistungsfähigkeit des kinetischen Modells, jedoch sind für eine detaillierte Analyse die direkten Zerfallswege des Brennstoffs von weitreichender Bedeutung. Die Abb. 3.2 & 3.4 zeigen die Reaktionsflüsse der beiden Methylketone unter Flammenbedingungen; sie werden im Folgenden auf ihre jeweiligen Unterschiede untersucht. Für eine Diskussion der ersten stabilen β -Spaltungsprodukte ist die Bildung und Verteilung der Brennstoffradikale von besonderer Bedeutung, da diese den späteren Verlauf der Reaktionen bestimmen. Generell wird in den folgenden Abschnitten der exakte Name des Moleküls verwendet mit Ausnahmen für einige wenige Trivialnamen.

Für 2-Butanon wird das sekundäre 2-Butanon-3-yl-Radikal (3-1, siehe Benennung in Abb. 3.2) mit 36% dem terminalem 2-Butanon-1-yl- (1-1) und 2-Butanon-4-yl-Radikal (4-1) bevorzugt. Auffällig ist hierbei direkt, dass das sekundäre Radikal vorrangig durch \dot{H} -Atom-Abstraktion durch $\dot{O}H$ -Radikale gebildet wird, wohingegen die beiden anderen bevorzugt mittels \dot{H} -Atomen entstehen. Die bevorzugte Bildung des sekundären Radikals kann durch die niedrigere C-H-Bindungsenergie

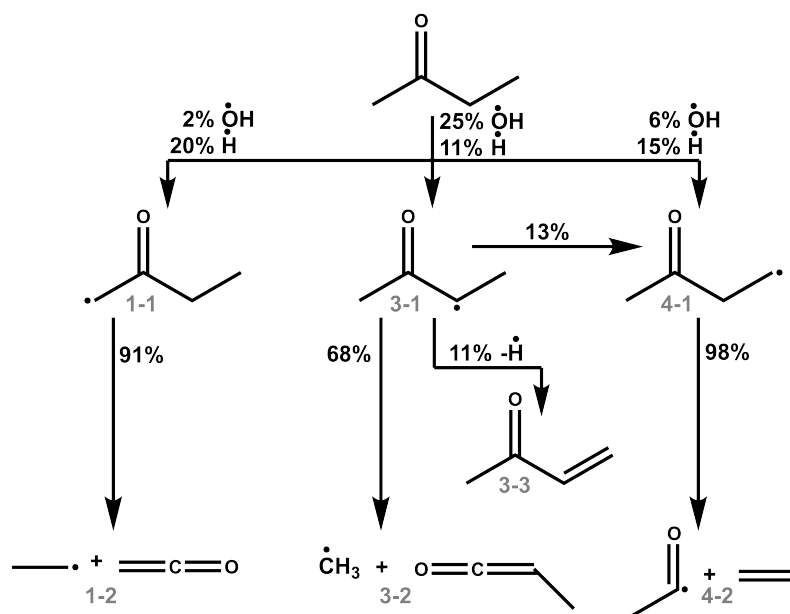


Abbildung 3.2: Reaktionsflussanalyse für die ersten Zerfallswege in einer 2-Butanonflamme mit den jeweiligen Nettoanteilen neben den Pfeilen für $h = 0-20$ mm. In der Nummerierung gibt die erste Zahl der Spezies bzw. der Produkte immer das vorausgehende Brennstoffradikal an. Die zweite Zahl folgt einer durchgehenden Nummerierung, wobei -2 die β -Spaltungsprodukte der Brennstoffradikale angibt.

(s. Abb. 3.3) und auf die Komplexbildung des $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikals mit der Carbonylgruppe zurückgeführt werden [27, 60]. Die Komplexbildung senkt die Energiebarriere für die Abstraktion des $\dot{\text{H}}$ -Atoms an benachbarten Carbonylgruppen. Die Entstehung des 2-Butanon-1-yl-Radikals (1-1) wird unter diesen Bedingungen trotzdem, aufgrund der hohen Konzentration an $\dot{\text{H}}$ -Atomen in diesem System, nicht durch die $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikale dominiert. Die Flussanalyse der 2-Pentanonflamme zeigt kein dominierendes Brennstoffradikal und die beiden häufigsten entstehenden Spezies durch $\dot{\text{H}}$ -Atom-Abstraktion sind das 2-Pentanon-3-yl- (s. Abb. 3.4: 3-1) und das 2-Pentanon-5-yl-Radikal (5-1). Des Weiteren wird hier das sekundäre 2-Pentanon-3-yl-Radikal (3-1) nicht durch eine favorisierte Reaktion mit $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikalen erzeugt, was darauf hindeuten könnte, dass entweder die Reaktionsraten im Mechanismus noch zu ungenau sind oder weniger $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikale im System vorliegen.

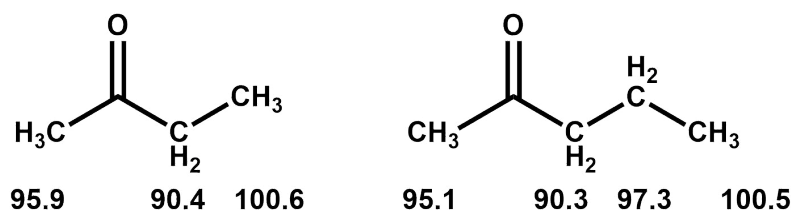


Abbildung 3.3: C-H-Bindungsenergien in kcal mol^{-1} für 2-Butanon (links) und 2-Pentanon (rechts). Adaptiert nach [27].

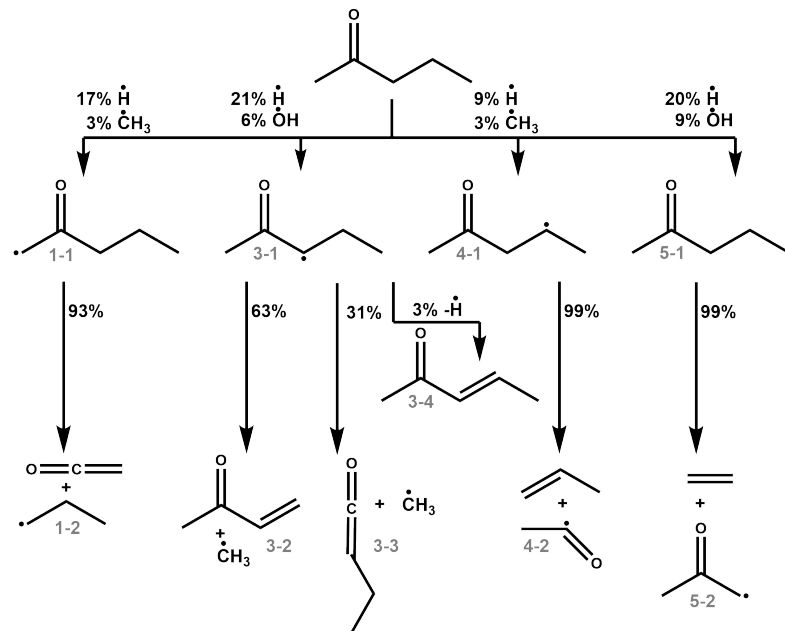


Abbildung 3.4: Reaktionsflussanalyse für die ersten Zerfallswege in einer 2-Pentanonflamme mit den jeweiligen Nettoanteilen neben den Pfeilen für $h = 0\text{--}20$ mm. Benennungen sind äquivalent zu denen in Abb. 3.2.

Das Schicksal der Radikale ist in der vorgemischten Flamme generell durch eine schnelle β -Spaltung vorbestimmt, da die Temperaturen hoch genug sind, um die vorhandenen Energiebarrieren zu überschreiten. Für das 2-Butanon ergeben sich damit sechs Spezies (s. Abb. 3.2: 1-2, 3-2, 4-2), die in den Experimenten detektiert und bis auf das Acetyl-Radikal auch quantifiziert wurden. Die Molenbruchprofile sind in Abb. 3.5a-e dargestellt. Das 2-Butanon-3-yl-Radikal (3-1) kann durch C-H- β -Spaltung alternativ zum toxischen Methylvinylketon (MVK, 3-3) reagieren, dessen Molenbruchprofil in Abb. 3.5f dargestellt ist.

Intermediate

Da die Speziesprofile für die 2-Butanonflamme in Bielefeld im EI- sowie an der *Advanced Light Source* im PI-MBMS-Experiment gemessen wurde, kann diese die experimentelle Unsicherheit durch eine Kreuzvalidierung senken. Diese Verringerung der experimentellen Unsicherheit ist möglich, da beide Messungen unabhängig durchgeführt und mit verschiedenen Methoden ausgewertet wurden.

Das Ethyl-Radikal und Keten (s. Abb. 3.5a&d) werden primär durch β -Spaltung des 2-Butanon-1-yl-Radikals (s. Abb. 3.2: 1-1) gebildet und der maximale Molenbruch liegt bei einer Höhe über dem Brenner von ca. 3.5 mm. Dies entspricht der Höhe, an dem der Brennstoff aufgebraucht ist und diese Intermediate daher nicht weiter aufgebaut werden können. Das zweite Paar aus Intermediaten sind das Methyl-

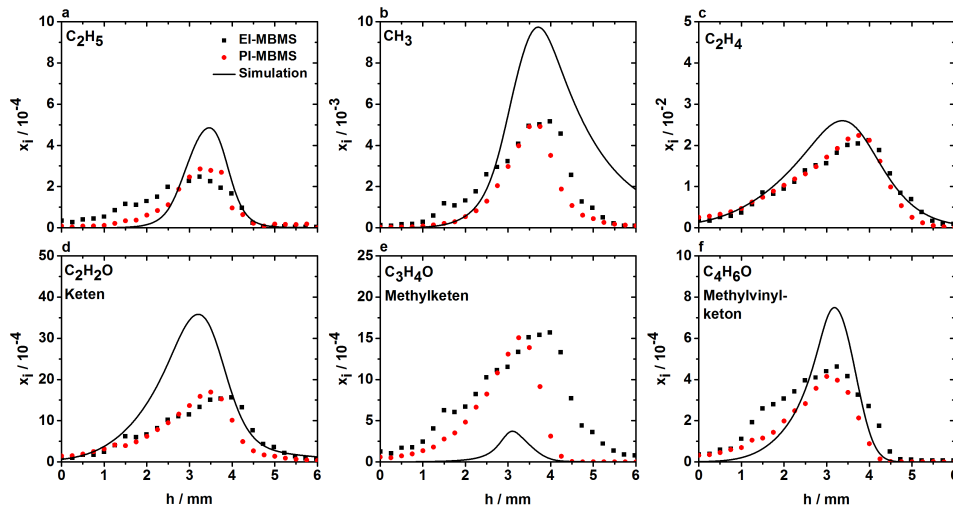


Abbildung 3.5: Molenbruchprofile der ersten detektierbaren Intermediate nach H-Abstraktion und β -Spaltung in einer 2-Butanonflamme. Symbole repräsentieren die EI- und PI-MBMS Messungen und die Linie die Simulation. Veröffentlicht in [5].

Radikal und Methylketen (3-2), deren Profile in Abb. 3.5b&e aufgeführt sind. Da Methyl-Radikale durch sehr viele Reaktionen entstehen, kann nur durch das Methylketen ein Rückschluss auf das vorhergehende Brennstoffradikal gezogen werden, da dieses fast ausschließlich aus dem 2-Butanon-3-yl-Radikal (3-1) gebildet werden kann. Mit einem maximalen Molenbruch von 1.7×10^{-3} weist es eine vergleichbare Konzentration wie Keten auf. Das gegenläufige Verhalten der Simulation für die Ketene kann mehrere Ursachen haben: Auf der einen Seite kann das Radikalverhältnis der Brennstoffradikale aufgrund der Reaktionsraten der \dot{H} -Atom-Abstraktion oder Isomerisierungsreaktion ungenau sein oder die Abbaureaktionen der jeweiligen Spezies sind nicht vollständig beschrieben. Speziell im Fall des Methylketens enthielt der verwendete Basismechanismus AramcoMech2.0 [53] nur eine unvollständige Beschreibung der Zerfallswege und wurde deshalb im Rahmen der Kooperation mit dem PCFC von Ultan Burke optimiert. Da keine tabellierte Streuquerschnitte für das reaktive Acetyl-Radikal für das PI-MBMS-Experiment vorliegen und es im EI-Experiment als Fragment von mehreren Strukturen auftreten kann, ist eine Quantifizierung nicht möglich. Das Ethylen kann als zugehöriger Partner aber mit etwa 2.2×10^{-2} als häufigstes Intermediat identifiziert werden. Das in Abb. 3.5f dargestellte Methylvinylketon (MVK) wird fast ausschließlich durch eine zweite \dot{H} -Atom-Abstraktion des 2-Butanon-3-yl-Radikals mit 4.2×10^{-4} und daher weniger als die anderen Spaltprodukte gebildet.

Die Toxizität der Ketene ist nicht genau untersucht, da diese bei Raumtemperatur nicht stabil sind und generell in CO und kleinere radikalische Spezies zerfallen. MVK hingegen weist mit einem $LD_{50,oral}$ von 23.1 mg/kg [61] ein hohes toxisches Potenzial

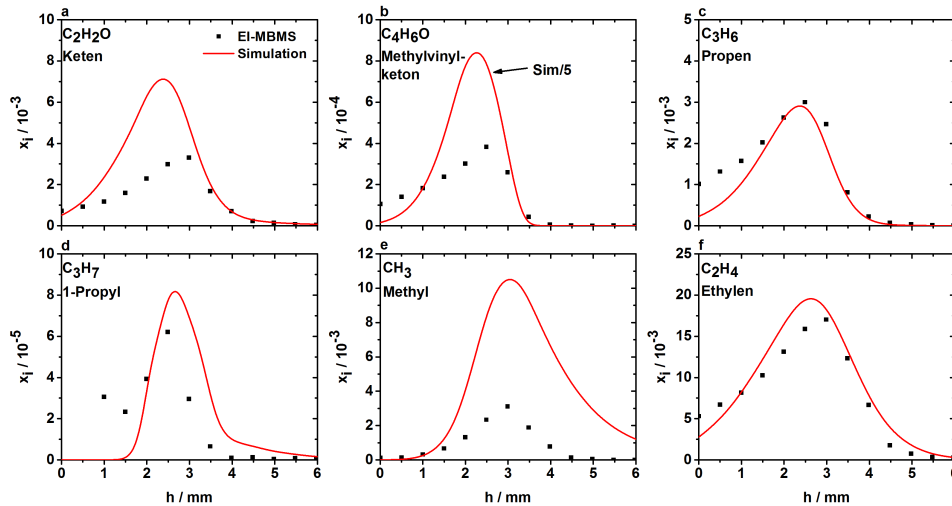


Abbildung 3.6: Molenbruchprofile der ersten detektierbaren Intermediate nach H-Abstraktion und β -Spaltung in einer 2-Pentanonflamme. Symbole repräsentieren die EI-MBMS Messungen und die Linie die Simulation.

auf und liegt damit fünf mal höher als Formaldehyd. Eine adäquate Vorhersage durch ein verbessertes Modell ist daher eine wichtige Voraussetzung, für das die Messungen einen entscheidenden Hinweis liefern.

Für die Verbrennung des 2-Pentanons gibt es naheliegende Ähnlichkeiten in den Zerfallswegen, wie in Abb. 3.4 bereits dargestellt ist. Alle Intermediate der zweiten Stufe konnten mittel EI-MBMS detektiert sowie weitestgehend quantifiziert werden und sind in Abb. 3.6 aufgeführt. Das 2-Pentanon-1-yl-Radikal (s. Abb. 3.4: 1-1) zerfällt wie das 2-Butanon-1-yl-Radikal (s. Abb. 3.2: 1-1) in Keten und einen Alkyl-Rest (s. Abb. 3.6a&d). Auffallend ist hier, dass wie für das Keten in der 2-Butanonflamme die Simulation den Molenbruch in etwa einen Faktor 2 überschätzt. Dies könnte ein Indiz für einen zu langsamen Abbau dieser Spezies sein. Aus den β -Spaltungen der 2-Pentanon-4-yl-Radikale entstehen mit einem maximalen Molenbruch von 3×10^{-3} Propen (s. Abb. 3.6c) und das nicht gezeigte Acetyl-Radikal (4-2). Das am häufigsten auftretende Intermediat ist auch hier Ethylen mit 1.7×10^{-2} . Es wird nicht nur durch den Zerfall des 2-Pentanon-5-yl-Radikals (s. Abb. 3.4: 2-5) früh gebildet, sondern auch durch weitere Zerfälle von Propen (4-2) und 1-Propyl-Radikalen (1-2), welche beide, wie bereits erwähnt, als Spaltprodukte der zweiten Stufe vorliegen.

Das 2-Pentanon-3-yl-Radikal (3-3) hat im Gegensatz zu allen anderen Radikalen die Möglichkeit, an zwei Stellen durch eine C-C- β -Spaltung, jeweils durch Abspalten eines Methyl-Radikals unter Bildung von Ethylketen (3-3) oder Methylvinylketon (3-4), abgebaut zu werden. Zur Unterscheidung dieser Isomere zeigt Abb. 3.7a die PIE-Kurve für die Spezies mit der Summenformel C_4H_6O . Beide Isomere können eindeutig

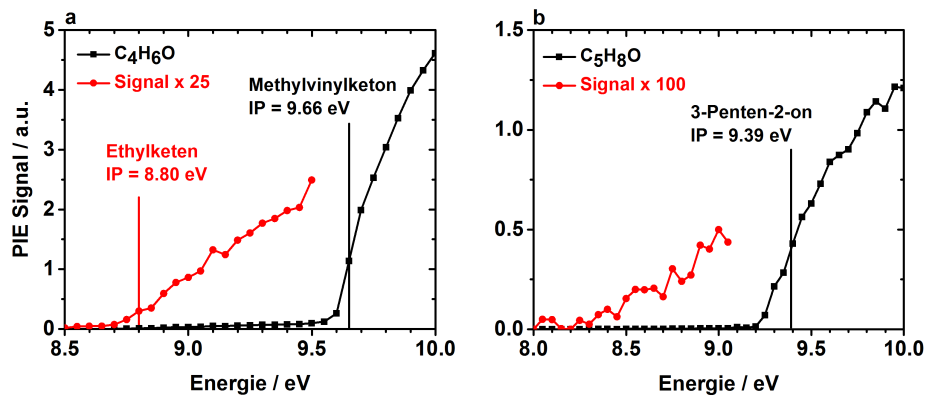


Abbildung 3.7: PIE-Kurven für die Spezies C_4H_6O (a) und C_5H_8O (b) in einer brennstoffreichen 2-Pentanonflamme.

voneinander getrennt werden und es zeigt sich, dass Ethylketen ($IP = 8.80 \text{ eV}$ [62]) in deutlich geringeren Mengen vorliegen muss als Methylvinylketon ($IP = 9.66 \text{ eV}$ [63]). Da für eine quantitative Auswertung die Streuquerschnitte berücksichtigt werden müssen, die für Ethylketen nicht verfügbar sind, kann die Verteilung nur abgeschätzt werden. Es ist jedoch als wahrscheinlich anzunehmen, dass Methylvinylketon (3-4) hier das dominantere Intermediat ist. Dies kann auch an der um ca. $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ geringeren C-C-Bindungsenergie liegen, so dass die β -Spaltung zum Methylvinylketon (4-2) bevorzugt wird. Umso mehr ist es hier, aufgrund der Experimente wichtig, wie bereits oben aufgeführt, den Reaktionsmechanismus in Bezug auf diese Reaktionen weiterzuentwickeln um belastbare Vorhersagen zu ermöglichen.

Das in Abb. 3.7b aufgeführte C_5H_8O kann über eine zweite \dot{H} -Atom-Abstraktion vom 2-Pentanon-3-yl- (3-1), -4-yl- (4-1) und -5-yl-Radikal (5-1) entstehen. Das aus den 2-Pentanon-3-yl- (3-1) und 2-Pentanon-4-yl-Radikal (4-1) entstehende 3-Penten-2-on (3-4) ist dabei aus chemischer Sicht wahrscheinlicher als das allylische 4-Penten-2-on (nicht gezeigt). Die PIE-Kurve ist dabei nur bedingt hilfreich, da nur die Ionisierungsenergie des 3-Penten-2-on mit 9.39 eV [64] tabelliert ist. Es zeigt sich aber, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit ein dominierendes Isomer vorliegt, da weder im nieder- noch höherenergetischen Bereich deutliche Sprünge in der PIE-Kurve zu erkennen sind. So ist nur ein minimaler erster Anstieg bei etwa 8.25 eV in Abb. 3.7b mit einer 100-fachen Erhöhung erkennbar.

Schadstoffe: Aldehyde und Rußvorläufer

Neben den ersten stabilen Intermediaten ist auch die Bildung von oxygenierten Schadstoffen wie Aldehyden wichtig, um das Schadstoffpotential eines Kraftstoffs einschätzen zu können. In Abb. 3.8 sind die Molenbruchprofile für Form- (a,c) und Acetaldehyd (b,d) aus beiden Brennstoffen im Vergleich abgebildet. Formaldehyd

wird in beiden Flammen in weiten Teilen durch die Reaktion von $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}$ gebildet und unterscheidet sich daher kaum in der maximalen Konzentration. Dies ist auch im direkten Vergleich der beiden Profile im Rahmen der experimentellen Ungenauigkeiten ersichtlich.

Für die Bildung von Acetaldehyd kann für 2-Butanon neben der dominierenden Isomerisierung $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}$ auch ein brennstoffspezifischer Reaktionsweg gefunden werden. Dabei werden ca. 20% über einen Reaktionsweg der Niedertemperaturkinetik produziert: Das 2-Butanon-3-oxy-Radikal (s. Abb. 3.10: 3-3) zerfällt mittels β -Spaltung in Acetaldehyd und ein Acetyl-Radikal. Dies kann auf die Besonderheit des 2-Butanon-3-yl-Radikals (s. Abb. 3.2: 3-1) zurückgeführt werden, welches durch die anliegende Carbonylgruppe resonanzstabilisiert wird und folglich eine erhöhte Lebenszeit besitzt. Dies führt auch bei den Bedingungen in der Flamme dazu, dass in der frühen Flammenzone mit Temperaturen unter 1000 K ein kleiner Anteil mit $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ -Radikalen zu Alkoxyspezies $\text{R}\dot{\text{O}}$ reagieren kann. In der 2-Pentanonflamme findet dieser Reaktionsschritt auch statt, bildet jedoch durch β -Spaltung andere Produkte. Hier zeigt die Flussanalyse noch deutlichere Unterschiede, wie im folgenden Kap. 3.2 gezeigt wird. Auch Methylvinylketon, welches zwar in geringeren

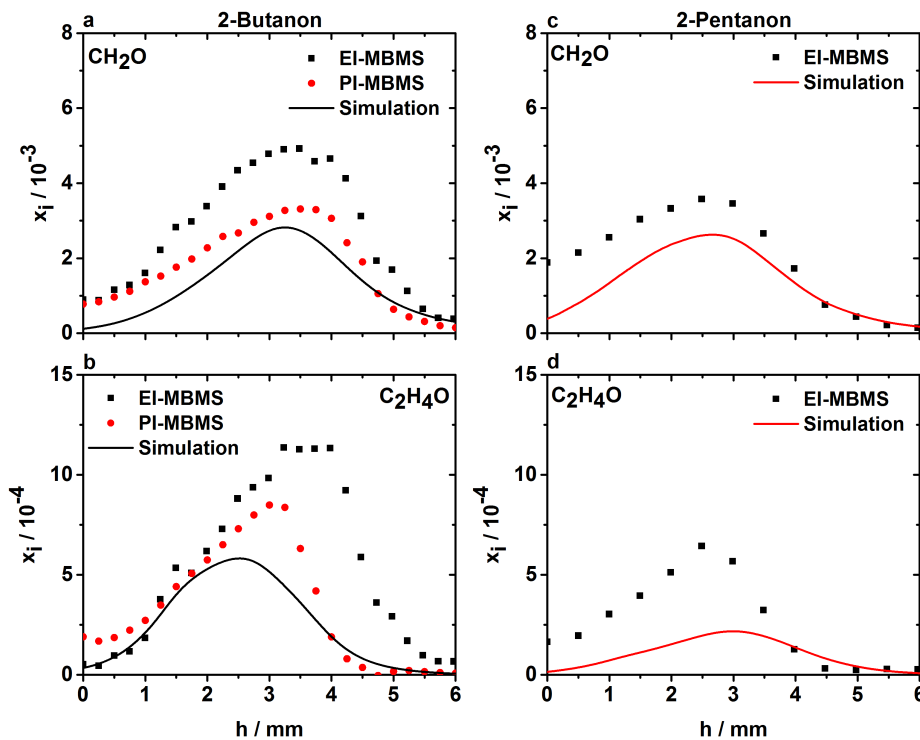


Abbildung 3.8: Molenbruchprofile für Form- und Acetaldehyd in einer brennstoffreichen 2-Butanon- (a,b) sowie in einer brennstoffreichen 2-Pentanonflamme (c,d). In (d) ist als Simulation die Summe aus den beiden Isomeren Acetaldehyd und Ethenol dargestellt. Teilweise veröffentlicht in [5].

Konzentrationen als Formaldehyd gebildet wird, muss hier nochmal aufgrund seiner hohen Toxizität wiederholt erwähnt werden.

Nicht nur Aldehyde sondern auch die Entstehung von Ruß sind ein Problem in der Verbrennung. In Tab. 3.1 sind einige oxygenierte Intermediate und Rußvorläuferspezies mit Furanen, die unter vergleichbaren Bedingungen gemessen wurden, in Relation gesetzt. Wie bereits vorher gezeigt, ist Ethylen in der 2-Butanon- und 2-Pentanonflamme das häufigste Intermediat und wird auch im Vergleich zu den drei Furanen in höheren Konzentrationen gebildet. Bei den Rußvorläuferspezies (Acetylen – Benzol in Tab. 3.1) sind die Konzentrationen für die Methylketone deutlich geringer als bei den in der Literatur verfügbaren Daten der Furane [65–67]. Dies liegt zum einen an der verfügbaren maximalen Länge der Kohlenstoffkette (2 für MEK, 3 für MPK) und zum anderen an der Carbonylgruppe, die in der Reaktion nicht aufgespalten wird, sondern über eine alkanoyle Struktur in CO zerfällt. Des Weiteren sind auch keine Doppelbindungen vorhanden, welche die Rußbildung fördern würden [68]. Die gemessenen maximalen Anteile z.B. für Benzol sind 1-2 Größenordnungen niedriger als für die drei Furane. Auch die Bildung von oxygenierten Schadstoffen wie den

Tabelle 3.1: Maximale Molenbrüche für Schlüsselintermediate in laminaren, vorge-mischten, ebenen Flammen von ausgewählten Biokraftstoffen: MEK = 2-Butanon, MPK = 2-Pentanon, MF = 2-Methylfuran, DMF = 2,5-Dimethylfuran, ϕ Stöchiometrie, Druck p in mbar. Maximale Molenbrüche sind hervorgehoben. Adaptiert aus [65], in veränderter Form veröffentlicht in [3].

Fuel	MEK[3]	MPK ^a	Furan [65]	MF [66]	DMF [67]
ϕ /Ar%/p	1.6/50/40	1.6/50/40	1.7/50/40	1.7/50/40	1.7/50/40
Acetylen	1.3E-02	1.3E-02	3.5E-02	3.3E-02	3.1E-02
Ethylen	2.2E-02	1.7E-02	6.7E-03	8.0E-03	7.1E-03
Propargyl	7.5E-05	1.2E-04	1.0E-04	2.5E-04	3.6E-04
1,3-Butadien	6.2E-05	1.1E-04	4.6E-04	2.0E-04	2.7E-03
1,3-Cyclopentadien	2.1E-06	1.1E-05	1.0E-04	2.5E-03	2.5E-03
Benzol	3.3E-05	5.5E-06	1.3E-04	1.0E-03	1.0E-03
Formaldehyd	3.3E-03	3.6E-03	3.8E-03	2.9E-03	2.9E-03
Acetaldehyd ^b	8.5E-04	6.4E-04	3.2E-03	6.7E-04	6.7E-04
Acrolein	-	-	2.5E-03	8.5E-04	8.5E-04
Methanol	1.5E-04	- ^c	4.4E-04	3.1E-04	3.1E-04
Phenol	-	-	9.7E-06	9.1E-04	9.1E-04
Methylvinylketon	4.2E-04	3.8E-04	3.4E-05	3.3E-04	9.7E-04

^a Diese Arbeit

^b Eventuell Summe aus Acetaldehyd und Vinylalkohol

^c Aufgrund eines Überlapps des O₂-Signals mit dem von Methanol kann derzeit kein Wert ermittelt werden.

Aldehyden oder dem sehr toxischen Methylvinylketon, das über direktem Wege in 2-Butanon- und 2-Pentanonflammen gebildet wird, ist geringer als in den Furanen. Zusammenfassend zeigen die beiden Methylketone im Vergleich zu Furanen die niedrigsten Konzentrationen an potentiell schädlichen Emissionen. Sie sind daher aus Sicht der Emission als Biokraftstoffe eine interessante Alternative zu den als aussichtsreich diskutierten zyklischen Ethern.

3.2 Niedertemperaturkinetik im Strömungsreaktor

Um die kinetischen Prozesse der Methylketone bei tieferen Temperaturen < 1000 K zu verstehen, wurden beide Brennstoffe unter hochverdünnten (95% Argon) Bedingungen im Strömungsreaktor (s. Kap. 2.2.1) bei Atmosphärendruck untersucht. Detaillierte Bedingungen können der Tabelle B.1 im Anhang B entnommen werden. Abbildung 3.9 zeigt das Molenbruchprofil des jeweiligen Brennstoffs für den brennstoffreichen Fall ($\phi = 2.0$). Es konnte unterhalb von 700 K keine Reaktivität festgestellt werden, was auf einen fehlenden NTC-Bereich hinweist, wie er schematisch in Abb. 2.1 dargestellt ist. Dies bedeutet jedoch nicht, dass niedertemperaturspezifische Reaktionswege ausgeschlossen werden sollten, wenn ein vollständiges Bild der möglichen Reaktionen erhalten werden soll. Die Simulationen des Strömungsreaktors wurden mittels des in Kap. 2.5 vorgestellten Ansatzes sowie mit den bereits im vorherigen Abschnitt verwendeten Modellen durchgeführt.

Die Hälfte des eingesetzten Brennstoffs ist bei einer Temperatur von 892 K für das 2-Butanon (s. Abb. 3.9a) bzw. 926 K für das 2-Pentanon (b) verbraucht. Der experimentelle Startpunkt des Brennstoffverbrauchs liegt für beide Brennstoffe bei ca. 850 K, es zeigt sich jedoch eine unterschiedliche Krümmung der Kurven. Dies

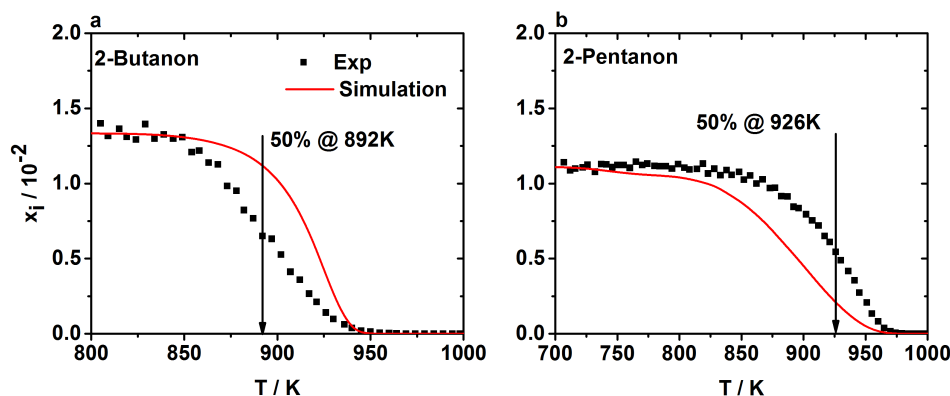


Abbildung 3.9: Molenbruchprofile von 2-Butanon (a) und 2-Pentanon (b) der brennstoffreichen ($\phi = 2.0$) Oxidation im Strömungsreaktor. Teilweise veröffentlicht in [5].

könnte an unterschiedlich ablaufenden Reaktionen liegen, die in den Abb. 3.10 und 3.11 dargestellt sind und in den folgenden Abschnitten in Detail diskutiert werden.

Flussanalyse 2-Butanon

Zur Analyse der Speziesprofile wurde eine Flussanalyse bei 20% Verbrauch des Brennstoffs durchgeführt. Diese ist in Abb. 3.10 für 2-Butanon für eine Temperatur von 895 K dargestellt. Hierbei gibt (in Analogie zum vorherigen Kapitel) die erste Zahl bei der Bezeichnung der Spezies immer das vorausgehende Brennstoffradikal an (z.B. 1-x: 2-Butanon-1-yl). Die zweite Zahl ist eine fortlaufend gewählte Zahl um die Spezies zu Klassifizieren. Dabei entspricht -2 die β -Spaltung der Brennstoffradikale, -3 den Alkoxy Spezies, -4 deren β -Spaltungsprodukten, -5 der Sauerstoffaddition und -6 bis -9 beschreiben die verschiedenen Niedertemperaturspezies.

2-Butanon wird dominierend in die beiden zur Carbonylgruppe benachbarten Radikale (s. Abb. 3.10: 1-1 und 3-1) abgebaut, was auf die schwächere C-H-Bindungsenergie (s. Abb. 3.3) zurückzuführen ist. Das 2-Butanon-1-yl-Radikal (1-1) wird weitestgehend durch $\dot{\text{H}}$ -Atom-Abstraktion mittels $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ -Radikal gebildet und zerfällt wie in der Hochtemperaturkinetik über β -Spaltung zu Keten und einem Ethyl-Radikal (1-2). 17% des 2-Butanon-1-yl-Radikals (1-1) werden durch Isomerisierung in das 2-Butanon-4-yl-Radikal (4-1) überführt und nur ein vernachlässigbarer Bruchteil reagiert zum 2-Butanon-1-oxy-Radikal (1-3). Das 2-Butanon-4-yl-Radikal (4-1) wird durch $\dot{\text{H}}$ -Atom-Abstraktion mittels $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikalen gebildet und zerfällt ausschließlich in einer β -Spaltung zum Acetyl-Radikal und Ethylen (4-2). Diese β -Spaltung ist durch eine niedrigere Aktivierungsenergie im Vergleich zu den Spaltungsreaktionen der anderen 2-Butanon-Radikale (1-1, 3-1) [69] favorisiert, was dazu führt, dass 2-Butanon-4-yl (4-1) schneller abgebaut wird und die beiden anderen Radikale (1-1, 3-1) zum 2-Butanon-4-yl-Radikal (4-1) isomerisieren. Das wichtigste Brennstoffradikal für die im Strömungsreaktor stattfindende Kinetik ist das 2-Butanon-3-yl (3-1). Dieses wird bevorzugt durch die im vorherigen Kapitel erläuterte Komplexbildung mittels $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikalen gebildet. Das sekundäre Radikal zeigt im Gegensatz zu den beiden terminalen Radikalen typische Niedertemperaturoxidationspfade. 37% zerfallen zu Methylketen und Methylradikalen (3-2) und 27% isomerisieren zum 2-Butanon-4-yl-Radikal (4-1).

Eine wichtige Reaktionsklasse stellt die Reaktion mit $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ - und $\text{CH}_3\dot{\text{O}}_2$ -Radikalen zum 2-Butanon-3-oxy-Radikal (3-3) dar, welches via β -Spaltung in Acetyl-Radikale und Acetaldehyd (3-4) zerfällt. Zur Bildung von höher oxygenierten Spezies ist die Addition von O_2 an das Brennstoffradikal notwendig. Diese trägt mit 8% zum Abbau des 2-Butanon-3-yl- (3-1) zum 2-Butanon-3-peroxy-Radikal (3-5) bei. Die

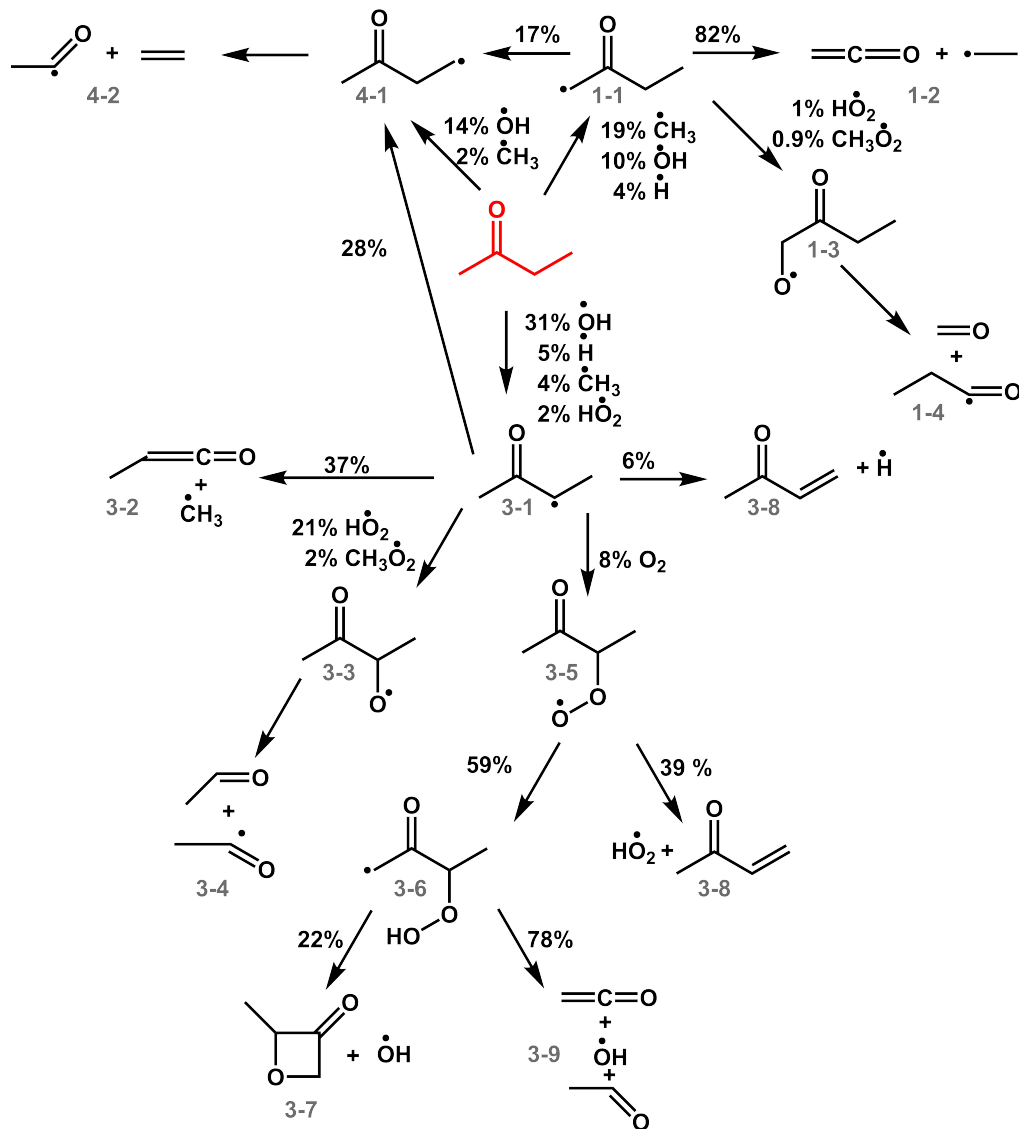


Abbildung 3.10: Flussanalyse für die Oxidation von 2-Butanon im Strömungsreaktor bei 20% Brennstoffverbrauch bzw. einer Temperatur von 895 K. Veröffentlicht in [5].

Tatsache, dass nur 8% über die O_2 -Addition verbraucht werden, begründet sich durch eine geringer ausgeprägten Potentialmulde. Burke *et al.* [27] zeigten, dass diese Potentialmulde $9.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher liegt als für analoge Alkansysteme und zu einer schnelleren Rückreaktion führt. Daher verschiebt sich wiederum das chemische Gleichgewicht und führt zu einer Favorisierung der Dissoziation über die β -Spaltung [27]. Die in Abb. 2.2 gezeigten Reaktionsklassen der Niedertemperaturkinetik wurden auch im Modell für das 2-Butanon verwendet. 39% des Peroxy-Radikals werden durch eine $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ -Eliminierung zu Methylvinylketon (3-8) umgesetzt und der größere Anteil isomerisiert in das 2-Butanon-1-yl-3-hydroperoxid-Radikal (3-6). Dies ist dabei auch die energetisch bevorzugte Isomerisierung, wie Sebbar *et al.* [52] in einer theoretischen Arbeit gezeigt haben. Die Reaktion zum zyklischen Ether (3-7) mit

22% und die β -Spaltung mit 78% zu Keten, Acetaldehyd und $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikalen (3-9) bilden weitere Reaktionen der zugehörigen Niedertemperaturkinetik.

Diese Reaktionsanalyse erlaubt nun den Rückschluss auf die hohe Oktanzahl bzw. auf die Klopfestigkeit des Kraftstoffs. Da im Modell nahezu keine zweite O_2 -Addition stattfindet, werden keine Ketohydroperoxide gebildet, die über ihre Zerfälle die Nettomenge an $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikalen erhöhen. Daher sagt das Modell keinen NTC-Bereich aus, dass sich auch mit den später diskutierten Messergebnissen zeigen lässt.

Flussanalyse 2-Pentanon

In Abb. 3.11 ist die Flussanalyse für 20% Brennstoffverbrauch ($T = 845 \text{ K}$) der Oxidation von 2-Pentanon dargestellt. Die Nummerierung der Spezies ist äquivalent zum vorherigen Abschnitt. Die Kinetik, wie im Folgenden beschrieben, ist jedoch sehr unterschiedlich und nicht alle Reaktionswege finden gleichermaßen statt. Die Brennstoffradikale (1-1, 3-1 und 4-1, s. Abb. 3.11) werden bevorzugt durch $\dot{\text{H}}$ -Atom-Abstraktion mittels $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ -Radikal gebildet und nur das terminale 2-Pentanon-5-yl-Radikal (5-1) vermehrt durch Reaktion mit $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikalen. Der größte Unterschied ist jedoch, dass das 2-Pentanon-1-yl- (1-1) und -5-yl-Radikal (5-1) in nicht vernachlässigbarer Menge über eine O_2 -Addition zu den Peroxyl-Radikalen (1-5 bzw. 5-5) weiter reagieren. Für beide Brennstoffe ist die Potentialmulde des gebildeten Peroxyl-Radikals gleich und das System sollte sich ähnlich verhalten. Für das 2-Butanon wurde diese Addition von O_2 nur für das sekundäre Radikal (s. Abb. 3.10: 3-1) vorausgesagt. Die Bildung der peroxidischen Spezies führt wie beim 2-Butanon zur Entstehung von zyklischen Ethern (1/3-7 und 5-7). Interessanterweise wird keine Bildung von $\text{R}\dot{\text{O}}$ -Spezies (vgl. Abb. 3.10: 1-3, 3-3) durch $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ - oder $\text{CH}_3\dot{\text{O}}_2$ -Radikalen vorhergesagt, welche für das 2-Butanon-3-yl-Radikal eine dominierende Rolle einnehmen. Dies Ergebnis könnte mit noch ungenauen Reaktionsraten begründet werden. Der Mechanismus sollte in Zukunft weiter detailliert analysiert werden, wie dies für 2-Butanon basierend auf quantenchemischen Berechnungen [27] geschehen ist und in die Publikation [5] einbezogen wurde.

Ein Vergleich zur Flussanalyse aus der Hochtemperaturkinetik zeigt, dass für die deutlich tieferen Temperaturen das 2-Pentanon-3-yl-Radikal (3-1) fast ausschließlich in das toxische Methylvinylketon und Methyl-Radikale (3-2) zerfällt und nicht in Ethylketen und Methyl-Radikale (s. Abb. 3.4: 3-3). Dies liegt an der höheren Aktivierungsenergie für die C-C- β -Spaltung an der Carbonyl-Seite und führt zu einer 50-fach höheren Reaktionsrate zu Methylvinylketon und Methyl-Radikalen im Vergleich zur Bildung von Ethylketen und Methyl-Radikalen. Wie bereits zuvor beschrieben, ist der Unterschied in den C-C-Bindungsenergien etwa $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

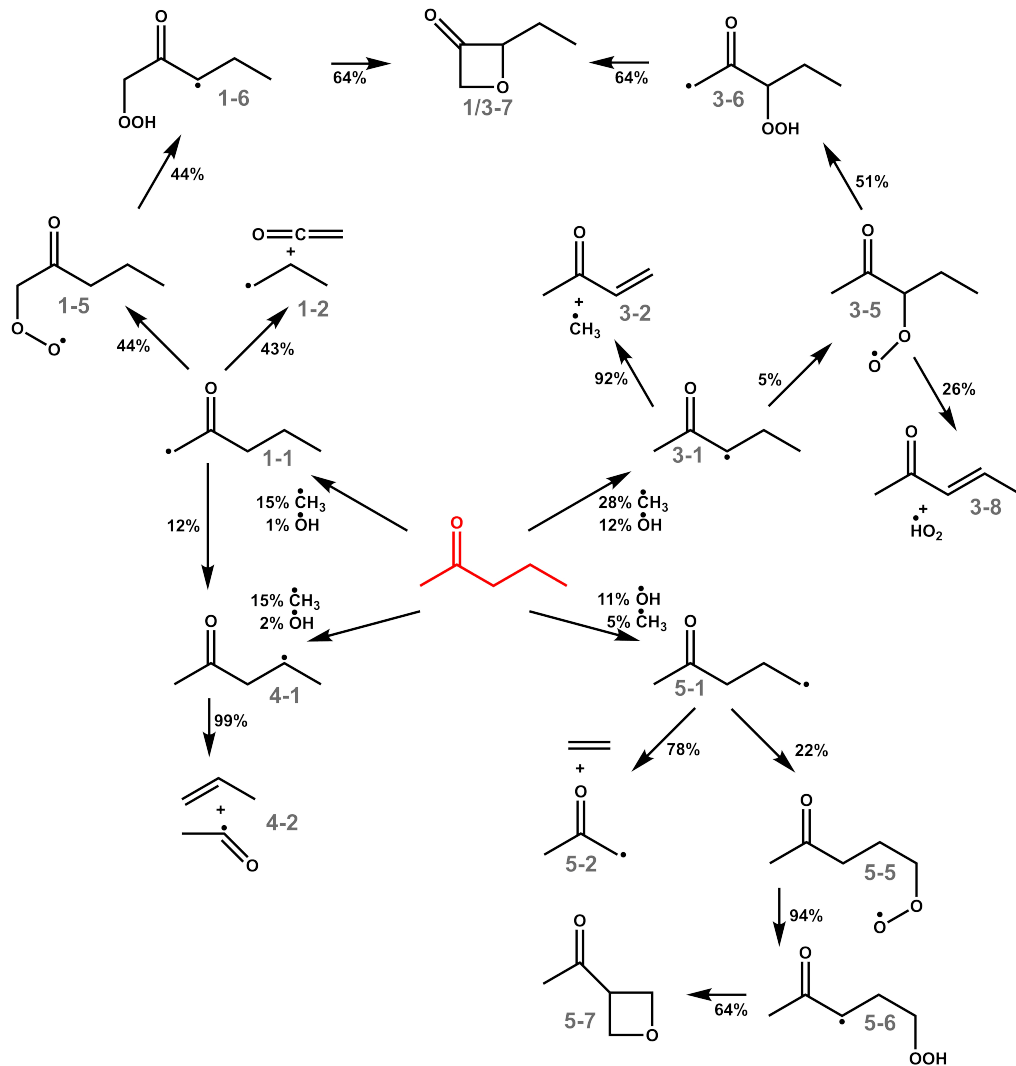


Abbildung 3.11: Flussanalyse für die Oxidation von 2-Pentanon im Strömungsreaktor bei 20% Brennstoffverbrauch bzw. einer Temperatur von 845 K.

Hier muss also im Fall der Niedertemperaturverbrennung ein besonderes Augenmerk auf eventuelle toxische Emission gelegt werden.

Intermediate

Die Detektion und Quantifizierung der ersten Intermediate nach der β -Spaltung sind für die Validierung eines kinetischen Modells essentiell. Da im Gegensatz zu der vorgemischten Flamme aus dem vorherigen Kap. 3.1 der Strömungsreaktor bei einem Druck von 970 mbar arbeitet, können radikalische Spezies mit einer deutlich geringeren Konzentration als stabile Intermediate im unteren ppm-Bereich nur schwer von Fragmenten größerer Spezies separiert werden. Dies liegt zum einen an der hohen Verdünnung mit Argon, als auch an einer sehr schnellen Radikal-Radikal-Rekombination und Stößen mit der Reaktorwand.

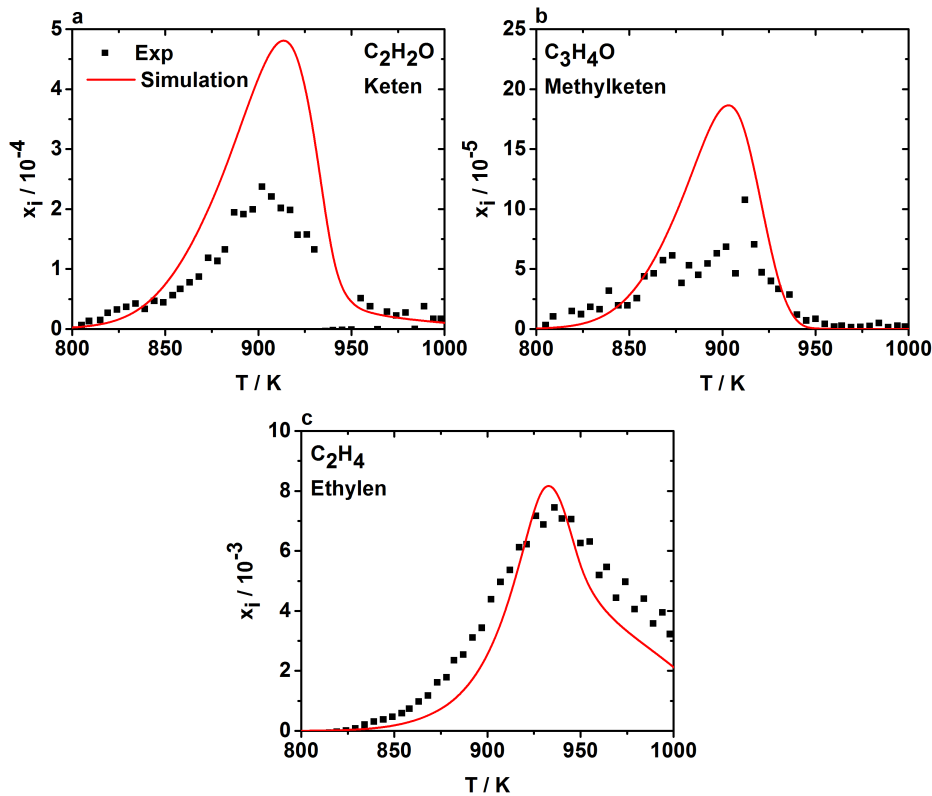


Abbildung 3.12: Molenbruchprofile der ersten stabilen Intermediate nach der β -Spaltung der Brennstoffradikale für die brennstoffreiche ($\phi = 2.0$) Oxidation von 2-Butanon. Veröffentlicht in [5].

Daher zeigt Abb. 3.12 nur die stabilen Intermediate (s. Abb. 3.10: 1-2, 3-2, 4-2) der zweiten Stufe für die Oxidation von 2-Butanon. Keten und Methylketen (s. Abb. 3.12a&b) sind im Rahmen der Kalibrationsmethode durch Signalsimulation mit einem größeren Fehler behaftet als Ethylen (c), da diese Spezies nicht direkt kalibriert werden können. Keten (s. Abb. 3.10: 1-2) und Methylketen (3-2) werden fast ausschließlich aus den Brennstoffradikalen gebildet und sind daher, besonders bei tiefen Temperaturen, ein Indiz für die Verteilung der jeweilig vorhergegangenen Brennstoffradikale. Für Keten kann eine fast dreifach höhere Konzentration als für Methylketen gemessen werden. Dieses Ergebnis kann mithilfe der Reaktivität der Brennstoffradikale erklärt werden. Keten entsteht aus 2-Butanon-1-yl-Radikalen (s. Abb. 3.10: 1-1), die nur eine sehr geringe Reaktivität zu 2-Butanon-4-oxy-Radikalen (1-3) aufweisen. Hingegen reagiert das 2-Butanon-3-yl-Radikal nicht dominierend auf einem Pfad, sondern wie in Abb. 3.10 dargestellt, auf mehreren Wegen. Ethylen (c), das dritte der in Abb. 3.11 dargestellten Intermediate, erlaubt nur bedingt einen Rückschluss auf das Schicksal des Brennstoffradikals, da es nicht nur als Intermediate der zweiten Stufe, sondern auch auf vielen anderen Wegen gebildet wird; z.B. über den Zerfall von Ethyl-Radikalen (1-2), die wiederum aus der

β -Spaltung aus 2-Butanon-1-yl-Radikalen (1-1) oder der unimolekularen Spaltung von 2-Butanon entstehen. Dies kann auch eindeutig durch die Lage des Maximums des Ethylenprofils (s. Abb. 3.12c) belegt werden, welches im Vergleich zu Keten (a) und Methylketen (b) ca. 30 K später erreicht ist. Mit einer Konzentration von 7.5×10^{-3} ist Ethylen das am stärksten auftretende Intermediat.

Wie bereits in der Flussanalyse beschrieben, entstehen für die Oxidation von 2-Pentanon in der zweiten Stufe durch C-C- β -Spaltung fünf verschiedene Intermediatpaare (vgl. Abb. 3.11: 1-2, 3-2, 4-2 und 5-2). Die Molenbruchprofile sind in Abb. 3.13 dargestellt, wobei C_4H_6O ein Isomerenpaar darstellt und aufgrund der fehlenden Möglichkeit der Isomerentrennung im EI-Experiment als Methylvinylketon, basierend auf den Erkenntnissen der Hochtemperaturkinetik, kalibriert wurde. Die Profile von Keten, Methylvinylketon und Propen (s. Abb. 3.13a-c) zeigen ein definiertes Maximum bei etwa 950 K, Ethylen (d) hingegen weist, wie auch bereits für 2-Butanon, ein zu höheren Temperaturen verschobenes Maximum auf. Mit Ausnahme von Methylvinylketon werden die Spezies vom Modell im Rahmen der experimentellen Ungenauigkeiten gut wiedergegeben. Methylvinylketon wird in einem Faktor 10 zu viel vorhergesagt, zeigt aber eine exzellente Übereinstimmung in der Signal-

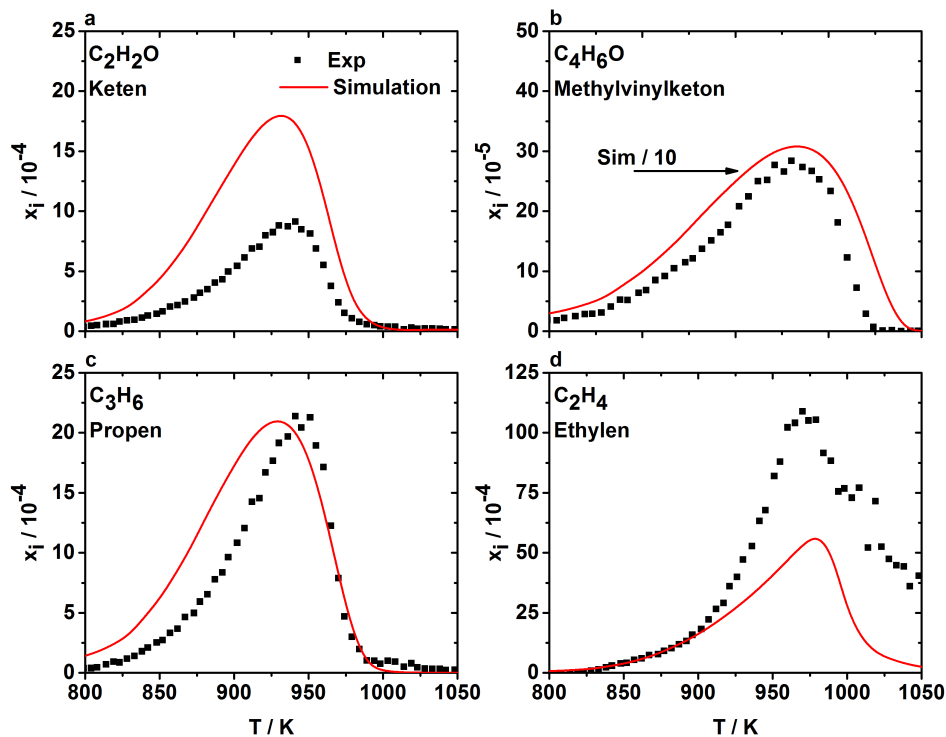


Abbildung 3.13: Molenbruchprofile der ersten stabilen Intermediate nach der β -Spaltung der Brennstoffradikale für die brennstoffreiche ($\phi = 2.0$) Oxidation von 2-Pentanon.

form und -position. Ein Vergleich mit den Profilen für 2-Butanon verdeutlicht, dass Keten (a) etwa drei Mal mehr aus 2-Pentanon gebildet wird. Dies scheint zunächst fragwürdig, aber Keten wird nicht nur aus dem Zerfall des primären 2-Pentanon-1-yl-Radikals (s. Abb. 3.11: 1-1), sondern auch zu gleichen Teilen aus der β -Spaltung des 2-Oxopropyl-Radikals (5-2) gebildet. Die aus dem 2-Butanon-3-yl-Radikal (s. Abb. 3.10: 3-1) entstehenden Spezies Methylketen (s. Abb. 3.12b) und das aus dem 2-Pentanon-3-yl-Radikal (s. Abb. 3.11: 3-1) entstehende Pendant Methylvinylketen (s. Abb. 3.13b) können nur schwer miteinander verglichen werden. Obwohl beide Brennstoffradikale in gleichen Mengen gebildet werden, entsteht etwa dreimal mehr Methylvinylketen (s. Abb. 3.13b) als Methylketen (s. Abb. 3.12b). Jedoch ist ein Rückschluss über diese Spezies auf den Reaktionspfad nur bedingt möglich, da Methylvinylketen stabiler als Methylketen ist und daher langsamer abgebaut wird. Ethylen (s. Abb. 3.13d) ist mit einer Konzentration von etwa 1.1×10^{-2} ebenfalls das häufigste Intermediat unter diesen Bedingungen für die Oxidation von 2-Pentanon.

Zyklische Ether

Sowohl für die Oxidation von 2-Butanon als auch von 2-Pentanon konnten in den jeweiligen Messreihen Signale der Summenformeln $C_4H_6O_2$ und $C_5H_8O_2$ gefunden werden, welche zwar nicht eindeutig identifiziert, aber aus physikochemischen Überlegungen den zyklischen Ethern zugeordnet werden können. Diese wurden bereits in den vorherigen Flussdiagrammen (s. Abb. 3.10: 3-7 und 3.11:-1/3-7, 5-7) gezeigt. Gebildet werden diese über die Addition von O_2 an das Brennstoffradikal (s. Abb. 3.10: 1-1 \rightarrow 3-5), gefolgt von einer internen Umlagerung (3-5 \rightarrow 3-6), im Allgemeinen über

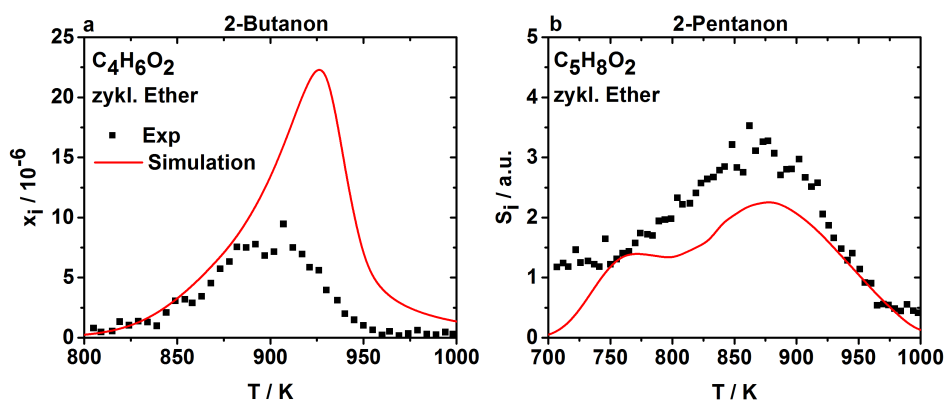


Abbildung 3.14: Molenbruchprofile von zyklischen Ethern in der brennstoffreichen Oxidation von 2-Butanon (a) und skaliertes Signalvergleich des entsprechenden zyklischen Ethers der brennstoffreichen Oxidation von 2-Pentanon (b). Die Simulationen zeigen jeweils die Summe aus allen isomeren Strukturen. Teilweise veröffentlicht in [5].

fünf- oder sechsgliedrige Übergangszustände mit einer finalen Ringbildung (3-7), die unter Abspaltung von einem $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikal stattfindet.

Die in Abb. 3.14 dargestellten Profilverläufe der mutmaßlichen zyklischen Ether unterscheiden sich deutlich voneinander. Für die Oxidation von 2-Butanon zeigt nur das sekundäre 2-Butanon-3-yl-Radikal eine mögliche Addition von O_2 im Flussdiagramm, während für das 2-Pentanon mehrere Brennstoffradikale eine solche Reaktionsmöglichkeit aufweisen. So ergeben sich für die Oxidation von 2-Pentanon auch mehrere verschiedene zyklische Ether, wie es aus der Flussanalyse in Abb. 3.11 hervorgeht. Dies zeigt sich auch im Profil (s. Abb. 3.14b), welches im Vergleich zu Abb. 3.14a sehr viel breiter ist. Des Weiteren fällt auf, dass die Bildung der zyklischen Ether etwa 100 K früher beginnt als beim 2-Butanon. Der für niedrige Temperaturen nicht auf Null zurückgehende Molenbruch zeigt eine experimentelle Schwachstelle, da diese Spezies unter diesen Bedingungen gut im System erhalten bleiben und an den Glaswänden des Reaktors sowie an der Quarzdüse adsorbiert bleiben. Durch das Abkühlen des Reaktors im Experiment können diese Spezies möglicherweise polymerisieren und werden folglich nicht durch Oxidation entfernt.

Schadstoffe

Mit der Entwicklung von neueren Brennverfahren, die tiefere Temperaturen im Motor benötigen, muss auch das Schadstoffpotential neu bewertet werden. Form- und Acetaldehyd werden deswegen hier als klassische Vertreter von Schadstoffen im Nieder- bis Übergangstemperaturbereich diskutiert. Abbildung 3.15 zeigt die Molenbruchprofile dieser Spezies für beide Brennstoffe. Für beide Spezies sind im Rahmen der Messungenauigkeiten keine Unterschiede im maximalen Molenbruch zwischen den beiden Brennstoffen zu verzeichnen. Das Formaldehydprofil zeigt ein Maximum zwischen $10\text{-}15 \times 10^{-4}$ und Acetaldehyd zwischen $2.5\text{-}4 \times 10^{-4}$. Dies könnte darauf hindeuten, dass es keine brennstoffspezifischen Bildungswege für diese Spezies gibt. Während der Oxidation von 2-Butanon wird Formaldehyd überwiegend durch den Abbau der Methoxy-Radikale erzeugt. Dieser Weg ist auch für die Oxidation von 2-Pentanon dominierend, jedoch trägt auch der Zerfall von Hydroperoxidspezies (s. Abb. 3.11: 1-4, 3-4) deutlich zur Bildung bei.

Wie bereits im vorherigen Kap. 3.1 über die Hochtemperaturkinetik beschrieben, wird auch bei niedrigen Temperaturen deutlich weniger Acetaldehyd als Formaldehyd gebildet. Während in der Flamme der Reaktionsweg über das 2-Butanon-3-oxy-Radikal (s. Abb. 3.10: 3-3) zur Entstehung von Acetaldehyd nur eine untergeordnete Rolle eingenommen hat, so ist dieser bei tiefen Temperaturen mit 80% der ausgeprägteste Reaktionspfad. Für 2-Pentanon führt dieser Reaktionsweg, wie bereits zuvor

beschrieben, zu anderen Spaltungsprodukten. Hier entsteht Acetaldehyd aus vielen Reaktionen, mit 50% jedoch am stärksten durch $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{HCO}$. Propen (s. Abb. 3.11: 4-2) und Propyl-Radikale (1-2) sind zwei Hauptspaltprodukte einiger Brennstoffradikale des 2-Pentanon und liegen somit in hohen Konzentrationen im System vor. Durch weiteren Abbau werden so die benötigten Allylradikale gebildet, die zum Acetaldehyd weiter reagieren können.

Im Rahmen von Kooperationen mit dem PCFC wurden Messungen für 2-Butanon an einer RCM (*Rapid Compression Machine*) in einem vergleichbaren Temperaturbereich unter einem Druck von 40 bar durchgeführt [5]. Hierbei zeigt das Modell, dass Alkoxyspezies (s. Abb. 3.10: 1-3, 3-3) eine deutlich höhere Signifikanz aufweisen als im Strömungsreaktor und maßgeblich zur Vorhersage der Zündverzugszeiten beitragen. Zum Vergleich reagiert im Strömungsreaktor etwa 21% des 2-Butanon-3-yl- zum 2-Butanon-3-oxy-Radikal, während es in der RCM bis zu 80% sind. Dieses Phänomen kann mithilfe der Druckabhängigkeit erklärt werden, da die zur Bildung benötigten $\text{HO}_2\cdot$ - und $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ -Radikale durch Dreierstoßreaktionen gebildet werden [70, 71].

Rußvorläuferspezies, wie z.B. Benzol, zählen ebenfalls zu relevanten Schadstoffen

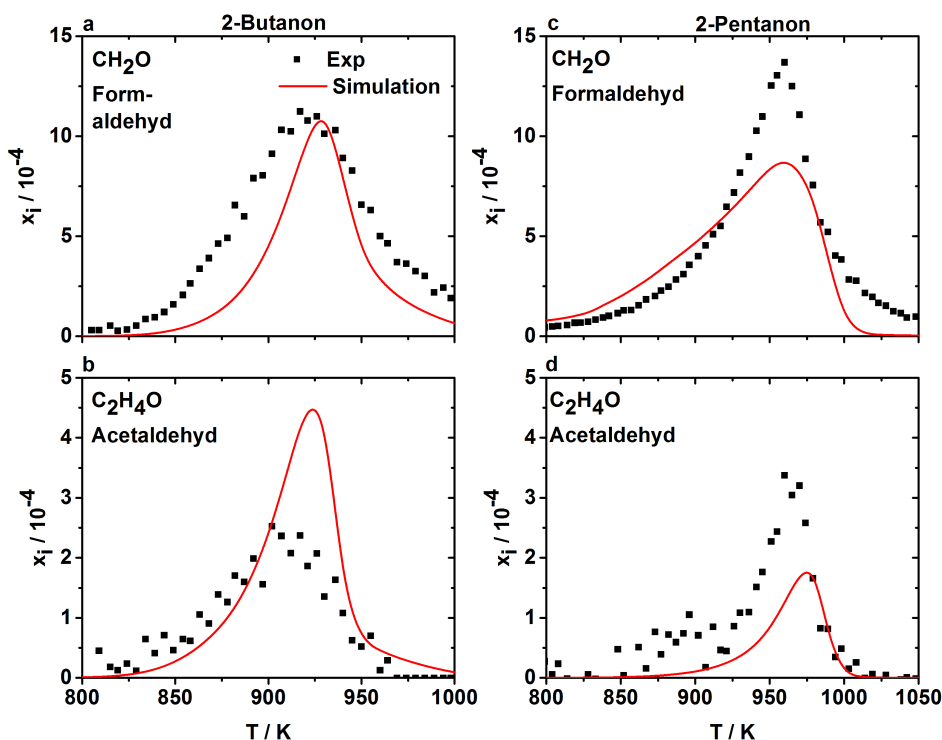


Abbildung 3.15: Molenbruchprofile für Form- und Acetaldehyd in einer brennstoffreichen 2-Butanon Oxidation (a,b) sowie in einer brennstoffreichen 2-Pentanon Oxidation (c,d). Teilweise veröffentlicht in [5].

die betrachtet werden sollten. Benzol wurde in beiden Messreihen unter diesen sehr brennstoffreichen Bedingungen im Massenspektrum in nicht quantifizierbaren Konzentrationen detektiert. Dies bestätigt das geringe Rußpotential der beiden Methylketone unter diesen Bedingungen, das bereits für die Hochtemperaturkinetik im vorherigen Kapitel gezeigt wurde.

KAPITEL 4

Einfluss von Dimethylether auf die Kinetik von *iso*-Oktan im Rührreaktor

Als Referenzkraftstoff und Bestandteil von Benzin hat *iso*-Oktan eine besondere Bedeutung in vielen Bereichen der Verbrennungsforschung. Um Prozesse wie Selbstzündung in Benzinmotoren (Klopfen) besser zu verstehen, ist die Untersuchung der Niedertemperaturkinetik unverzichtbar. Aber auch z.B. der HCCI-Motor (engl. *homogeneous charge compression ignition*, Homogene Selbstzündung) wird durch die chemischen Reaktionen stark beeinflusst. Für eine saubere und bessere Verbrennung im Motor ist es daher erstrebenswert, diese chemischen Reaktionen zu verstehen.

Da *iso*-Oktan unter Atmosphärendruck nur eine sehr geringe Reaktivität bei tiefen Temperaturen zeigt, wurde versucht diese Reaktivität durch Mischung mit dem reaktiven Dimethylether (DME) zu induzieren. Die Untersuchung erfolgte im homogenisierten Rührreaktor (s. Kap. 2.2.2) mittels PI-MBMS an der *Advanced Light Source* in einem Temperaturbereich zwischen 500–800 K für zwei verschiedene Mischungsverhältnisse (30% und 70% DME). Beide Messungen wurden mit einem Brennstoffanteil von 1.25% und einer Stöchiometrie von $\phi = 0.5$ bei einer Verweilzeit von 2 s durchgeführt (s. Anhang B). DME sollte durch seine dominante Niedertemperaturkinetik genügend $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikale in das System bringen, um die Oxidation des unter diesen Bedingungen eher reaktionsträgen *iso*-Oktans anzuregen. Komplementiert werden die experimentellen Daten von einem Modell von Lars Seidel¹, welches auf dem *n*-Heptan Mechanismus von Seidel *et al.* [33] aufbaut und die von Curran *et al.* [54] vorgeschlagenen 25 Reaktionsklassen für *iso*-Oktan angewandt hat. Der Mechanismus fasst teilweise Spezies durch sogenannte *lumped*-Spezies²

1 Dieses Modell ist in der aktuellen Form unveröffentlicht und wurde mir zur Nutzung für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Es wurde im Rahmen einer Veröffentlichung von Netzer *et al.* [72] genutzt.

2 Hierbei werden isomere Spezies zusammengefasst, die nur eine geringere Bedeutung an der Gesamtreaktion des Systems haben.

zusammen. Das hier genutzte *Horizontale Lumping* [73] fasst dabei Isomere mit gleichen funktionalen Gruppen zusammen, so dass keine Spezies verloren gehen. Der DME-Submechanismus setzt sich aus den Veröffentlichungen von Burke *et al.* [74], Prince *et al.* [75] und Sivaramakrishnan *et al.* [76] zusammen und wurde gegen Zündverzugszeiten von 40 bar validiert. Das kürzlich veröffentlichte detaillierte Modell von Atef *et al.* [77] konnte aufgrund von Konvergenzproblemen in der Simulation nicht genutzt werden.

Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse basieren auf initialen Messungen und sollen einen Zugang zu der komplexen Kinetik des *iso*-Oktans geben sowie auf mögliche Mischungseffekte hinweisen. In Abb. 4.1 sind die Brennstoffverläufe für die zwei gemessenen Mischungsverhältnisse gezeigt. Für das Gemisch mit 70% DME wurde ein Bereich von 500–775 K und für das Gemisch mit 30% DME von 500–600 K untersucht. Den Brennstoffprofilen in Abb. 4.1 kann entnommen werden, dass für die Mischung mit 30% DME die Profile weniger glatt sind. Dies kann möglicherweise auf die Verdampfung des *iso*-Oktans zurückgeführt werden, da hier eine größere Menge in die Gasphase überführt werden muss.

Die Mischung mit 70% DME zeigt eine deutlich ausgeprägte Niedertemperaturkinetik mit einem NTC-Bereich um $\approx 570\text{--}700$ K. Für das invertierte Gemisch lässt sich anhand der Brennstoffprofile nur eine sehr geringe Niedertemperaturreaktivität vermuten. Dieses Resultat ist zunächst nicht weiter auffällig: Initiator für die Oxidation ist die Kinetik des DME, welches die benötigten $\dot{\text{O}}\text{H}$ -Radikale in das System bringt, um die Brennstoffradikale des *iso*-Oktans zu bilden.

Im Folgenden sollen einige erste Ergebnisse der Kinetik des *iso*-Oktans vorgestellt werden. Nach besten Wissen wurden in dieser Arbeit zum ersten Mal mehrfach

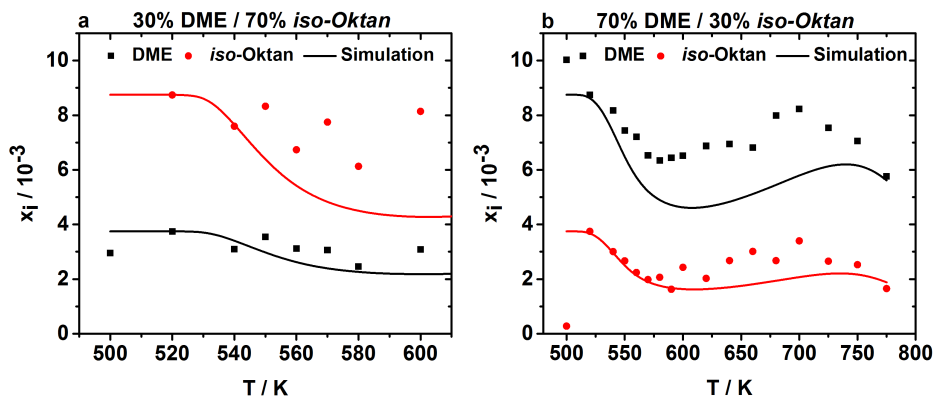


Abbildung 4.1: Profile für die Mischung von 30% DME und 70% *iso*-Oktan (a) und 70% DME und 30% *iso*-Oktan (b) im homogenisierten Rührreaktor für eine Stöchiometrie von $\phi = 0.5$ und einer Verweilzeit von $\tau = 2$ s.

oxygenierte Intermediate im homogenisierten Rührreaktor für diesen Brennstoff gefunden. Neben der im vorherigen Kapitel bereits beschriebenen einfachen O_2 -Addition konnten für das *iso*-Oktan nicht nur das durch zweifache O_2 -Addition wichtige Ketohydroperoxid, sondern auch eine Spezies der dritten O_2 -Addition detektiert werden. Wang *et al.* [2] konnten bereits ein äquivalentes Verhalten für die Oxidation des 2,5-Dimethylhexans zeigen.

In Abb. 4.2 sind die Profile von vier verschiedenen oxygenierten Spezies des *iso*-Oktans mit den Summenformeln $C_8H_{16}O$ (a), $C_8H_{18}O_2$ (b), $C_8H_{16}O_3$ (c) und $C_8H_{14}O_4$ (d) dargestellt. Die Signale sind auf den zugehörigen Argon-Molenbruch sowie auf den *Scanfactor* (s. Kap. 2.4) und die Eingangskonzentration des *iso*-Oktans normiert, um vergleichbare Profile zu erhalten. Letzteres wurde zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Mengen des eingesetzten Brennstoffs im jeweiligen Gemisch vorgenommen.

Für keine der in Abb. 4.2 gezeigten Spezies ist es möglich zwischen verschiedenen isomeren Strukturen zu unterscheiden, da keine tabellierten Ionisationsenergien in

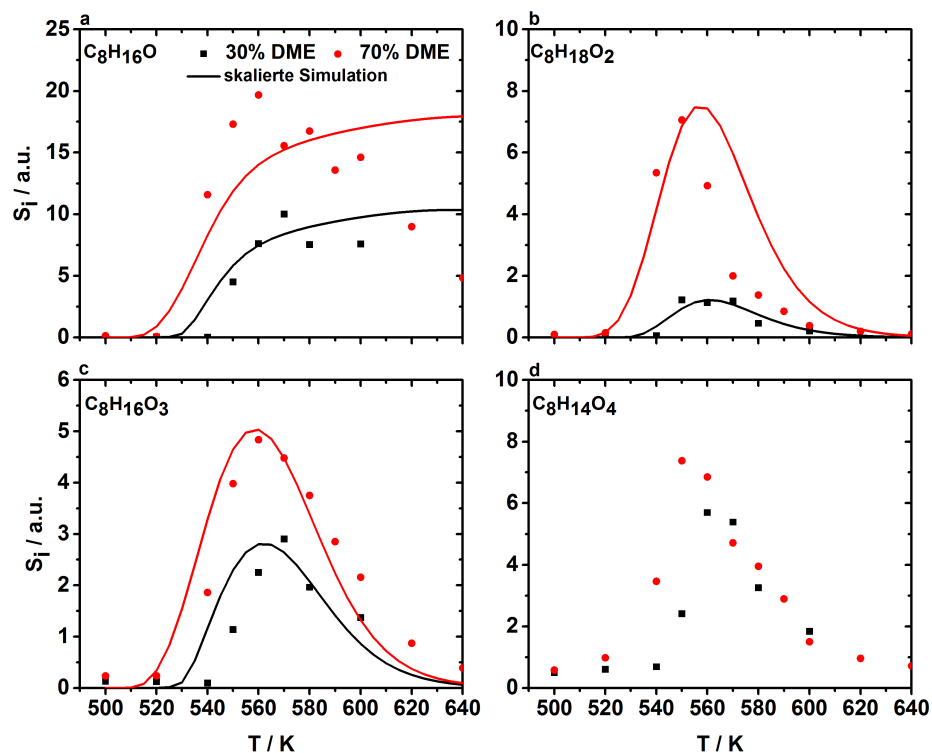


Abbildung 4.2: Auf den Eingangsbrennstoffanteil normierte Signalprofile für vier verschiedene, oxygenierte Intermediate der untersuchten Mischungsverhältnisse von *iso*-Oktan und DME. Die Simulationen stellen die Summe aller Isomere da und sind auf die Signale skaliert. Die dritte O_2 -Addition ist im Mechanismus nicht berücksichtigt (d).

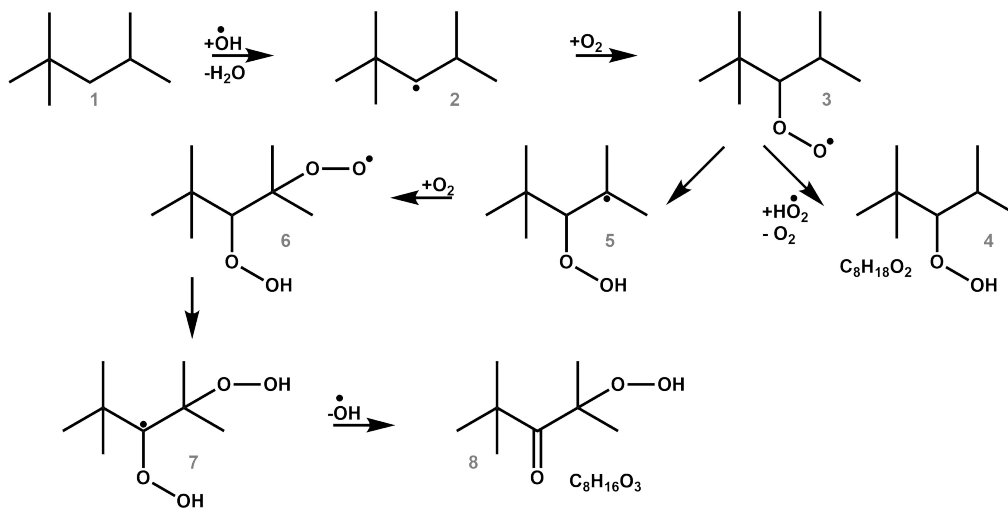


Abbildung 4.3: Möglicher Reaktionsweg bis zum Ketohydroperoxid (8), bzw. einfachen Hydroperoxid (4), des *iso*-Oktans.

der Literatur zu finden sind und diese für große Strukturen auch nur schwer zu berechnen sind. Es ist jedoch möglich, etwas über die Anzahl der stattgefundenen O_2 -Additionen zu sagen. Die Spezies $C_8H_{16}O$ (s. Abb. 4.2a) gehört zu den einfach oxygenierten Spezies und ist in diesem Temperaturbereich mit hoher Wahrscheinlichkeit ein zyklischer Ether, wie bereits in Kap. 3.2 beschrieben, und gehört zur Klasse der einfachen/ersten O_2 -Addition. Das Profil des Hydroperoxids $R-OOH$ (s. Abb. 4.3: 4) ist in Abb. 4.2b dargestellt. Eine mögliche Struktur und deren eventueller Bildungsweg ist zusätzlich in Abb. 4.3 skizziert (1→4). Von besonderem Interesse ist stets die Bildung von Ketohydroperoxiden (mit einer möglichen Struktur in. Abb.4.3: 8). Das Profil ist in Abb. 4.2c aufgeführt und spiegelt die zweite O_2 -Addition wider. Auch wenn diese Spezies im Allgemeinen nur in geringen Konzentrationen vorliegen, so sind sie dennoch wichtig für das Zündverhalten im niederen Temperaturbereich. Ein möglicher Reaktionsweg eines Ketohydroperoxids (8) ist ebenfalls in Abb. 4.3 skizziert und stellt die bedeutende Rolle dieser Spezies dar. Zur Bildung wird initial das Brennstoffradikal durch $\dot{O}H$ -Radikale erzeugt, welches letztlich wieder in das System eingespeist wird. Die instabile Peroxidspezies (8) zerfällt schnell über eine weitere $\dot{O}H$ -Abspaltung in reaktive radikalische Spezies. In der Nettobilanz ist dies ein Gewinn von einem zusätzlichen $\dot{O}H$ -Radikal. Dies führt zu einer Erhöhung der Gesamtreaktivität im System und unterstreicht die Bedeutung der Niedertemperaturkinetik, auch in Hinblick auf neuere Brennverfahren. Deutlich seltener findet eine dritte O_2 -Addition statt, die hier als Spezies $C_8H_{16}O_3$ in Abb. 4.2d aufgeführt ist und auf eine mögliche Diketohydroperoxid-Struktur hindeuten kann.

Für das Hydroperoxid (4) sowie das Ketohydroperoxid (8) kann keine eindeutige Aussage über die Vorhersage getroffen werden, da die entscheidende Informationen

über den Molenbruch und verschiedene Isomere fehlen. Die Profilverläufe in Form und Position können durch das Modell gut wiedergegeben (s. Abb. 4.2b&c). Dies ist zunächst erstaunlich, da das Modell auf der einen Seite ohne Kenntnis der experimentellen Daten entwickelt und auf der anderen Seite mit dem zusätzlichem Dimethylether-Submechanismus nicht validiert wurde. So werden auch die Datenpunkte für die Mischung mit 70% *iso*-Oktan gut wiedergegeben, da hier die Chemie des Dimethylethers eine weniger prominente Rolle einnimmt.

Nicht nur die Bildung, auch der Abbau der Ketohydroperoxide ist wichtig, besonders im Hinblick auf die Vorhersage von Zündverzugszeiten. Abbildung 4.4 zeigt einen möglichen Abbaumechanismus für das zuvor aufgebaute Ketohydroperoxid. Durch Spaltung der Peroxidverbindung (s. Abb. 4.4: 1) wird zunächst das bereits erwähnte zweite $\dot{\text{O}}\text{H}$ Radikal in das System überführt. Über eine schnell folgende β -Spaltung (2) entsteht Aceton (3) als erstes stabiles Intermediat sowie ein reaktives Acyl-Radikal (4). Dieses zerfällt weiter, wie im Allgemeinen über eine CO-Abspaltung [78] zum *tert*-Butylradikal (5), dass durch O_2 - (6) und H-Addition zum Hydroperoxid (7) reagiert. Daraus folgt, dass Aceton (3) und *tert*-Butylhydroperoxid (7) die stabilen Produkte des Ketohydroperoxidabbaus sind. Die Profile dieser beiden Spezies sind in Abb. 4.5 dargestellt und zeigen für die Summenformel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ (die dem möglichem *tert*-Butylhydroperoxid entspricht) die normierten Signalintensitäten sowie die skalierten Simulationen zum Vergleich. Eine Unterscheidung möglicher Isomere war aufgrund fehlender Ionisationsenergien nicht möglich. Das Profil zeigt für die Summenformel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ein Maximum bei 550 K und liegt somit vor den möglichen Ketohydroperoxiden (s. Abb. 4.2c). Dies könnte ein Indiz dafür sein,

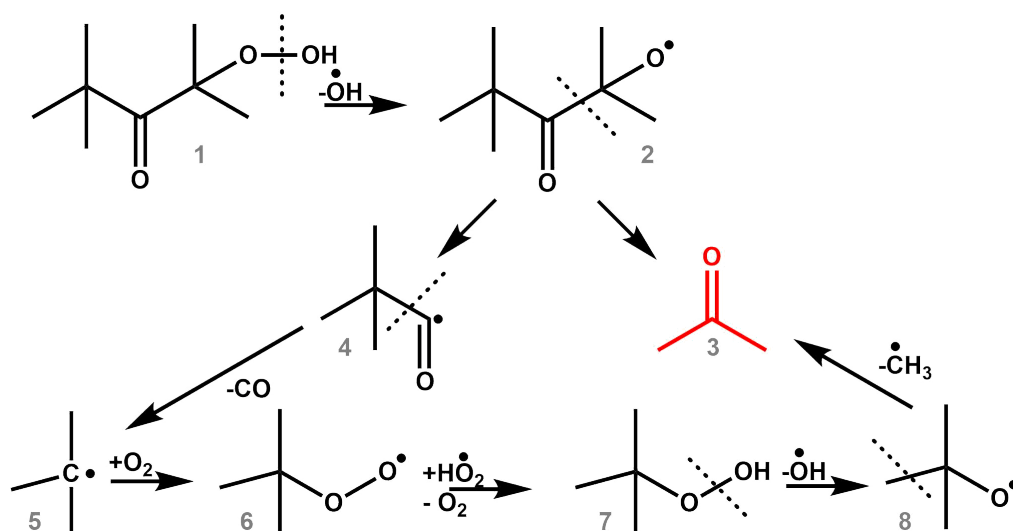


Abbildung 4.4: Abbaureaktion eines Ketohydroperoxids zur Bildung von Aceton. Die gestrichelte Linie gibt jeweils die Bruchstelle an.

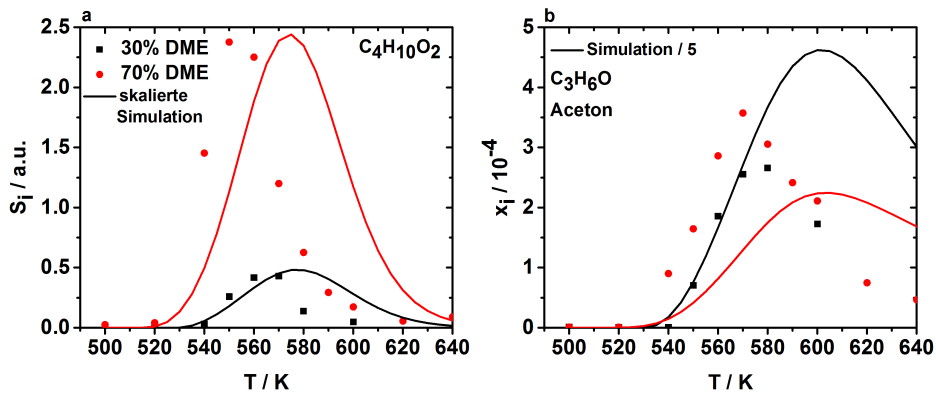


Abbildung 4.5: Profile der Abbauprodukte des Ketohydroperoxids: *tert*-Butylhydroperoxid ist als Signal auf den Eingangsmolenbruch des Brennstoffs normiert mit skaliertes Simulation a). Die Molenbruchprofile von Aceton sind mit um Faktor 5 verringerte Simulation dargestellt b).

dass diese Spezies nicht primär aus dem Zerfall des Ketohydroperoxids sondern über weitere Reaktionspfade gebildet wird. Des Weiteren werden hier eventuell verschiedene Isomere einen Beitrag zum Signal liefern.

Aceton (s. Abb. 4.5b) kann eindeutig identifiziert und quantifiziert werden mit einem maximalem Molenbruch von etwa 3×10^{-4} für beide Messreihen bei 570 bzw. 580 K. Das Modell kann diese Spezies im Rahmen der experimentellen Ungenauigkeiten (Faktor 2) nicht wiedergeben. So wird der maximale Molenbruch um etwa einen Faktor 5 zu viel vorausgesagt bei Temperaturen um 600 K. Aceton wird dem Mechanismus zufolge zum einen aus dem Zerfall des *tert*-Butylhydroperoxids (s. Abb. 4.4: 7) gebildet und aus einer Reihe von Reaktionen mit *lumped* Spezies. Letzteres könnte somit eine mögliche Ursache für die Vorhersage sein. Weiter sind die Abbaureaktionen für Aceton nicht vollständig im Mechanismus implementiert und tragen somit dazu bei, dass diese zu langsam abgebaut wird und sich in der breiten Profilform zeigen könnte.

Die hier gezeigten Ergebnisse sind nur ein Ausschnitt der erhaltenen Messdaten der initialen Messungen. Zusätzlich wird zum Zeitpunkt dieser Arbeit dieses Brennstoffgemisch im Strömungsreaktor untersucht um weitere detaillierte Informationen zu erhalten. Des Weiteren sind Messungen am Rührreaktor mit reinem *iso*-Oktan geplant. Es konnte festgestellt werden, dass DME die Oxidation des *iso*-Oktans initiiert und mit größeren Anteilen am Gemisch zu tieferen Temperaturen verschiebt und somit einer allgemeinen Erwartungen entspricht. Die detektierten mehrfach oxygenierten Spezies zeigen ein deutliches Niedertemperaturverhalten und konnten sogar für die sehr schwach ausgeprägte Reaktivität für 30% DME gemessen werden. Es war jedoch nicht möglich diese und auch andere Intermediate aufgrund fehlender

Literaturwerte zu identifizieren. Die Größe des *iso*-Oktans sowie die Verzweigung (und fehlende Symmetrie) hat ein sehr komplexes Reaktionssystem zur Folge, welches die aktuellen Grenzen der Diagnostik aufzeigt. Es wird daher an der ALS versucht, über Experimente mit Isotopen weitere Information über hochoxygenierte Spezies zu bekommen. Aber auch die hier qualitativ getroffenen Aussagen können weiterhelfen, die Modelle hinsichtlich ihrer Vorhersagekraft zu verbessern.

KAPITEL 5

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Nieder- bis Hochtemperaturkinetik ($T \approx 700\text{--}2000\text{ K}$) der Methylketone 2-Butanon und 2-Pentanon sowie mit der Niedertemperaturoxidation von *iso*-Oktan unter Beimischung von Dimethylether. Als Analysemethode wurde die Molekularstrahlmassenspektrometrie verwendet, die es gestattet, eine Vielzahl an stabilen und reaktiven Spezies des Reaktionsprozesses zu detektieren und quantifizieren. Die Messreihen ermöglichen es, Rückschlüsse auf stattfindende Reaktionen zu ziehen und bilden somit das Fundament für die Entwicklung, Verbesserung und Validierung von kinetischen Modellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden der laminare Strömungsreaktor für die Kinetik der Nieder- und Übergangstemperaturbereiche sowie der homogenisierte Rührreaktor für die Niedertemperatur eingesetzt. Zur Untersuchung der Hochtemperaturkinetik wurde eine laminare, ebene, vorgemischte Niederdruckflamme als Modellsystem verwendet.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Oxidation der Methylketone 2-Butanon und 2-Pentanon wurden erstmals über den vollständigen Temperaturbereich analysiert. 2-Butanon gilt als potentieller Biokraftstoff, der bereits in Ottomotoren gute Verbrennungseigenschaften gezeigt hat [17]. Mit einer Oktanzahl von 118 wird keine Reaktivität im Niedertemperaturbereich erwartet, jedoch konnte gezeigt werden, dass besonders das sekundäre, resonanzstabilisierte Brennstoffradikal (2-Butanon-3-yl) eine besondere Funktion einnimmt. Unter motorrelevanten Drücken wurde im Rahmen der Veröffentlichung [5] gefunden, dass die niedertemperaturspezifischen Reaktionen die dominierende Rolle für die Vorhersage der Zündverzugszeiten bilden. Das ebenfalls untersuchte 2-Pentanon zeigte ebenfalls keine Reaktivität unter 700 K, jedoch traten auch hier eine Vielzahl an O_2 -Additionsreaktionen auf, die vermutlich in der Bildung von zyklischen Ethern enden. Für beide Brennstoffe konnte erwartungsgemäß kein NTC-Verhalten beobachtet werden. Für die Oxidation von 2-Butanon wurden 19 verschiedene Spezies detektiert und quantifiziert werden, für

2-Butanon waren es 25. Speziesmolenbrüche wurden als Funktion der Temperatur des Strömungsreaktors zur Modellvalidierung bereitgestellt.

In der ebenen, laminaren 2-Butanonflamme wurden unter brennstoffreichen ($\varphi = 1.6$) Bedingungen 45 Spezies detektiert und quantifiziert. Hierzu wurde zu den erhaltenen Messdaten mittels Elektronenstoßionisation (EI) aus Bielefeld eine zusätzliche Messserie zur Identifizierung von Isomeren sowie zur Kreuzvalidierung am Synchrotron *Advanced Light Source* in Berkeley aufgenommen. Durch die identischen Messungen konnten Isomere zweifelsfrei voneinander getrennt und die erhaltenen Molenbruchprofile kreuzvalidiert werden. Die laminare, ebene Flamme des 2-Pentanons wurde ebenfalls per EI-MBMS untersucht und es konnte eine Vielzahl an intermediären Spezies detektiert werden. Des Weiteren liegen bereits PI-MBMS Datensätze von der *Advanced Light Source* vor, die bis jetzt aber nur zur Isomerentrennung herangezogen wurden. Die zwei Datensätze des 2-Butanons konnten genutzt werden, um das zuvor von Burke *et al.* [27] veröffentlichte Modell weiterzuentwickeln und zu optimieren. Version 1 [27] des Modells diente auch als Grundlage für den 2-Pentanonmechanismus. Durch die Fertigstellung des neuen 2-Butanonmechanismus kann dieser nun ebenfalls mithilfe der neuesten Daten und Erkenntnisse aktualisiert werden. Außerdem liegen mit den experimentellen Daten nun zusätzliche Möglichkeiten zur Modellvalidierung vor.

Bezüglich seiner technischen Relevanz und hinsichtlich der Überlegung zur Reduzierung der Brennraumtemperatur von Motoren wurde im Rahmen dieser Arbeit *iso*-Oktan unter Beimengung von Dimethylether in einem homogenisierten Rührreaktor untersucht. Für zwei Mischungsverhältnisse wurden zwischen 500-600 K eine Vielzahl an hochoxygenierten Spezies bis hin zu $C_8H_{14}O_4$ detektiert. Diese Spezies kann der dritten O_2 -Addition zugeordnet werden. Eine eindeutige Identifikation dieser hochoxygenierten Spezies ist nur schwer möglich, da die Anzahl an isomeren Strukturen zu groß ist und viele Konformere die Zuordnung ebenfalls erschweren [31].

Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse tragen zum Verständnis der Reaktionskinetik von kleineren Methylketonen in einem großen Temperaturbereich von 500-2000 K. Des Weiteren wurde das verzweigte *iso*-Oktan in einem Temperaturbereich von 500–600 K untersucht. Das Modell für 2-Butanon wurde im Rahmen dieser Arbeit gegen verschiedenste Experimente validiert, was in Zukunft für ein aktualisiertes 2-Pentanonmodell ebenfalls erfolgen muss. Da für die Thermochemie des 2-Pentanons eine Reihe an Annahmen basierend auf den berechneten Thermo-

daten des 2-Butanons getroffen wurden, sollten diese ebenfalls mit theoretischen Methoden bestimmt und ggf. korrigiert werden. Beide Modelle sollten darauf getestet werden, ob unter praxisnahen Bedingungen potentiell gefährliche Stoffe wie z.B. Aldehyde und Methylvinylketon emittiert werden können, die im Rahmen dieser Arbeit festgestellt wurden.

Das Modell für *iso*-Oktan wurde bis jetzt nicht mit den aktuellen Ergebnissen validiert und sollte folglich weiter optimiert werden. Auch das neue Modell von Atef *et al.* [77] sollte mit den aktuellen Ergebnissen validiert werden, um mögliche negative Effekte des *Lumpings* aufzudecken. Auch wäre eine Erweiterung des experimentellen Datensatzes sinnvoll. Dafür sollte ein reiner *iso*-Oktan Datensatz vorliegen, um die Beimischungseffekte des Dimethylethers detaillierter aufzuklären.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Felsmann, A. Lucassen, J. Krüger, C. Hemken, L.-S. Tran, J. Pieper, G.A. Garcia, A. Brockhinke, L. Nahon und K. Kohse-Höinghaus, Progress in Fixed-Photon-Energy Time-Efficient Double Imaging Photoelectron/Photoion Coincidence Measurements in Quantitative Flame Analysis, *Z. Phys. Chem.* **230**(8), 1067–1097, 2016.
- [2] Z. Wang, L. Zhang, K. Moshhammer, D.M. Popolan-Vaida, V.S.B. Shankar, A. Lucassen, C. Hemken, C.A. Taatjes, S.R. Leone, K. Kohse-Höinghaus, N. Hansen, P. Dagaut und S.M. Sarathy, Additional chain-branching pathways in the low-temperature oxidation of branched alkanes, *Combust. Flame* **164**, 386–396, 2016.
- [3] C. Hemken, U. Burke, I. Graf, L. Ruwe, S. Park, S.M. Sarathy, K.A. Heufer und K. Kohse-Höinghaus, A laminar flame investigation of 2-butanone, and the combustion-related intermediates formed through its oxidation, *Proc. Combust. Inst.* **36**(1), 1175–1183, 2017.
- [4] L.-S. Tran, Z. Wang, H.-H. Carstensen, C. Hemken, F. Battin-Leclerc und K. Kohse-Höinghaus, Comparative experimental and modeling study of the low- to moderate-temperature oxidation chemistry of 2,5-dimethylfuran, 2-methylfuran and furan, *Combust. Flame* , angenommen, 2017.
- [5] C. Hemken, U. Burke, K.-Y. Kam, D.F. Davidson, R.K. Hanson, K.A. Heufer und K. Kohse-Höinghaus, Towards a better understanding of 2-butanone oxidation: Detailed species measurements and kinetic modeling, *Combust. Flame* , eingereicht, 2017.
- [6] BP, BP Statistical Review of World Energy, <http://www.bp.com>, 2015.
- [7] Umwelt Bundesamt, Erneuerbare Energien in Zahlen, <http://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-in-zahlen>, 2016.

- [8] Amtsblatt der Europäischen Union, RICHTLINIE 2009/28/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES 2009.
- [9] W. Leitner, J. Klankermayer, S. Pischinger, H. Pitsch und K. Kohse-Höinghaus, Advanced Biofuels and Beyond: Chemistry Solutions for Propulsion and Production, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, doi: 10.1002/anie.201607257.
- [10] M.S. Mettler, A.D. Paulsen, D.G. Vlachos und P.J. Dauenhauer, Pyrolytic conversion of cellulose to fuels: levoglucosan deoxygenation via elimination and cyclization within molten biomass, *Energy Environ. Sci.* **5**(7864–7868), 7864–7868, 2012.
- [11] H. Zhao, J.E. Holladay, H. Brown und Z.C. Zhang, Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural, *Science* **316**(5831), 1597–1600, 2007.
- [12] Y. Román-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu und J.A. Dumesic, Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates, *Nature* **447**(7147), 982–985, 2007.
- [13] A. Multer, N. McGraw, K. Hohn und P. Vadlani, Production of Methyl Ethyl Ketone from Biomass Using a Hybrid Biochemical/Catalytic Approach, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**(1), 56–60, 2012.
- [14] H. Yoneda, D.J. Tantillo und S. Atsumi, Biological Production of 2-Butanone in *Escherichia coli*, *ChemSusChem* **7**(1), 92–95, 2013.
- [15] K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, T.A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C.K. Westbrook und P.R. Westmoreland, Biofuel Combustion Chemistry: From Ethanol to Biodiesel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**(21), 3572–3597, 2010.
- [16] C.K. Westbrook, W.J. Pitz und H.J. Curran, Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines, *J. Phys. Chem. A* **110**(21), 6912–6922, 2006.
- [17] F. Hoppe, U. Burke, M. Thewes, K.A. Heufer, F. Kremer und S. Pischinger, Tailor-Made Fuels from Biomass: Potentials of 2-butanone and 2-methylfuran in direct injection spark ignition engines, *Fuel* **167**, 106–117, 2016.
- [18] H.L. MacLean und L.B. Lave, Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies, *Prog. Energy Combust. Sci.* **29**(1), 1–69, 2003.

- [19] M.S. Graboski und R.L. McCormick, Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines, *Prog. Energy Combust. Sci.* **24**(2), 125–164, 1998.
- [20] G. Fontaras, G. Karavalakis, M. Kousoulidou, L. Ntziachristos, E. Bakeas, S. Stournas und Z. Samaras, Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 2: Impact on carbonyl compound emissions, *Environ. Pollut.* **158**(7), 2496–2503, 2010.
- [21] R. Ballesteros, J.J. Hernández und J. Guillén-Flores, Carbonyls speciation in a typical European automotive diesel engine using bioethanol/butanol–diesel blends, *Fuel* **95**, 136–145, 2012.
- [22] L.G. Anderson, Ethanol fuel use in Brazil: air quality impacts, *Energy Environ. Sci.* **2**(10), 1015–1037, 2009.
- [23] R. Oldenkamp, R. van Zelm und M.A.J. Huijbregts, Valuing the human health damage caused by the fraud of Volkswagen, *Environ. Pollut.* **212**, 121–127, 2016.
- [24] S. Kimura, O. Aoki, Y. Kitahara und E. Aiyoshizawa, Ultra-Clean Combustion Technology Combining a Low-Temperature and Premixed Combustion Concept for Meeting Future Emission Standards, in *SAE Technical Paper Series*, Nummer 2001-01-0200, SAE International 2001.
- [25] T.J. Jacobs und D.N. Assanis, The attainment of premixed compression ignition low-temperature combustion in a compression ignition direct injection engine, *Proc. Combust. Inst.* **31**(2), 2913–2920, 2007.
- [26] N. Hansen, T.A. Cool, P.R. Westmoreland und K. Kohse-Höinghaus, Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry, *Prog. Energy Combust. Sci.* **35**(2), 168–191, 2009.
- [27] U. Burke, J. Beeckmann, W.A. Kopp, Y. Uygun, H. Olivier, K. Leonhard, H. Pitsch und K.A. Heufer, A comprehensive experimental and kinetic modeling study of butanone, *Combust. Flame* **168**, 296–309, 2016.
- [28] J. Bugler, K.P. Somers, E.J. Silke und H.J. Curran, Revisiting the Kinetics and Thermodynamics of the Low-Temperature Oxidation Pathways of Alkanes: A Case Study of the Three Pentane Isomers, *J. Phys. Chem. A* **119**(28), 7510–7527, 2015.

- [29] S.M. Villano, L.K. Huynh, H.-H. Carstensen und A.M. Dean, High-Pressure Rate Rules for Alkyl + O₂ Reactions. 1. The Dissociation, Concerted Elimination, and Isomerization Channels of the Alkyl Peroxy Radical, *J. Phys. Chem. A* **115**(46), 13425–13442, 2011.
- [30] F. Herrmann, Massenspektrometrische Analyse der homogenisierten Niedertemperaturverbrennung in verschiedenen Reaktorsystemen, Dissertation, Universität Bielefeld, 2013.
- [31] K. Moshhammer, A.W. Jasper, D.M. Popolan-Vaida, A. Lucassen, P. Diévert, H. Selim, A.J. Eskola, C.A. Taatjes, S.R. Leone, S.M. Sarathy, Y. Ju, P. Dagaut, K. Kohse-Höinghaus und N. Hansen, Detection and Identification of the Keto-Hydroperoxide (HOOCH₂OCHO) and Other Intermediates during Low-Temperature Oxidation of Dimethyl Ether, *J. Phys. Chem. A* **119**(28), 7361–7374, 2015.
- [32] U. Struckmeier, Experimentelle Untersuchung zur homogenisierten Niedertemperaturverbrennung, Dissertation, Universität Bielefeld, 2009.
- [33] L. Seidel, K. Moshhammer, X. Wang, T. Zeuch, K. Kohse-Höinghaus und F. Mauss, Comprehensive kinetic modeling and experimental study of a fuel-rich, premixed n-heptane flame, *Combust. Flame* **162**(5), 2045–2058, 2015.
- [34] J.H. Gross, *Massenspektrometrie*, Spektrum-Akademischer Verlag, 2012.
- [35] U. Struckmeier, P. Oßwald, T. Kasper, L. Böhling, M. Heusing, M. Köhler, A. Brockhinke und K. Kohse-Höinghaus, Sampling Probe Influences on Temperature and Species Concentrations in Molecular Beam Mass Spectroscopic Investigations of Flat Premixed Low-pressure Flames, *Z. Phys. Chem.* **223**(4-5), 503–537, 2009.
- [36] P. Oßwald, Systematische Analyse der Verbrennungsprozesse oxygenierter Brennstoffe mittels Molekularstrahlmassenspektrometrie, Dissertation, Universität Bielefeld, 2009.
- [37] S. Dushman, Electron Emission from Metals as a Function of Temperature, *Phys. Rev.* **21**(6), 623–636, 1923.
- [38] M. Schenk, L. Leon, K. Moshhammer, P. Oßwald, T. Zeuch, L. Seidel, F. Mauss und K. Kohse-Höinghaus, Detailed mass spectrometric and modeling study of isomeric butene flames, *Combust. Flame* **160**(3), 487–503, 2013.

- [39] T. Kasper, P. Oßwald, U. Struckmeier, K. Kohse-Höinghaus, C.A. Taatjes, J. Wang, T.A. Cool, M.E. Law, A. Morel und P.R. Westmoreland, Combustion chemistry of the propanol isomers — investigated by electron ionization and VUV-photoionization molecular-beam mass spectrometry, *Combust. Flame* **156**(6), 1181–1201, 2009.
- [40] K.-M. Weitzel, J. Mähnert und M. Penno, ZEKE-PEPICO investigations of dissociation energies in ionic reactions, *Chem. Phys. Lett.* **224**(3-4), 371–380, 1994.
- [41] T. Kasper, Molekularstrahlmassenspektrometrie zur Analytik in Flammen oxygenerter Brennstoffe, Dissertation, Universität Bielefeld, 2006.
- [42] J.C. Biordi, Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames, *Prog. Energy Combust. Sci.* **3**(3), 151–173, 1977.
- [43] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba und T. Yamazaki S. Iwata, *Handbook of Helium I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules: Ionization Energies, Ab Initio Assignments and Valence Electronic Structure for 200 Molecules*, John Wiley & Sons Inc, 1981.
- [44] LOGEsoft, <http://loge.se>, 2016.
- [45] D.M Alonso, J.Q. Bond und J.A. Dumesic, Catalytic conversion of biomass to biofuels, *Green Chem.* **12**(9), 1493–1513, 2010.
- [46] S. Pichon, G. Black, N. Chaumeix, M. Yahyaoui, J. Simmie, H. Curran und R. Donohue, The combustion chemistry of a fuel tracer: Measured flame speeds and ignition delays and a detailed chemical kinetic model for the oxidation of acetone, *Combust. Flame* **156**(2), 494–504, 2009.
- [47] W. Koban, J.D. Koch, V. Sick, N. Wermuth, R.K. Hanson und C. Schulz, Predicting LIF signal strength for toluene and 3-pentanone under engine-related temperature and pressure conditions, *Proc. Combust. Inst.* **30**(1), 1545–1553, 2005.
- [48] Y. Li, L. Wei, Z. Tian, B. Yang, J. Wang, T. Zhang und F. Qi, A comprehensive experimental study of low-pressure premixed C3-oxygenated hydrocarbon flames with tunable synchrotron photoionization, *Combust. Flame* **152**(3), 336–359, 2008.

- [49] V. Decottignies, L. Gasnot und J.F. Pauwels, A comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methylethylketone in flame conditions, *Combust. Flame* **130**(3), 225–240, 2002.
- [50] C.S. McEnally und L.D. Pfefferle, Sooting Tendencies of Oxygenated Hydrocarbons in Laboratory-Scale Flames, *Environ. Sci. Technol.* **45**(6), 2498–2503, 2011.
- [51] R. Lemaire, D. Lapalme und P. Seers, Analysis of the sooting propensity of C-4 and C-5 oxygenates: Comparison of sooting indexes issued from laser-based experiments and group additivity approaches, *Combust. Flame* **162**(9), 3140–3155, 2015.
- [52] N. Sebbar, J.W. Bozzelli und H. Bockhorn, Thermochemistry and Kinetics for 2-Butanone-3yl Radical ($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CHCH}_3$) Reactions with O_2 , *Z. Phys. Chem.* **225**(9-10), 993–1018, 2011.
- [53] Y. Li, C.-W. Zhou, K.P. Somers, K. Zhang und 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), 403–411, 2017.
- [54] H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz und C.K. Westbrook, A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation, *Combust. Flame* **114**(1-2), 149–177, 1998.
- [55] S. Thion, P. Diévar, P. Van Cauwenberghe, G. Dayma, Z. Serinyel und P. Dagaut, An experimental study in a jet-stirred reactor and a comprehensive kinetic mechanism for the oxidation of methyl ethyl ketone, *Proc. Combust. Inst.* **36**(1), 459–467, 2017.
- [56] J. Mendes, C.-W. Zhou und H.J. Curran, Theoretical and Kinetic Study of the Reactions of Ketones with HO_2 Radicals. Part I: Abstraction Reaction Channels, *J. Phys. Chem. A* **117**(22), 4515–4525, 2013.
- [57] 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 und H.J. Curran, An experimental and modeling study of propene

- oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements, *Combust. Flame* **162**(2), 296–314, 2015.
- [58] S.M. Burke, W. Metcalfe, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, F.M. Haas, J. Santner, F.L. Dryer und 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), 2765–2784, 2014.
- [59] X. Yang, D. Felsmann, N. Kurimoto, J. Krüger, T. Wada, T. Tan, E.A. Carter, K. Kohse-Höinghaus und Y. Ju, Kinetic studies of methyl acetate pyrolysis and oxidation in a flow reactor and a low-pressure flat flame using molecular-beam mass spectrometry, *Proc. Combust. Inst.* **35**(1), 491–498, 2015.
- [60] C.-W. Zhou, J.M. Simmie und H.J. Curran, Ab initio and kinetic study of the reaction of ketones with $\dot{\text{O}}\text{H}$ for $T = 500\text{--}2000$ K. Part I: hydrogen-abstraction from $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_{3-x}(\text{CH})_3$, $x = 0 \mapsto 2$, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**(23), 11175–11192, 2011.
- [61] U.S. National Library of Medicine, <https://toxnet.nlm.nih.gov/>, 2016.
- [62] H. Bock, T. Hirabayashi und S. Mohmand, Gasphasen-Reaktionen, 21. Thermische Erzeugung von Alkyl- und Halogenketenen, *Chem. Ber.* **114**(7), 2595–2608, 1981.
- [63] J.-P. Morizur, J. Mercier und M. Sarraf, 2-substituted-2,3-dihydro-4H-pyran: Competition between ‘retro Diels-Alder’ fragmentation and substituent loss, *Org. Mass Spectrom.* **17**(7), 327–330, 1982.
- [64] P. Masclet und G. Mouvier, Étude par spectrométrie photoélectronique d'aldéhydes et de cétones éthyléniques conjugués, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **14**(2), 77–97, 1978.
- [65] C. Togbé, L.-S. Tran, D. Liu, D. Felsmann, P. Oßwald, P.-A. Glaude, B. Sirjean, R. Fournet, F. Battin-Leclerc und K. Kohse-Höinghaus, Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part III: 2,5-Dimethylfuran, *Combust. Flame* **161**(3), 780–797, 2014.
- [66] L.-S. Tran, C. Togbé, D. Liu, D. Felsmann, P. Oßwald, P.-A. Glaude, R. Fournet, B. Sirjean, F. Battin-Leclerc und K. Kohse-Höinghaus, Combustion chemistry

- and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part II: 2-Methylfuran, *Combust. Flame* **161**(3), 766–779, 2014.
- [67] D. Liu, C. Togbé, L.-S. Tran, D. Felsmann, P. Oßwald, P. Nau, J. Koppmann, A. Lackner, P.-A. Glaude, B. Sirjean, R. Fournet, F. Battin-Leclerc und K. Kohse-Höinghaus, Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography – Part I: Furan, *Combust. Flame* **161**(3), 748–765, 2014.
- [68] L. Ruwe, K. Moshhammer, N. Hansen und K. Kohse-Höinghaus, Consumption and hydrocarbon growth processes in a 2-methyl-2-butene flame, *Combust. Flame* **175**, 34–46, 2017.
- [69] W.A. Kopp, U. Burke, M. Döntgen, L.C. Kröger, H. Minwegen, K.A. Heufer und K. Leonhard, Ab initio kinetics predictions for H-atom abstraction from 2-butanone by $\dot{\text{H}}$ and $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ and the subsequent unimolecular reactions, *Proc. Combust. Inst.* **36**(1), 203–210, 2017.
- [70] R.X. Fernandes, K. Luther, J. Troe und V.G. Ushakov, Experimental and modelling study of the recombination reaction $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2 (+\text{M})$ between 300 and 900 K, 1.5 and 950 bar, and in the bath gases $\text{M} = \text{He}, \text{Ar}$, and N_2 , *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**(29), 4313–4321, 2008.
- [71] R.X. Fernandes, K. Luther und J. Troe, Falloff Curves for the Reaction $\text{CH}_3 + \text{O}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2(+\text{M})$ in the Pressure Range 2-1000 Bar and the Temperature Range 300-700 K, *J. Phys. Chem. A* **110**(13), 4442–4449, 2006.
- [72] C. Netzer, L. Seidel, M. Masternak, C. Klauer, C. Perlman, F. Ravet und F. Mauss, Engine Knock Prediction and Evaluation based on Detonation Theory using a quasi-dimensional Stochastic Reactor Model, in *SAE Technical Paper Series*, Nummer 2017- 01-0538, SAE International 2017.
- [73] L. Seidel, C. Netzer, M. Hilbig, F. Mauss, C. Klauer, M. Pasternak und A. Matrisciano, Systematic reduction of detailed chemical reaction mechanisms for engine applications, *J. Eng. Gas Turbines Power*, 2017.
- [74] U. Burke, K.P. Somers, P. O’Toole, C.M. Zinner, N. Marquet, G. Bourque, E. L. Petersen, W.K. Metcalfe, Z. Serinyel und H.J. Curran, An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures, *Combust. Flame* **162**(2), 315–330, 2015.

- [75] J.C. Prince und F.A. Williams, A short reaction mechanism for the combustion of dimethyl-ether, *Combust. Flame* **162**(10), 3589–3595, 2015.
- [76] R. Sivaramakrishnan, J.V. Michael, A.F. Wagner, R. Dawes, A.W. Jasper, L.B. Harding, Y. Georgievskii und S.J. Klippenstein, Roaming radicals in the thermal decomposition of dimethyl ether: Experiment and theory, *Combust. Flame* **158**(4), 618–632, 2011.
- [77] N. Atef, G. Kukkadapu, S.Y. Mohamed, M. Al Rashidi, C. Banyon, M. Mehl, A. Heufer, E.F. Nasir, A. Alfazazi, A.K. Das, C.K. Westbrook, W.J. Pitz, T. Lu, A. Farooq, C.-J. Sung, H.J. Curran und S.M. Sarathy, A comprehensive iso-octane combustion model with improved thermochemistry and chemical kinetics, *Combust. Flame* **178**, 111–134, 2017.
- [78] M. Pelucchi, K.P. Somers, K. Yasunaga, U. Burke, A. Frassoldati, E. Ranzi, H.J. Curran und T. Faravelli, An experimental and kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of n-C₃C₅ aldehydes in shock tubes, *Combust. Flame* **162**(2), 265–286, 2015.

A Pythonskript zur Simulation des Strömungsreaktors

```
1 # -*- coding: utf-8 -*-
2 """
3 Multi-Plug-Flow-Reactor-Simulation LOGESOFT and BIELFELD PFR
4
5 @author      : Christian Hemken
6 @date       : 15.02.2017
7 @updated    : ...
8
9 @version    : 0.3, beta
10 """
11
12 import os
13 import configparser
14 import sys
15 import shutil
16 import subprocess
17 import time
18 import numpy
19 import re
20 import multiprocessing as mp
21
22 def main():
23     settings, starttime, dir_start, tarray, runs = declare_variables()
24     run_number = 1
25     t_start = time.time()
26     cores = int(SettingSectionItem(settings, "Simulation", "core"))
27     if cores > mp.cpu_count(): cores = mp.cpu_count()
28     process_pool = mp.Pool(cores)
29     print('\n##### \n !!! Starting ↵
with'
30         ' the PFR Simulation !!! \n'
31         '#####')
32     while run_number <= int(runs):
33         jobs= []
```

```

34     t_a = time.time()
35     if len(tarray)<cores: cores = len(tarray)
36     process_pool = mp.Pool(cores)
37
38     for temperature in tarray:
39         create_simulationdir(settings, run_number,
40                             temperature, dir_start)
41         jobs.append(process_pool.apply_async(calculate, args = (
settings, run_number, temperature), ), )
42
43     process_pool.close()
44     process_pool.join()
45     #clean_folder(settings, run_number, tarray)
46     t_e = time.time()
47     print('\n#####\n!!! Zone ' +
str(run_number) +
48         ' finished!!!\n This took: {0:0.1f} seconds \n
#####'
49         '\n'.format(t_e - t_a))
50
51     run_number += 1
52     get_results(settings, runs, dir_start, tarray)
53     os.chdir(dir_start)
54     os.system("python pieper.py results.txt -decode spezies.txt ")
55     t_e = time.time()
56     print('\n##### \n!!! Simulation
finished!!! \nTotal time: {0:0.1f} seconds'
57         '\n#####'.format(t_e -
t_start))
58 def clean_folder(settings, run_number, tarray):
59     for t in tarray:
60         os.chdir(os.path.join(SettingSectionItem(settings, "
Simulationfolder", "folder"), str(run_number), str(t)))
61         for item in os.listdir():
62             if ('XRGas' not in item and 'SVRGas' not in item and '
GasSurfComposition00' not in item):
63                 os.remove(item)
64 def get_results(settings, runs, dir_start, tarray):
65     finallist = list()
66     finallist.append(' Chamble version LS1.09' + '\n' + ' Build date

```

```

2016-03-17')
67     iterate = 0
68     for temperature in tarray:
69         if iterate == 0:
70             with open(os.path.join(SettingSectionItem(settings, "
Simulationfolder", "folder"), str(runs),
71                             str(temperature),"XRGas.txt")) as file
:
72                 xrdata = file.read()
73                 xrdata = xrdata.splitlines()
74                 xrdata = xrdata[2]
75                 xrheader = headerarray(xrdata, True)
76                 finallist.append("T " + ' '.join(xrheader))
77                 iterate +=1
78             with open(os.path.join(SettingSectionItem(settings, "
Simulationfolder", "folder"), str(runs),
79                             str(temperature),"XRGas.txt")) as file:
80                 data = file.read()
81                 data = data.splitlines()
82                 data = data[-1]
83                 finallist.append(str(temperature) + ' '.join(headerarray(data,
False)))
84         with open(os.path.join(dir_start, "results.txt"), 'w') as results:
85             for item in finallist:
86                 results.write("{}\n".format(item))
87
88
89 def calculate(settings, run_number, temperature):
90     os.chdir(os.path.join(SettingSectionItem(settings, "Simulationfolder"
, "folder"), str(run_number),
91                             str(temperature)))
92     print("Starting with Zone: " + str(run_number) + " T = " + str(
temperature))
93     subprocess.check_output(["IgnitionCat.exe"], stderr=subprocess.STDOUT
)
94     return -1
95
96 def create_simulationdir(settings, run_number, temperature, dir_start):
97     sim_base_dir = SettingSectionItem(settings, "Simulationfolder", "
folder")

```

```
98     sim_folder_run = os.path.join(sim_base_dir, str(run_number))
99     sim_folder_run_t = os.path.join(sim_base_dir, str(run_number), str(
temperature))
100     if run_number == 1:
101         try:
102             os.chdir(sim_base_dir)
103         except:
104             os.mkdir(sim_base_dir)
105     try:
106         os.chdir(sim_folder_run)
107     except:
108         os.mkdir(sim_folder_run)
109     try:
110         os.chdir(sim_folder_run_t)
111     except:
112         os.mkdir(sim_folder_run_t)
113         os.chdir(sim_folder_run_t)
114     if len(os.listdir(sim_folder_run_t)) != 0:
115         try:
116             shutil.rmtree(sim_folder_run_t)
117         except:
118             pass
119     create_simulation_files(settings, run_number, temperature, dir_start)
120     os.chdir(os.path.join(SettingSectionItem(settings, "Simulationfolder"
, "folder"), str(run_number),
121                     str(temperature)))
122
123 def create_simulation_files(settings, run, temperature, dir_start):
124     if run == 1:
125         xgas = SettingSectionMap(settings, "GasComposition")
126         gascomp = list()
127         xges = 0
128         for key in xgas:
129             gascomp.append(key + " = " + xgas[key])
130             xges = xges + float(xgas[key])
131         if xges != 1:
132             print("Sum of Molefraction is " + str(xges) + " and not 1! ")
EXIT!!!!")
133         sys.exit()
134     else:
```

```
135     gascomp = get_new_gascomposition(settings, int(run)-1, ↵
temperature)
136
137     write_gascomposition(settings, gascomp, temperature, run)
138     write_ignition(settings, temperature, run, dir_start)
139     write_mech(settings, run, temperature, dir_start)
140 def write_mech(settings, run_number, temperature, dir_start):
141     mechfilename = SettingSectionItem(settings, "Mechanism", "redkinmec")
142     with open(os.path.join(dir_start, mechfilename)) as mechfile:
143         mech = mechfile.read()
144     thermfilename = SettingSectionItem(settings, "Mechanism", "↵
redkintherm")
145     with open(os.path.join(dir_start, thermfilename)) as thermfile:
146         therm = thermfile.read()
147     os.chdir(os.path.join(SettingSectionItem(settings, "Simulationfolder"↵
, "folder"), str(run_number),
148                 str(temperature)))
149     with open("InputRedKinMec.txt", 'w') as mechfile:
150         mechfile.write(mech)
151     with open("InputRedKinTherm.txt", 'w') as thermfile:
152         thermfile.write(therm)
153 def write_ignition(settings, temperature, run, dir_start):
154     reactorfile = SettingSectionItem(settings, "Reactorsettings", "↵
filename")
155     with open(os.path.join(dir_start, reactorfile)) as ↵
reactorsettings_file:
156         reactorsettings = reactorsettings_file.read()
157         reactorsettings = reactorsettings.splitlines()
158     temperature_sim = temperature
159     if run == 1:
160         temperature_sim = temperature + 38
161
162     if "UHEAT" in reactorsettings[-3]:
163         if check_cooling(settings, run) == True:
164             cooling = try_float(SettingSectionItem(settings, str(run), "↵
cool"))
165             temperature_sim = temperature * (1-cooling/100)
166
167     reactorsettings[-4] = "    TINF = " + str(temperature_sim)
168     reactorsettings[-3] = "    UHEAT = " + (str(try_float((↵
```

```

SettingSectionItem(settings, str(run), "htc")))))
169     reactorsettings[-14] = "    length = " + str(try_float(
SettingSectionItem(settings, str(run), "length")))
170     else:
171         print("Something wrong with Initial IgnUserSet00 \n Exit")
172         sys.exit()
173     os.chdir(os.path.join(SettingSectionItem(settings, "Simulationfolder"
, "folder"), str(run), str(temperature)))
174     with open("IgnUserSet00.txt", 'w') as filewrite:
175         for i in range(len(reactorsettings)):
176             filewrite.write(reactorsettings[i]+ "\n")
177 def check_cooling(settings, run_number):
178     try:
179         if isNumeric(SettingSectionItem(settings, str(run_number), "cool"
)) == True:
180             return True
181         else:
182             Print("Error! Cooling is not numeric! \n EXIT!")
183             sys.exit()
184     except:
185         return False
186 def write_gascomposition(settings, gascomp, temperature, run_number):
187     pressure = SettingSectionItem(settings, "Temperature", "pressure")
188     if run_number == 1:
189         t_input = try_float(SettingSectionItem(settings, "Temperature", "
tinput"))
190         totalflow = float(SettingSectionItem(settings, "Flowrate", "
totalflow"))
191         velocity = (t_input/473*0.179835*totalflow/0.3)
192     else:
193         velocity, t_input = get_connecting_thermals(settings, temperature
, int(run_number)-1)
194     os.chdir(os.path.join(SettingSectionItem(settings, "Simulationfolder"
, "folder"), str(run_number),
195                     str(temperature)))
196     with open("GasSurfComposition00.txt", 'w') as filewrite:
197         filewrite.write("GasPhase" + "\n" + " Molefraction" + "\n")
198         for i in range(len(gascomp)):
199             filewrite.write("    " + gascomp[i] + "\n")
200         filewrite.write(" END" + "\n")

```



```
201     filewrite.write("temperature = " + str(float(t_input))+ "\n")
202     filewrite.write("pressure = " + str(float(pressure))+ "\n")
203     filewrite.write("velocity = " + str(float(velocity))+ "\n")
204     filewrite.write("END" + "\n")
205     filewrite.write("END_OF_FILE" + "\n")
206 def get_connecting_thermals(settings, temperature, run_number):
207     sim_base_dir = SettingSectionItem(settings, "Simulationfolder", "\n
folder")
208     sim_folder_run_t = os.path.join(sim_base_dir, str(run_number), str(\n
temperature))
209     svdata, svheader = loadmolefraction(sim_folder_run_t, "SVRGas.txt")
210     for item1 in range(len(svheader)):
211         if "Velocity" in svheader[item1]: new_velocity = svdata[item1]
212         if "T[K]" in svheader[item1]: new_temperature = svdata[item1]
213     return new_velocity, new_temperature
214 def normalize(xgas, xges):
215     gascomp = list()
216     for key in xgas:
217         gascomp.append(key + " = " + str(float((xgas[key]))/float(xges)))
218     return gascomp
219 def get_new_gascomposition(settings, run, temperature):
220     sim_folder_base = SettingSectionItem(settings, "Simulationfolder", "\n
folder")
221     sim_folder_t_last = os.path.join(sim_folder_base, str(run), str(\n
temperature))
222     data, xr_header = loadmolefraction(sim_folder_t_last, "XRGas.txt")
223     multiflowdict = SettingSectionMap(settings, "Multiflow")
224     level = try_float(multiflowdict["level"])
225     species = try_float(multiflowdict["number"])
226     array_index = relevant_sorting(data, xr_header, level, species)
227     gascomposition = list()
228     if 'Distance[m]' in xr_header[0]:
229         summe = numpy.sum(data) - data[0]
230     else:
231         summe = numpy.sum(data)
232     for i in array_index:
233         if 'Distance[m]' not in xr_header[i]:
234             data[i] = data[i] / summe
235             gascomposition.append(str(xr_header[i]) + ' = ' + str(data[i]\n
]))
```

```
236     return gascomposition
237 def loadmolefraction(folderdir, filename):
238     with open(os.path.join(folderdir,filename)) as file:
239         xrdata = file.read()
240         xrdata = xrdata.splitlines()
241         xrdata = xrdata[2]
242         xr_header = headerarray(xrdata, True)
243         data = numpy.loadtxt(os.path.join(folderdir, filename),skiprows=3)
244         data = data[-1,:]
245         return data, xr_header
246 def headerarray(xrdata, switch):
247     pattern = re.compile(r'\s+')
248     xr_header = re.sub(pattern, ' ', xrdata)
249     xr_header = xr_header.split(' ')
250     if switch == True:
251         xr_header.pop()
252     return xr_header
253 def declare_variables():
254     settings = readsettings()
255     starttime = time.time()
256     dir_start = os.getcwd()
257     tarray = temperaturearray(settings)
258     runs = SettingSectionItem(settings, "Multiflow", "runs")
259     return settings, starttime, dir_start, tarray, runs
260 def SettingSectionItem(settings, section, item):
261     dict1 = SettingSectionMap(settings, section)
262     return dict1[item]
263 def SettingSectionMap(settings, section):
264     dict1 = {}
265     options = settings.options(section)
266     for option in options:
267         try:
268             dict1[option] = settings.get(section, option)
269             if dict1[option] == -1:
270                 print("skip: %s" % option)
271         except:
272             print("exception on %s!" % option)
273             dict1[option] = None
274     return dict1
275 def temperaturearray(settings):
```

```
276     tempdict = SettingSectionMap(settings, "Temperature")
277     trange = [int(tempdict["tstart"]), int(tempdict["tend"]), int(
tempdict["steps"])]
278     dt = trange[1] - trange[0]
279     tarray = list()
280     for xyz in range(0, (trange[2] + 1)):
281         tarray.append(round(trange[0] + xyz / trange[2] * dt,1))
282
283     return tarray
284 def readsettings():
285     settings = configparser.ConfigParser()
286     settings.read("settings.cfg")
287     return settings
288 def try_float(x):
289     try:
290         return float(x)
291     except:
292         print("try_float failed!")
293         return x
294 def relevant_sorting(data,xr_header,level, species):
295     array_index = list()
296     for i in range(len(xr_header)):
297         if data[i] > level:
298             array_index.append(i)
299     if len(array_index) < 3 or len(array_index) > species:
300         print("Level zu hoch bzw. zu klein")
301         print("Exit!")
302         sys.exit(0)
303     return array_index
304 def isNumeric(x):
305     try:
306         float(x)
307         return True
308     except ValueError:
309         return False
310
311 if __name__ == '__main__':
312     main()
```


B Konditionen der durchgeführten Messungen

Tabelle B.1: Experimentelle Bedingungen der durchgeführten Messungen in dieser Arbeit. ϕ Stöchiometrie, p Druck, B1 und B2 Brennstoff, T_i Einlasstemperatur, v_i Kaltgasgeschwindigkeit bei 298 K und 1013 mbar, Φ Gesamtfluss, V Volumen und τ Verweilzeit.

Exp.	Brennstoff		ϕ	p \ mbar	B1 %		O ₂ %	Ar %	T _i \ K	v _i \ cm s ⁻¹	Φ \ slm
Flamme - EI	MEK		1.6	40	11.21		38.68	50.11	333	2.574	4.55
Flamme - PI	MEK		1.6	40	11.25		38.75	50.00	298	2.304	4
Flamme - EI	MPK		1.6	40	9.36		40.64	50.00	333	2.587	4.69
Flamme - PI	MPK		1.6	40	9.25		40.75	50.00	313	2.419	4
Strömungsreak.	MEK		1.0	970	0.77		4.23	95	473	0.1972	0.5
Strömungsreak.	MEK		2.0	970	1.334		3.666	95	473	0.1972	0.5
Strömungsreak.	MPK		2.0	970	1.112		3.888	95	473	0.1972	0.5
	B1	B2			B1 %	B2 %			V \ cm ⁻³	τ \ s	
JSR 30% DME	DME	<i>iso</i> -Oktan	0.5	973	0.875	0.375	24.125	74.625	33.5	2.0	
JSR 70% DME	DME	<i>iso</i> -Oktan	0.5	973	0.375	0.875	14.625	84.125	33.5	2.0	

C Berechnung des Temperaturprofils in vorgemischten Flammen

Für die Bestimmung des gesamten Temperaturprofils ist es ausreichend, einen Punkt experimentell im Abgas zu bestimmen (s. Abb. C.1). Dieser kann z.B. über laserinduzierte Fluoreszenz an OH-Radikalen [59] ermittelt werden. Die temperaturabhängige Gerätefunktion $FKT(T(h))$ (s. Kap. 2.4) ist proportional zur Düsendurchflussrate \dot{N} und kann nach Gl. C.1 bestimmt werden [35].

$$FKT(h(T)) \propto \dot{N} \propto p_i \propto \frac{S_{Ar}}{x_{Ar} \cdot \varphi} = C \cdot \sqrt{\frac{\gamma}{\bar{M} \cdot T}} \cdot \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (C.1)$$

Hierbei beschreibt p_i den Druck in der Zwischen- (erste) oder Ionisationskammer (zweite Pumpstufe), S_{Ar} das integrierte Ionensignal von Argon und x_{Ar} dessen Molenbruch, φ die Anzahl an Elektronen, γ den Isentropenexponent (C_p/C_v) sowie \bar{M} die mittlere molare Masse. Mit der zuvor bestimmten Abgastemperatur (hier bei $h = 20$ mm) kann die gerätespezifische Konstante C , mit der bekannten Gaszusammensetzung an diesem Punkt, berechnet werden.

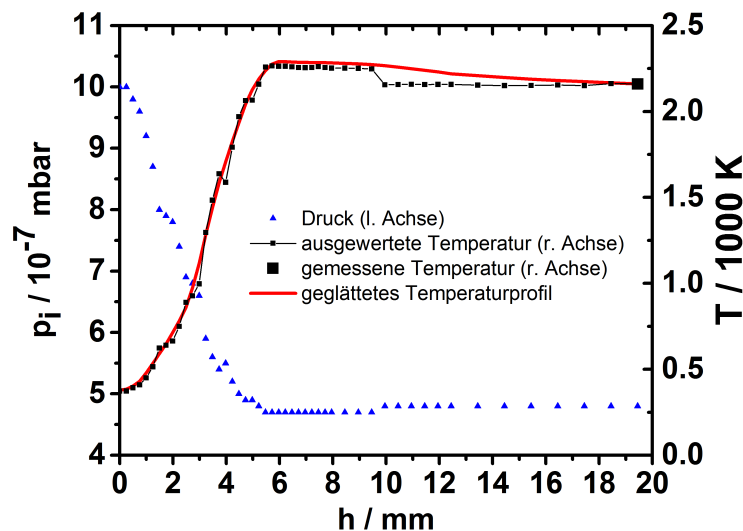


Abbildung C.1: Druck- und Temperaturprofile der vorgemischten 2-Butanonflamme aus Kapitel 3.1.

Das experimentelle Druck- und Temperaturprofil ist in Abb. C.1 dargestellt. Da die Drucksensoren experimentellen Ungenauigkeiten unterliegen und nur eine ausgebende Dezimalstelle haben, können nicht-physikalische Sprünge auftreten. Dies ist besonders im Abgas bei $h \approx 9.5$ mm ersichtlich. Da diese Unstetigkeiten zu Konvergenzproblemen in der Simulation führen, wurde in diesem Fall ein gleitender Durchschnitt (auch gleitender Mittelwert genannt) als Glättungsroutine mit einer Breite von 5 auf die experimentellen Daten angewandt. Exemplarisch ist in Abb. C.2 kein Unterschied zu erkennen und die Abweichungen liegen im Promillebereich.

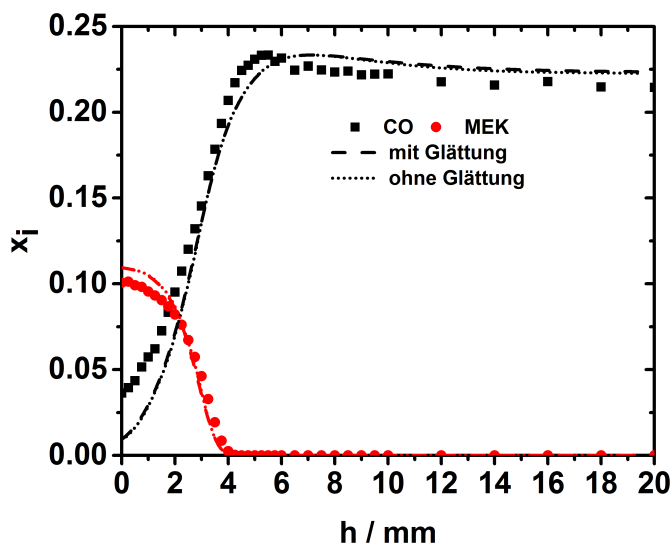


Abbildung C.2: Molenbruchprofil von MEK und CO sowie Simulation mit und ohne geglättetem Temperaturprofil der vorgemischten 2-Butanonflamme aus Kapitel 3.1.

D Publikation I

C. Hemken, U. Burke, K.-Y. Lam, D.F. Davidson, K.A. Heufer und K.
Kohse-Höinghaus

**Towards a better understanding of 2-butanone oxidation: Detailed
species measurements and kinetic modeling**

Combust. Flame, eingereicht 2017

Towards a better understanding of 2-butanone oxidation: Detailed species measurements and kinetic modeling

Christian Hemken^{1*}, Ultan Burke², King-Yiu Lam³, David F. Davidson³, Ronald K. Hanson³, K. Alexander Heufer^{2*}, Katharina Kohse-Höinghaus¹

¹ Department of Chemistry, Bielefeld University, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld, Germany

² Physico-Chemical Fundamentals of Combustion, RWTH Aachen University, Schinkelstraße 8, D-52062 Aachen, Germany

³ Department of Mechanical Engineering, Stanford University, 450 Serra Mall, Stanford, CA 94305-3032, United States of America

Corresponding authors' email addresses:

Christian Hemken: christian.hemken@uni-bielefeld.de

and K. Alexander Heufer: heufer@pcfc.rwth-aachen.de

Color figures in electronic version only

Supplemental Material is available

Abstract

In view of a desired transition from fossil fuels to sustainably produced biofuels that should contribute to a net reduction of CO₂ emissions, promising fuel candidates have been identified including 2-butanone (methyl ethyl ketone, MEK) that is qualified for use in spark-ignition (SI) engines. To support a potential, rapid integration of such biofuels into the existing infrastructure, fundamental studies of their combustion and emission behavior are highly important. In the case of 2-butanone specifically, only very few fundamental combustion experiments have been performed to date, with a notable shortage of detailed speciation data. For predictive model development, accurate and reliable species measurements are needed to describe the oxidation and combustion of 2-butanone and to elucidate the kinetic mechanism.

The present study relies on three different experiments: a laminar flow reactor coupled with molecular-beam mass spectrometry (MBMS, Bielefeld), a rapid compression machine (RCM, Aachen), and a shock tube using advanced laser absorption techniques (Stanford). This combination ensured coverage of a wide regime in temperature, pressure, and mixture composition while providing numerous species profiles. The species measurements were performed at stoichiometric and fuel-rich equivalence ratios at temperatures between about 750–1550 K, and ignition delay times in the RCM were measured for equivalence ratios of 0.5, 1.0, and 2.0 in ‘air’, in order to reflect practical application experimental conditions.

To provide insight into the oxidation mechanism of 2-butanone, the newly measured experimental data was used to develop and validate a detailed chemical kinetic model. To this end, the reactions for the low-temperature regime, especially concerning early fuel consumption, radical formation, and subsequent low-temperature oxidation, were examined in detail, and used to extend and adapt an existing reaction mechanism (Burke *et al.*, *Combust. Flame* 168, 2016) to more accurately predict the new low-temperature conditions studied. The resulting model that incorporates the latest theoretical kinetic calculations available in the literature was compared to the measurements presented here as well as validated using literature data. To the authors' knowledge, the present model represents the most robustly validated mechanism available for the prediction of 2-butanone combustion targets to date.

Keywords: Biofuel combustion, low-temperature oxidation, 2-butanone, molecular-beam mass spectrometry, rapid compression machine, shock tube, modeling

1. Introduction

One aspect that is thought to contribute to an increasing sustainability of the global energy consumption is a transition in the transportation system from the combustion of fossil fuels to that of second-generation biofuels, eventually reducing net carbon emissions. The combustion of some commonly discussed biofuel classes including alcohols, esters, and cyclic ethers has been investigated in detail [1–4] with the conclusion that typically, soot and unburnt hydrocarbon emissions may be reduced, while the formation of oxygenated compounds, including harmful or toxic components, is often increased [3,5–7]. The production of advanced biofuels focuses on the catalytic conversion of cellulosic biomass to reduce competition with food production [1,8,9]. In an interdisciplinary approach, 2-butanone (methyl ethyl ketone, MEK) has recently been identified, among numerous lead structures and investigations on appropriate pathways for their production, as a potential next-generation biofuel for spark-ignition (SI) engines [1,10]. Among its advantageous properties is its impressive knock resistance (RON=117) [10]. Methyl ketones can be produced from biomass and specifically, glucose can be microbologically fermented by the bacteria *klebsiella oxytoca* to 2,3-butanediol and subsequently catalytically converted with a yield of up to 90% to 2-butanone [11].

In addition to its use as a neat fuel [10] or fuel additive, 2-butanone, similar to other ketones, also serves as a tracer molecule in laser diagnostic measurements in engines [12]. For all combustion applications, it is desirable to understand its combustion kinetics, including possible effects that 2-butanone could have on the combustion characteristics of the main fuel when used as an additive or fuel tracer. To this end, comprehensive fundamental reaction models must be developed that can be reduced with the dual purpose to predict the fuel's behavior under usual operation conditions and to validate those models against experimental data. Regarding modern engine development, it is no longer sufficient for a reaction model to describe the usual high-temperature combustion reactions appropriately, but increasing interest is devoted to

low-temperature oxidation, with demands that a realistic model should represent the entire low- to high-temperature regime continuously.

Predictive models should be capable of assessing the emission potential of a fuel or fuel blend. Competitive performance of 2-butanone in an SI engine when compared to a RON95 fuel blend, ethanol, and 2-methylfuran was demonstrated in a recent publication by Hoppe *et al.* [10], outlining 2-butanone's low emission of soot, unburnt hydrocarbons, and NO_x. Overall, there are only a few studies regarding the oxidation chemistry of 2-butanone. A first species measurement and quantification coupled to kinetic modeling was presented by Decottignies *et al.* [13] who studied a methane/air flame doped with 2-butanone by gas chromatography. A reduction of NO_x production upon 2-butanone addition to a methane/air flame was reported by Lamoureux *et al.* [14]. Ignition delay times in shock tubes and laminar burning velocities with a detailed high-temperature chemical kinetic model were provided by Serinyel *et al.* [15]. These ignition delay times were recorded at atmospheric pressure with fuel concentrations of 1.0 – 2.0 %, equivalence ratios of 0.5 – 2.0, and temperatures of 1250 – 1850 K. Badra *et al.* [16] enhanced the previously developed model with new ignition delay times in the temperature range of 1100 – 1400 K at elevated pressures of 3 and 6.5 atm. Their study includes rate coefficients for the reaction of 2-butanone with $\dot{O}H$. This reaction has also been studied theoretically by Zhou *et al.* [17] who considered individual abstraction site selectivities. \dot{H} -abstraction reaction rate coefficients by $\dot{H}O_2$ were calculated by Mendes *et al.* [18]. Also, species time-histories for the high-temperature pyrolysis of 2-butanone were analyzed and reported by Lam *et al.* [19].

While these investigations primarily represent high-temperature kinetics, there is one study by Sebbar *et al.* [20] with calculations of the thermochemistry and kinetics of the reactions of 3-butanoyl with O₂, representing an isolated part of the low-temperature oxidation kinetics. Burke *et al.* [21] presented a first detailed kinetic model including low-temperature reactions of 2-butanone; it is based upon measurements in a rapid compression machine (RCM) and in a shock tube for stoichiometric mixtures at elevated pressures of 20 and 40 bar, covering a temperature range of 850 – 1280 K. This recent kinetic model also incorporates thermodynamic calculations for 2-butanone's oxidation species and results of laminar burning velocity measurements. A recent publication by Thion *et al.* [22] studied 2-butanone oxidation at pressures of 1 and 10 atm in a jet-stirred reactor (JSR) and presented a model with newly calculated

reaction rate coefficients. In a previous study [23], some of the authors reported quantitative experiments in a laminar premixed low-pressure fuel-rich flame using electron ionization (EI) as well as photoionization (PI) molecular-beam mass spectrometry (MBMS). This data was compared to kinetic simulations with the model by Burke *et al.* [21], leading to some modifications of fuel radical reactions, and the conclusion that further work was required to better understand the kinetics of 2-butanone combustion. Since this flame study did not address the low-temperature regime, further model improvement and validation will need a respective extension of quantitative species measurements.

The present work addresses this need by reporting species measurements in a flow reactor at atmospheric pressure and temperatures of 750 K – 1173 K with two equivalence ratios, as well as $\dot{O}H$ time-history measurements in a shock tube at stoichiometric conditions and various temperatures between 1303 K and 1509 K. Additionally, new ignition delay time measurements at 40 bar for three different stoichiometries were performed in an RCM. This body of experimental data is used here to provide insight into the kinetic mechanism of 2-butanone combustion. To this end, a new detailed chemical kinetic model is developed, based on existing experimental results and the newly acquired data presented here. This new model benefits from recently available elementary rate coefficient calculations and previous efforts surrounding the development of an accurate chemical kinetic model for 2-butanone combustion. The present model is also validated against the available experimental data in the literature in order to provide the most accurate and robustly validated model to date for 2-butanone combustion.

2. Experimental Work

2.1 Rapid compression machine

The rapid compression machine used in this study has been described previously in detail by [21] and [24]. This facility consists of a single horizontal piston set-up that is pneumatically driven and is brought to a steady stop using a hydraulic stopping section. The in-cylinder pressure is monitored using a coated PCB113B24 pressure transducer. The pressure is then used as the diagnostic for the determination of the ignition delay time, see Figure S1 in the Supplemental Material. An externally mounted heating system ensures a homogeneous reactor temperature, and the interchange of end walls allows for the variation of the compression ratio. The RCM can operate up to 1000 bar peak pressure for reactive experiments.

The compressed temperature conditions are calculated using the initial temperature and pressure conditions and the measured compressed pressure using the isentropic compression/expansion relationship as designed in the GasEq software [25].

Each experiment is measured in, at minimum, duplicate, and every condition has a non-reactive mixture measured, for which the oxygen is replaced with the similarly diatomic nitrogen. The non-reactive experiment is measured to characterize the facility effects that are needed to accurately model the experiments. Notably the pre- and post-pressure histories of the reactive experiments are mirrored by the non-reactive pressure history. The non-reactive pressure history is then converted into an effective volume profile in order to incorporate this into the simulation of the experiment as has been described in numerous previous publications [21,26–29].

2-Butanone was supplied by Sigma-Aldrich ($\geq 99.0\%$), oxygen ($\geq 99.995\%$), argon ($\geq 99.996\%$), and nitrogen ($\geq 99.95\%$) by Westfalen AG and Praxair, respectively. Mixtures were premixed in two 1 L stainless steel externally heated mixing vessels. Previous investigations have shown that for mixing times greater than 15 min, no effect on the ignition delay times can be measured. In this study, the mixtures were allowed to mix for at least 30 min in order to ensure homogeneous mixing via gaseous diffusion.

2.2 Flow reactor

Species measurements during the oxidation of 2-butanone were performed in a laminar atmospheric flow reactor coupled to an electron ionization molecular-beam

mass spectrometer at Bielefeld University (see Fig. S2). Two different equivalence ratios have been used: stoichiometric ($\Phi = 1.0$) and fuel-rich ($\Phi = 2.0$) with high argon dilutions of 95% and a constant total flow of 0.5 slm (input gas velocity $v=0.3 \text{ ms}^{-1}$ at 970 mbar and 473 K), resulting in a temperature-dependent residence time of 1.7 – 2.5 s. The set-up, previously described in [30], is continuously adapted to the experiment in question and will be presented in its current status here. The reactor consists of a fused silica tube with a total length of 1.40 m and an inner diameter of 8 mm. The tube can be electrically heated with 8 independently regulated zones along a length of 1.30 m; it can attain temperatures of up to 1200 K, controlled by 8 Ni-Cr/Ni thermocouples at the outside of the reactor. These thermocouples exhibit an uncertainty of less than 0.4%, but due to small inhomogeneities (see Section 4), the overall temperature uncertainty is approximately $\pm 15 \text{ K}$. Gases were metered by calibrated mass flow controllers (MKS Instruments) and preheated to 473 K. As can be seen in Fig. S1, the gas stream entering the flow tube was divided, using an argon-oxygen mixture at one inlet and an argon-fuel mixture at the second one to safely evaporate the fuel. The delivery of 2-butanone relied on a dialysis pump (Protea PM-1000) providing flow rates in the $\mu\text{l}/\text{min}$ range and low uncertainties of 1% of the flow rate. 2-Butanone was supplied by Fisher Scientific ($\geq 99\%$), O_2 ($\geq 99.5\%$) and Ar ($\geq 99.996\%$) were obtained from Linde AG. The gas flows through both inlets were combined after a few centimeters in a y-connector to ensure a homogeneous gas mixture.

The exhaust gas was extracted by a quartz nozzle with an orifice diameter of $50 \mu\text{m}$ to the first pumping stage, pumped by a turbo-molecular pump down to 10^{-4} mbar. The formed molecular beam was then further expanded via a copper skimmer to the ionization chamber at a pressure of $<10^{-6}$ mbar. The molecules were ionized by an electron beam with an energy of 17 eV and accelerated into the time-of-flight spectrometer with a mass resolution of $m/\Delta m \sim 2200$ that permits discrimination between oxygenated and non-oxygenated species of the same nominal mass. Owing to the broad Gaussian distribution of the electron energy of about 1 eV (FWHM), it is possible to detect all species in one mass spectrum, a fact that permits quantification of species to Ar as a reference species.

The quantification of the species is mainly adopted from [31] and will be only briefly discussed here. The ratio of the integrated ion signal S of a species i to a reference

signal S_R is proportional to the ratio of their mole fractions x with an energy-dependent calibration factor:

$$\frac{S_i}{S_R} = \frac{x_i}{x_R} \cdot k_{i/R}(E) \quad (\text{Eq. 1})$$

The calibration factor contains numerous experimental constants as described in detail in [31]. Calibration factors for major species (O_2 , fuel, H_2O , CO , and CO_2), referenced to argon, were determined from an internal calibration method based on the C, H, and O element balances at non-reactive and high-temperature equilibrium conditions. Intermediate species were directly calibrated by cold gas mixtures with defined mole fraction ("direct") or by simulating the signal ("convolution", see Ref. [31]). With the experimental errors given above, uncertainties for major species mole fractions are within 15% and those for intermediate species within a factor of 2-4, depending on the used calibration method and the available literature data.

2.3 Shock tube

Experiments were performed in a stainless-steel, high-purity low-pressure shock tube at Stanford. The shock tube is comprised of a 3.7 m driver section and a 10 m driven section with an inner diameter of 15.24 cm. Reflected shock conditions were determined from the incident shock speed using the normal shock relations. The incident shock speeds were measured using a series of piezoelectric pressure transducers over the last 1.5 m of the shock tube and linearly extrapolated to the end wall. Using this method, initial reflected shock temperatures and pressures were known with an uncertainty of approximately $\pm 0.7\%$ and $\pm 1\%$, respectively, mainly due to the uncertainty in the measured shock velocity ($\pm 0.2\%$). $\dot{O}H$ laser diagnostic, along with a Kistler piezoelectric pressure transducer for pressure measurements, was located at a test section 2 cm from the driven section end wall.

Between experiments, the shock tube and mixing assembly were routinely turbo-molecular pumped down to $\sim 10^{-8}$ bar. Test mixtures were prepared manometrically in a 40 L stainless steel tank heated uniformly to 323 K and mixed with a magnetically driven stirring vane for at least 2 hours prior to the experiments. Research grade (99.999%) gases (Praxair) and ReagentPlus[®] grade ($\geq 99\%$) 2-butanone (Sigma-

Aldrich), which was further treated using a freeze-pump thaw procedure, were used in mixture preparation.

The $\dot{\text{O}}\text{H}$ radical concentration was measured using the frequency-doubled output of a narrow-linewidth ring dye laser near 306.69 nm [33]. The laser wavelength was tuned to the peak of the well-characterized $\text{R}_1(5)$ absorption line in the $\dot{\text{O}}\text{H}$ A–X (0,0) band. Visible light near 613.4 nm was generated by pumping Rhodamine 6G dye in a Spectra Physics 380A laser cavity with the 5 W, cw output of a Coherent Verdi laser at 532 nm. The visible light was then intracavity frequency-doubled using a temperature-tuned AD*A nonlinear crystal to generate ~ 1 mW of light near 306.69 nm. Using a common-mode-rejection detection scheme, a minimum absorbance of 0.1% can be detected, which results for the current experiments in a minimum detection sensitivity of ~ 0.2 ppm at 1400 K and 1.5 atm. When the laser was tuned away from the narrow $\dot{\text{O}}\text{H}$ absorption line by ~ 4 cm^{-1} , interference absorption was found. To account for the interference absorption, an $\dot{\text{O}}\text{H}$ off-line measurement was required for each $\dot{\text{O}}\text{H}$ on-line measurement. Under the assumption that the interfering species has wavelength-independent absorption near 306.69 nm, the interference absorbance of the off-line measurement can be directly subtracted from the total absorbance of the $\dot{\text{O}}\text{H}$ online measurement. The $\dot{\text{O}}\text{H}$ species concentration can then be calculated from Beer's law:

$$-\ln(I/I_0)_{\text{corrected}} = -\ln(I/I_0)_{\text{online}} + \ln(I/I_0)_{\text{offline}} = k_{\text{OH}}X_{\text{OH}}PL, \quad (\text{Eq. 2})$$

where I and I_0 are the transmitted and incident laser intensities, k_{OH} is the $\dot{\text{O}}\text{H}$ absorption coefficient, X_{OH} is the $\dot{\text{O}}\text{H}$ mole fraction, P is the total pressure, and L is the path length (15.24 cm).

Because of the exothermic nature of the oxidation reaction, there is a temperature rise in the reacting test gas mixture during the experiment. This change in temperature can decrease the absorption coefficient of $\dot{\text{O}}\text{H}$ species, and hence perturb the conversion of measured absorbance to mole fraction (especially the $\dot{\text{O}}\text{H}$ post-ignition plateau level). Accounting for this effect rather than assuming a constant coefficient evaluated at the initial temperature provides more accurate $\dot{\text{O}}\text{H}$ species mole fraction time-histories. To determine these approximate time-varying absorption coefficients, the temperature and pressure profiles were calculated using the mechanism developed in this work under constant enthalpy and pressure constraint. The $\dot{\text{O}}\text{H}$ species mole fraction time-histories were then inferred from the measured absorption data using

known values of the absorption coefficients evaluated at the simulated temperature and pressure.

3. Kinetic modeling

The kinetic model presented in the current work is named PCFCbutanone_ver3 (v3), but will be called New Model here. This model represents a significant improvement over the existing understanding of 2-butanone's oxidation and pyrolysis reactions and previous 2-butanone mechanisms. It expands the existing knowledge of 2-butanone kinetics and builds upon previous work in Refs. [21,23]. This is achieved using the kinetic conclusions and improvements derived from the currently presented species measurements as well as from the recently published experimental and theoretical results in Refs. [21] and [22]. Of particular interest here is the low-temperature oxidation kinetics of 2-butanone, for which our present flow reactor measurements have identified the presence of cyclic ether species; these are postulated to be formed through the general low-temperature reaction kinetics we have proposed. The newly included kinetics extends the base mechanism that incorporates the most recent version of the NUIG mechanism from Li *et al.* [34]. With the aid of the new flow reactor measurements and the kinetic calculations recently available in the literature, deficiencies were identified in the methyl ketene decomposition sub-mechanism. With this knowledge, improvements could be made to this important intermediate's reaction kinetics based on agreement with the new experimental data. The new 2-butanone model was then validated and optimized using all available experimental data reported here and in the literature.

The base mechanism used is a hierarchical C₀–C₄ base mechanism that is the result of a number of publications focused on different sub-mechanisms. The H₂/CO sub-mechanism is from the work of Kéromnès *et al.* [28]. The original C₁–C₄ mechanism was first developed by Metcalfe *et al.* [35]. Subsequent updates to the oxygenated species within this mechanism were published in Refs. [27,29,36,37]. In addition, updates to the propene and isobutene sub-mechanisms were carried out in Refs. [26,38,39].

The thermodynamic parameters have been previously calculated for 2-butanone and its related oxidation species by Burke *et al.* [21] and are directly used here. The low-

temperature reactions as proposed by Curran *et al.* [40] and applied for the case of 2-butanone by Burke *et al.* [21] are also used as a basis for the development of the current New Model.

Generally, the reaction classes as proposed originally by Curran *et al.* [40] can be split into high- and low-temperature reactions. The high-temperature reactions comprise the unimolecular decomposition of the fuel, the $\dot{\text{H}}$ -atom abstraction reactions from the fuel, and fuel radical decomposition reactions. The New Model has updated the unimolecular decomposition reactions of 2-butanone to the calculations of Thion *et al.* [22]. The previous source of these rate coefficients in Version1 and Version2 (as referred to in Ref. [23]) was from Serinyel *et al.* [15]. Likewise, the fuel radical decomposition reactions have also been updated in the New Model to reflect the recent calculations of Thion *et al.* [22]. Updates to the $\dot{\text{H}}$ -abstraction reactions are summarized in Table S1.

Concerning H-abstraction from the fuel, the primary changes that should be noted are factor of 3 increases to the A-factors of the $\dot{\text{H}}$ -abstraction reactions by the hydroperoxyl radical. This change was incorporated in order to provide improved agreement with the low-temperature ignition delay times. The factor of 3 increase is 50% larger than the estimated uncertainty in the calculation of the rate coefficients of the site-specific 2-butanone reaction with $\text{HO}\dot{\text{O}}_2$ by Mendes *et al.* [18]. However, given the remaining uncertainties of the rate parameters for 2-butanone, this change may be mitigated or corrected in future theoretical and/or experimental work.

Thion *et al.* [22] recently calculated a significant number of elementary reactions pertaining to the combustion mechanism of 2-butanone and methyl ketene. Their calculations included the unimolecular decomposition reactions, $\dot{\text{H}}$ -atom abstraction reactions by $\dot{\text{H}}$ and $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, the unimolecular decomposition reactions of the three butanoyl radicals, a number of low-temperature oxidation reactions for 2-butanone, and a number of $\dot{\text{H}}$ -atom abstraction and free radical addition reactions consuming the key intermediate, methyl ketene. Many of these calculations by Thion *et al.* [22], summarized in Table S2, have been adopted here to extend and improve the current model. Further reactions of relevance to the methyl ketene sub-mechanism, outside of those calculated by Thion *et al.* [22], were included based on analogy to the propene model of Burke *et al.* [26,38]. These concern, for example, the abstractions from the vinylic site in methyl ketene. Furthermore, chemically activated pathways calculated

by Thion *et al.* [22] were added that were not included in versions v1 (see Ref. [21]) and v2 (see Ref. [23]) of the model.

Regarding lower-temperature chemistry, further reactions had to be considered in the model development. The O₂-addition to the butanoyl radicals rate coefficients were assigned considering the available direct calculations from Thion *et al.* [22] and the estimations from the work of Burke *et al.* [21] which is based on the calculations of Miyoshi [41] for alkanes. The typical low-temperature oxidation reaction classes, as outlined originally by Curran *et al.* [40], are included in the current model. The assignment for the rate coefficients pertaining to these reactions were again based on either the direct theoretical calculations of Thion *et al.* [22] where available, or the estimated coefficients from the work of Burke *et al.* [21], which were determined using the updated rate rules of Bugler *et al.* [42] and the theoretical calculations of Sebbar *et al.* [20]. Ultimately, the rate coefficients for these reactions were assigned based on the perceived optimal agreement with the available experimental validation targets. With this in mind, further theoretical work is encouraged in order to improve the accuracy of the elementary rate coefficients.

Of particular interest, as found as part of this work, is the fate of the 1- and 4-butanoylperoxy radicals which were not fully considered in the work of Thion *et al.* [22]. Because of this partial consideration, some difficulty was encountered regarding the calculated pressure-dependent rate coefficients whose pressure dependence was determined without considering all possible consumption reactions for a given unimolecular well. Therefore, when combined with the generally used high-pressure-limiting rate coefficient assignment from estimates, the branching ratios for the consumption of a given unimolecular species can be artificially altered. To utilize the information contained in the calculations by Thion *et al.* [22], the high-pressure-limiting rate coefficients for the considered elementary reactions have therefore been adopted.

Although remaining uncertainties have been pointed out and additional theoretical and experimental work is highly encouraged, we wish to summarize that the New Model encompasses the current best understanding of the 2-butanone reaction kinetics, and it is optimized to predict the widest range of experimental validation targets of any model available to date.

4. Simulation approach for the flow reactor

Simulations of the flow reactor in Bielefeld have been performed using LOGEsoft [43] with an approach similar to that of Herrmann *et al.* [44]. Measured temperature profiles of a pure argon flow were simulated with a multi-zone approach by dividing the reactor into three parts (see Fig. S3a): a pre-heating zone (Part I) of 0.12 m length, a 1.10 m long reaction zone kept at the set temperature (Part II), and a cooling zone of 0.08 m (Part III). To represent the experimental conditions reliably, a noted temperature overshoot by 36 ± 1 K in Part I, an effect caused by the eight independently regulated heating elements and a less efficient insulation at the outer edge of the reactor, was considered in the simulation. Figure S3a shows the overheating to be well described by this approach; smaller temperature oscillations in Part II were ignored. Temperature uncertainties are within 2% and their influence on the simulation results was negligible. For all three parts, a heat transfer coefficient of $10 \text{ J}/(\text{sKm}^2)$ was assigned by simulations of pure argon (see Fig. S3a).

In Fig. S3b, the simulation of a reactive mixture diluted with 95% argon is compared to the non-reactive experiment. The heat release of the reaction, dominated by the CO oxidation, leads to a temperature increase of ~30% in the simulation for a reactor temperature of 1073 K, while for 973 K, an increase by only 4% is predicted which is within the uncertainties and oscillations of the non-reactive temperature profiles. In general, a temperature increase should occur in the experiment because only a limited amount of heat can be dissipated through the reactor's fused silica wall. Measuring this heat transfer is difficult and would cause new experimental uncertainties. However, as demonstrated further below (Section 5.2), the influence of the heat release at high temperatures will only affect the stable products. Intermediate species are already formed and consumed at these temperatures.

5. Results and discussion

The following analysis will provide information on the oxidation and decomposition of 2-butanone in the low- to intermediate-temperature regime from measurements in the flow reactor and RCM, and for high-temperature kinetics from the shock tube experiments. With this information, we will highlight the improvements of our New Model over the recent one by Thion *et al.* [22] that is to the best of our knowledge the

only previous kinetic mechanism that considers low-temperature pathways for 2-butanone.

5.1 Rapid compression machine, ignition delay times

Ignition delay times were measured using the RCM facility described above. These measurements were taken to supplement existing literature data [21] by including equivalence ratios of $\phi = 0.5$ and 2.0 at a compressed pressure of 40 bar. All data shown in Fig. 1 are from fuel-in-air experiments.

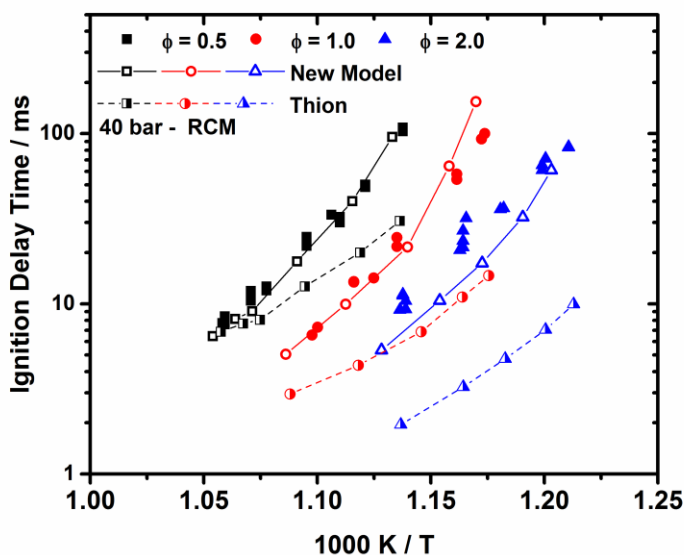


Figure 1: Ignition delay times measured by the RCM. Symbols are experiments, lines represent simulations including RCM facility effects.

The New Model represents the experimental results well, with a tendency to under-predict the $\phi = 2.0$ data. In contrast, the model of Thion *et al.* [22] substantially under-predicts the measured ignition delay times for almost all conditions. One important cause for this deviation seems to be the incomplete treatment of O_2 -addition pathways at the 1- and 4-butanoyl sites in the mechanism of Ref. [22]. Similarly, reactions of these radicals with methyl peroxy radicals forming RO species and methoxy, found to be of importance in the current study, have not been included in [22]. To further illustrate the performance of the oxidation mechanism at the newly investigated conditions, reaction flux analyses were performed at 20% fuel consumption in the

simulation. Two conditions at $\phi = 0.5$ and 2.0 were chosen to perform these analyses at compressed temperatures of 901 K and 847 K , respectively, to illuminate specific experimentally measured conditions while retaining relatively similar temperature conditions for comparison. The results of these analyses are presented in Fig. 2 and S4. To facilitate a comparison with predictions of the model by Thion *et al.* [22], a flux analysis for the $\phi = 0.5$ condition is provided in Fig. S5.

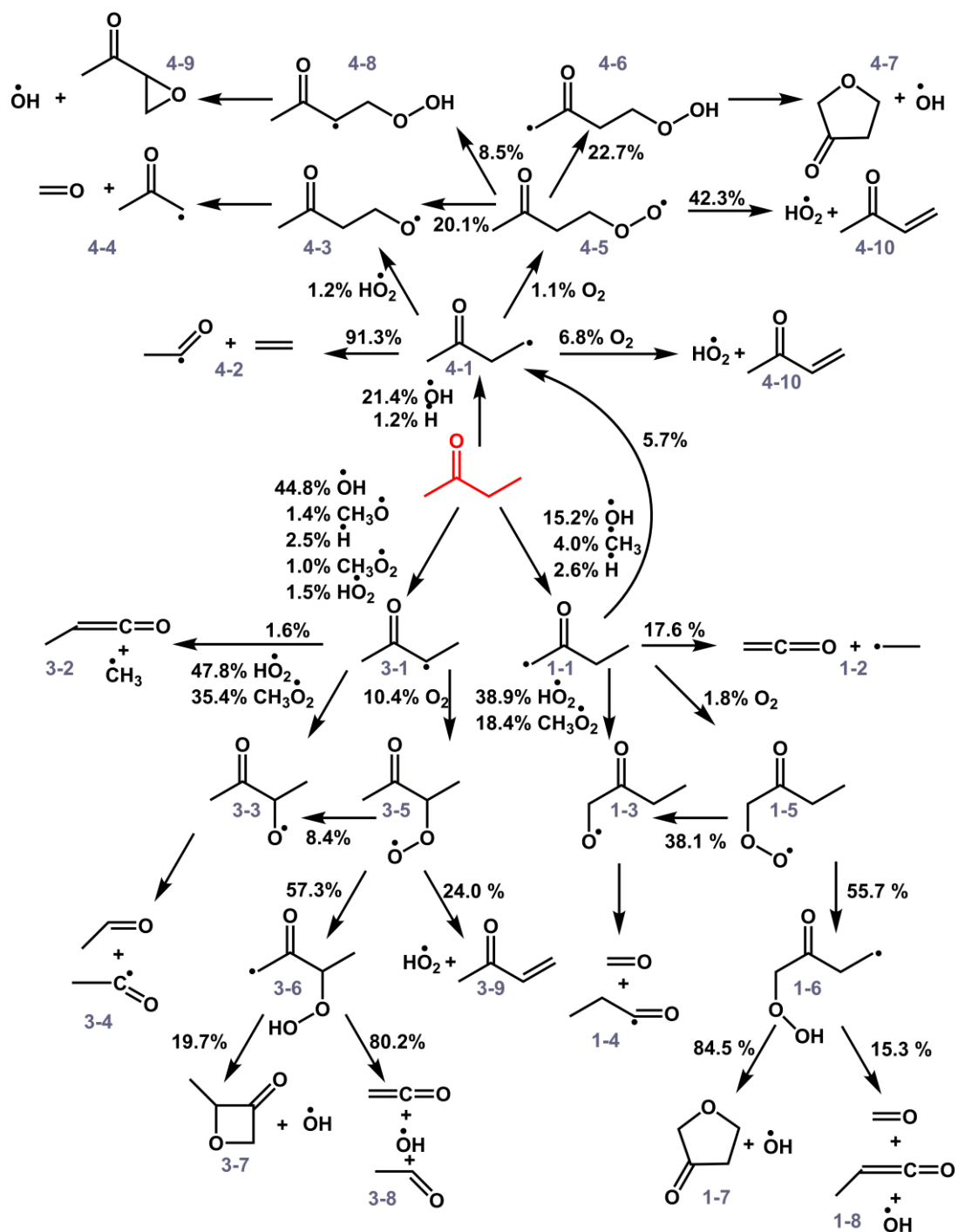


Figure 2: Reaction flux analysis for $\phi = 0.5$ at 20% fuel consumption, representing a temperature of $T = 901$ K in the RCM; labels are provided to facilitate following the sequential reactions from the three fuel radicals. Specifically, the first number (1-, 3-, 4-) denotes reactions from the respective fuel radical, and the second number identifies the radical itself (-1), the first β -scission products (-2), reactions with HO_2 or $\text{CH}_3\dot{\text{O}}_2$ and O_2 , (-3, -5), isomerization reactions (-6, -8) and cyclic ether formation (-7, -9) as well as major pathways following from these reactions.

Figure 2 shows that 2-butanone is primarily consumed *via* H-abstraction by hydroxyl radicals and chiefly forms the 3-butanoyl (3-1; see labels in Fig. 2) radical. This is to be expected at these conditions, given the bond dissociation energies and the fact that enthalpy is driving the reaction rate at this temperature. Notably, the consumption of the 3-butanoyl (3-1) radical does not proceed through β -scission. Both, the 3- and 1-butanoyl (3-1, 1-1) radicals are mainly consumed by reaction with hydroperoxyl and methyl peroxy radicals forming the relevant alkoxy (1-3, 3-3) species. The prevalence of this reaction class compared to relatively well-known alkane species seems to be chiefly due to increased stability of the 1- and 3-oxybutanone (1-3, 3-3) species compared to the alkoxy species encountered when modeling alkane oxidation. Combined with the increased energy barrier to the β -scission pathways of the 1- and 3-butanoyl (1-1, 3-1) radicals *versus* the analogous alkyl radicals, this prevalence means that the consumption of these ketonoyl radicals follows a quite different oxidation pathway when compared to the relatively well-known alkane systems. As has been highlighted previously by Burke *et al.* [21], the O₂-addition pathways of the 1- and 3-butanoyl (1-1, 3-1) radicals have decreased well depths when compared to alkane systems, driving the chemical equilibrium into the direction of the reactants, ultimately resulting in lower amounts of the fuel radicals being consumed by O₂-addition compared to alkanes.

In contrast to the 1- and 3-butanoyl (1-1, 3-1) radicals, the 4-butanoyl (4-1) radical is primarily consumed through β -scission. This behavior is due to the stability of the products (ethylene and acetyl radical, 4-2), meaning that the enthalpy of reaction is decreased when compared to analogous systems, and therefore β -scission is favored even at low temperature.

Following the primary consumption pathways, 1- and 3-oxybutanone (1-3, 3-3) are consumed through β -scission to form formaldehyde and propanoyl radical (1-4) as well as acetaldehyde and acetyl radical (3-4), respectively. The 4-butanoyl (4-1) radical is mainly consumed to produce ethylene and acetyl radical (4-2) as mentioned above. The acyl radicals formed all tend to decompose to yield carbon monoxide and an alkyl radical, leading to a rapid buildup of methyl and ethyl radicals. Form- and acetaldehyde are mainly consumed through H-abstraction at the respective aldehydic site, thereby forming more acyl radicals. Finally, the formation of ethylene (4-2) directly from the β -

scission of the 4-butanoyl (4-1) radical makes it one of the major intermediates detectable, which is supported by the flow reactor experiments as will be shown later.

Minor amounts of the butanoyl radicals are consumed through O₂-addition forming the relevant alkylperoxy radicals. In the case of the 3-butanoylperoxy radical (3-5), methyl vinyl ketone (3-9) can be formed through H \dot{O}_2 -elimination. This pathway is notable as it first affects the rate of consumption of the 3-butanoylperoxy (3-5) species, which in turn affects the equilibrium of the CH₃CHCOCH₃+O₂⇌RO₂ reaction (3-1→3-5).

Therefore, the amount of 3-butanoyl (3-1) radical consumed through reaction with hydroperoxyl and methyl peroxy radicals is reduced. At the low-temperature conditions of the RCM ignition delay times, the competition between these two reaction pathways strongly affects the predictions. The H \dot{O}_2 -elimination pathway is inhibiting and the reaction between 3-butanoyl and hydroperoxyl and methyl peroxy radicals is promoting towards ignition delay times.

A flux analysis for $\phi = 2.0$ has also been performed and is shown Fig. S4. In general, no major mechanistic differences are observed between the two different equivalence ratios. There is an increased amount of H-abstraction from 2-butanone by radicals such as methyl, hydrogen, and methoxy, as well as an increased production of oxybutanone radicals through reaction of the butanoyl radicals and butanoyl peroxy radicals. These differences are to be expected as these species are produced from the fuel, which has an increased concentration relative to molecular oxygen in the $\phi = 2.0$ mixture.

5.2 Flow reactor measurements

In both flow reactor experiments (at $\phi = 1.0$ and 2.0), 20 stable species were identified and quantified in the range of 800 – 1100 K. For the first time, higher-oxygenated species have been detected, emphasizing the role of the low-temperature kinetics for 2-butanone oxidation. The following sections provide detailed information on the formation and consumption of these species for the fuel-rich case.

5.2.1 Major species

The usual major species for an oxidation or combustion process (Ar, CO, CO₂, O₂, H₂, H₂O, and the fuel 2-butanone) are presented for the fuel-rich case in Fig. 3 with model predictions of the New Model and that of Thion *et al.* [22]. An overall good agreement is achieved, and differences between the two models are only minor for these species.

Oxygen is predicted within the experimental uncertainties, while the trends for H₂ and H₂O are similar, but they are over-predicted by about 30% at maximum. The prediction of the fuel consumption is shifted by ~20 K to higher temperatures, considering the typical uncertainty of ± 15 K; it is comparable to the offsets in CO, CO₂, and H₂O. Since the CO and CO₂ profiles exhibit some fluctuations at the higher temperatures, and since H₂O and H₂ are calculated with the balances of these species, the calibration of these species could be affected. Experimental data for stoichiometric conditions are presented in Fig. S6 in the Supplemental Material; effects and overall behavior are similar and are further discussed there.

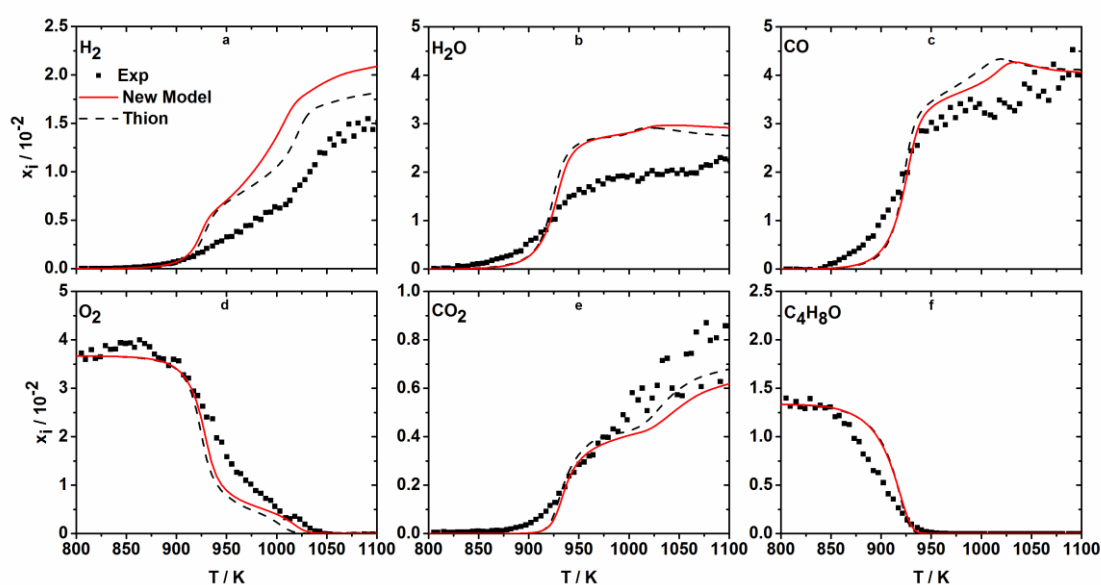


Figure 3: Major species profiles for a fuel-rich ($\Phi = 2$) oxidation of 2-butanone in the flow reactor. Black squares: experiment, solid line: New Model, dashed line: model by Thion *et al.* [22].

5.2.2 Reaction flux analysis

A detailed reaction flux analysis was performed and evaluated at 895 K, representing 20% of the fuel consumption, and the results for the fuel-rich case are shown in Fig. 4. A similar analysis for the stoichiometric conditions is presented in Fig. S7. Only relevant pathways with contributions above about 1% are included. As in Fig. 2, net fluxes are indicated, showing also the associated radical partner if deemed helpful, and pathways and/or product species are numbered as before. 2-Butanone is mainly consumed by H-atom abstraction by $\dot{\text{O}}\text{H}$ and $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ forming the three fuel radicals, namely 1-butanoyl

(1-1), 3-butanoyl (3-1), and 4-butanoyl (4-1). With 44%, the secondary radical (3-1) is favored over the other two. Comparing this result to the flux analysis for the RCM conditions in Fig. 2, it can be seen that at similar temperatures, but differing pressures and reactant concentrations, the ranking between 1-butanoyl (1-1) and 4-butanoyl (4-1) is switched.

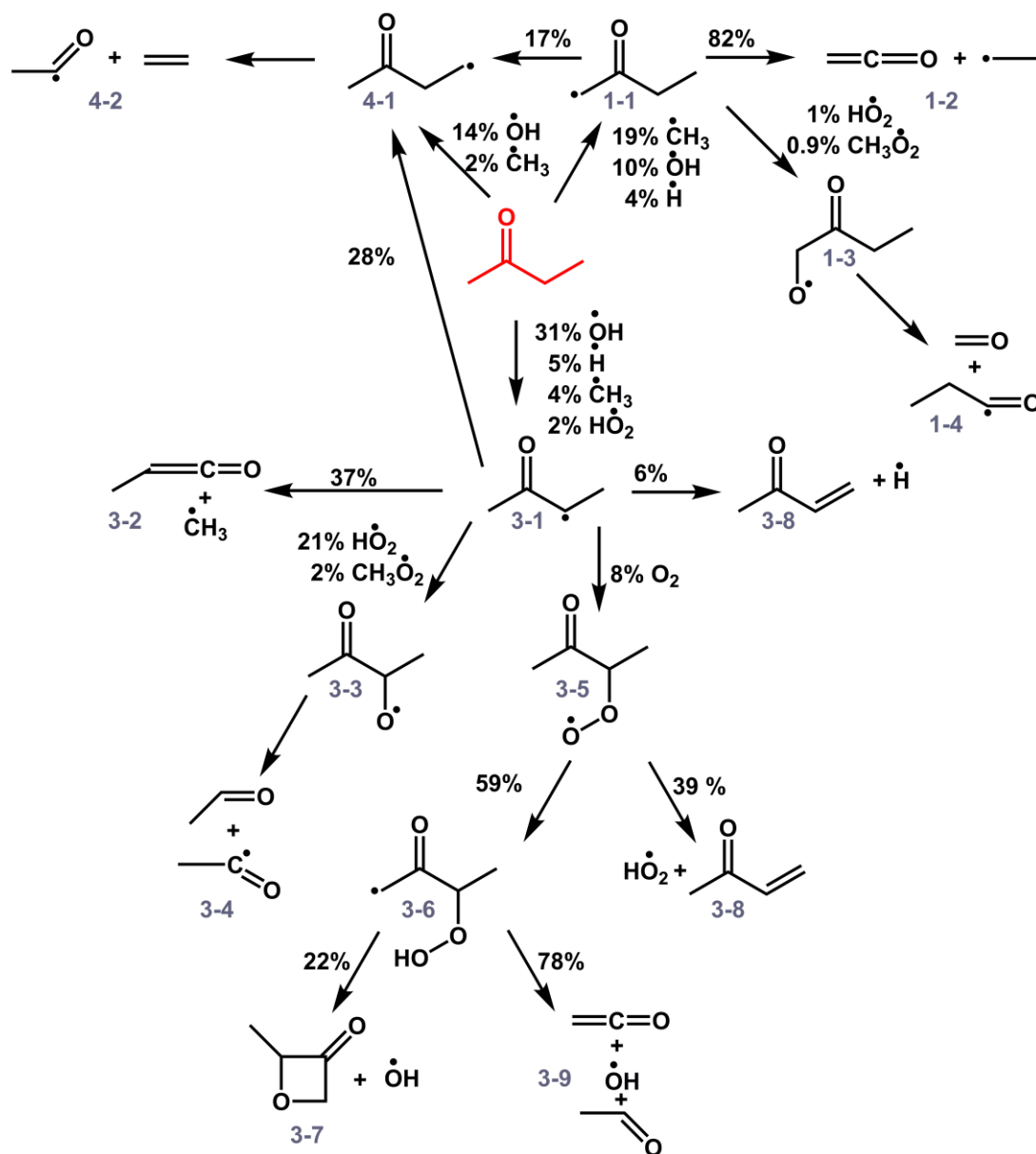


Figure 4: Reaction flux analysis for the fuel-rich flow reactor conditions at 895 K, representing 20% fuel consumption. Net consumptions are shown as percentages next to the arrows and pathways/product species are numbered as in Fig. 2.

While 17% of 1-butanoyl (1-1) isomerizes directly into the 4-butanoyl (4-1) radical, most of this radical is consumed by unimolecular β -scission forming ketene and ethyl (1-2). Only a very minor amount is consumed by $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ addition and O-O bond scission forming the related $\text{R}\dot{\text{O}}$ alkoxy radical species (1-3) at these conditions. A similar reaction behavior can be observed for the consumption of 4-butanoyl (4-1), because this radical is completely consumed by β -scission forming the relatively reactive acetyl radical and ethylene (4-2). The rate coefficient for abstraction by $\dot{\text{O}}\text{H}$ from the 3-site of 2-butanone is larger than that for abstraction from the 1-site and leads to less $\dot{\text{O}}\text{H}$ abstraction from the 1-site. This behavior coupled with the extremely high concentration of methyl radicals formed during the consumption of 2-butanone, leads to more 1-butanoyl (1-1) radical being formed through abstraction by methyl rather than by hydroxyl radical.

In contrast to the terminal radicals, 3-butanoyl (3-1) can react in non-negligible amounts with O_2 and $\text{H}\dot{\text{O}}_2$. By $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ addition and concerted O-O bond scission, the $\text{R}\dot{\text{O}}$ (3-3) species is formed, which is then consumed by β -scission producing acetyl radicals and acetaldehyde (3-4), increasing the reactivity of the system. Alternatively, a peroxy species $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ (3-5) is formed by O_2 -addition, with possible $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ -elimination (3-8) or isomerization to (3-6) and subsequent consumption pathways, through β -scission (3-9) and cyclic ether formation (3-7). Aside from the low-temperature reaction classes, 27% of 3-butanoyl (3-1) isomerizes into the 4-butanoyl (4-1) radical, and the main consumption pathway of the radical is the β -scission towards methyl ketene and methyl (3-2).

A major difference to the kinetics at higher pressures in the RCM is the fate of the 3-butanoyl (3-1) radical. At the lean conditions in Fig. 2 and at the fuel-rich RCM conditions in Fig. S4, this radical is almost completely consumed by reactions with $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ and $\text{CH}_3\dot{\text{O}}_2$ (see Figs. 2 and S4, $3-1 \rightarrow 3-3$) and not by β -scission to methyl ketene and methyl ($3-1 \rightarrow 3-2$). In addition, 1-butanoyl (1-1) shows nearly no low-temperature kinetics leading to 1-oxybutanone (1-3), while at the elevated pressures and at fuel-rich conditions in the RCM, ~75% (see Fig. S4) are consumed by this reaction class. This result can be tied to the concerted radical concentration in both systems. $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ is mainly produced by $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}\dot{\text{O}}_2$, a very prominent reaction because of the high amount of ethyl in the system: ethyl is available by the fast decomposition of 1-butanoyl (1-1) through β -scission, but due to the pressure-dependence of this

reaction, it is vastly slowed down. This pressure effect is also noticeable in the formation of $\text{CH}_3\dot{\text{O}}_2$ by $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{O}_2$ which is also treated as a third-body reaction and thus leads to a much lower concentration of this species.

5.2.3 Primary intermediates

Quantitative species profiles for the fuel-rich case are shown in Figs. 5-7. Similarly, profiles for $\Phi = 1$ are presented in Figs. S8 and S9. Data sets for both equivalence ratios are tabulated in the Supplemental Material. Following the previously described flux diagram, Fig. 5 shows the stable β -scission products from the three fuel radicals: ketene (1-2), ethylene (4-2) and methyl ketene (3-2). With atmospheric pressures and electron impact ionization it was not possible to quantify highly reactive radical species, because their amounts are in the sub-ppm range, and fragmentation processes may contribute to the signals and prevent reliable evaluation for these low concentration levels.

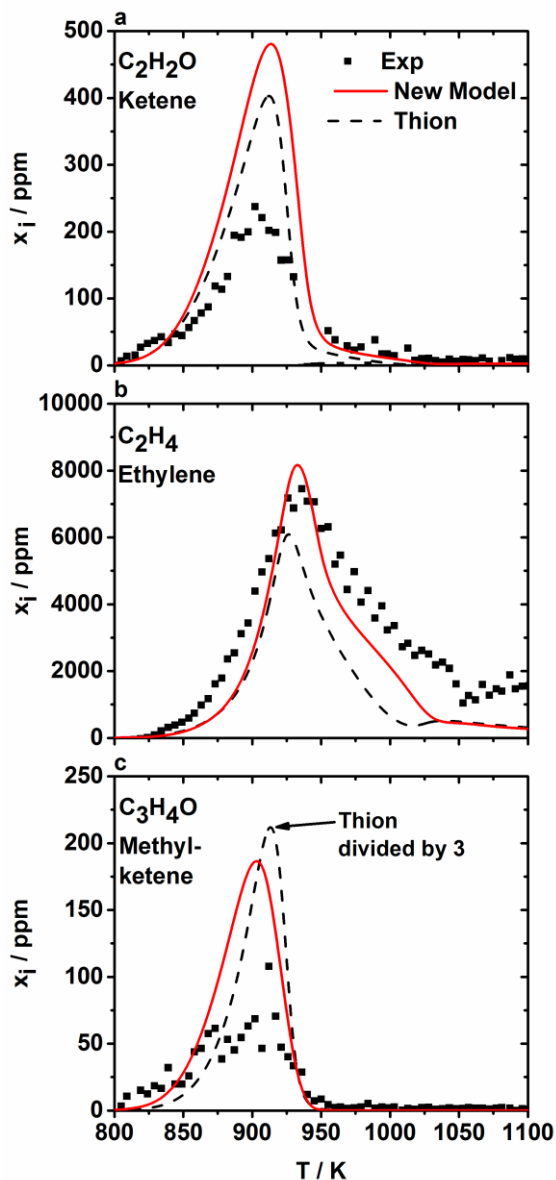


Figure 5: Mole fraction profiles of the first stable β -scission products from the fuel radicals. Symbols: experimental data by EI-MBMS, solid line: New Model, dashed line: model by Thion *et al.* [22].

Ketene (1-2) is mainly formed by the β -scission of 1-butanoyl (1-1) and by minor contributions of the decomposition of 1-butanoyl-3-hydroperoxide (3-6). The peak mole fraction is 240 ppm at 900 K and over-predicted by a factor of 2 by the New Model. Ethylene (4-2) can be directly formed by the breakdown of 4-butanoyl (4-1) radical and additionally by the fast decomposition of ethyl that is also one of the earliest-formed radicals in the system. With 7500 ppm at 936 K, it is one of the most abundant

intermediates and predicted well by the New Model. Minor differences between the models are related to the branching of the fuel radicals, notably the absence of a complete inclusion of the low-temperature reaction classes by the model of Thion *et al.* [22]. The last primary stable scission product is methyl ketene (3-2), formed by 3-butanoyl (3-2) radical with a mole fraction of 70 ppm at 900 K. Compared to the previous version of the model of this study [23], significant improvement in the prediction of this species has been achieved by enhancing its sub-mechanism, which was previously only considered in a semi-detailed fashion in the underlying base mechanism. The prediction of the New Model agrees within a factor 3 to the experiments, compared to a factor of 9 by the model of Thion *et al.* [22].

Compared to the other scission products, methyl ketene has a much lower concentration because of the low-temperature pathways occurring at the 3-butanoyl (3-1) radical. Due to missing low-temperature pathways in the model of Thion *et al.* [22], the branching of the 3-butanoyl (3-1) radical cannot be correctly predicted. The model of Thion *et al.* [22] predicts (not shown) for these conditions that 63% of 3-butanoyl (3-1) undergoes the β -scission to methyl ketene and methyl as well as to other scission reactions, and the low-temperature-related $\text{R}\dot{\text{O}}$ (3-3) and $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ (3-5) species only contribute a total of ~15%. Another difference between the two mechanisms lies in the decomposition pathways. In the New Model, 91% of methyl ketene (3-2) are consumed by $\dot{\text{H}}$ attack and a related scission reaction to formyl and ethylene, while only 6% are consumed by H-atom abstraction by $\dot{\text{O}}\text{H}$ at the methyl site. In the model of Thion *et al.*, 55% of methyl ketene (3-2) is consumed by $\dot{\text{O}}\text{H}$ -attack and 33% by H at the methyl site.

Of special interest in this study were species related to the low-temperature kinetics of 2-butanone; these are nearly all formed by oxygen addition to 3-butanoyl (3-1) radical which has a long life-time owing to the resonance stabilization of the carbonyl group. For the first time, higher-oxygenated species were also detected in the oxidation of 2-butanone. Figure 6 shows the mole fraction profile of $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, which was calibrated as the kinetically most likely 2-methyl-3-oxetanone (3-7), and the simulation shows the sum mole fraction of all cyclic ether isomers (see Fig. 2: 3-7, 4-9, 4-7) as well as the mole fraction of only the four-membered cyclic ether (3-7).

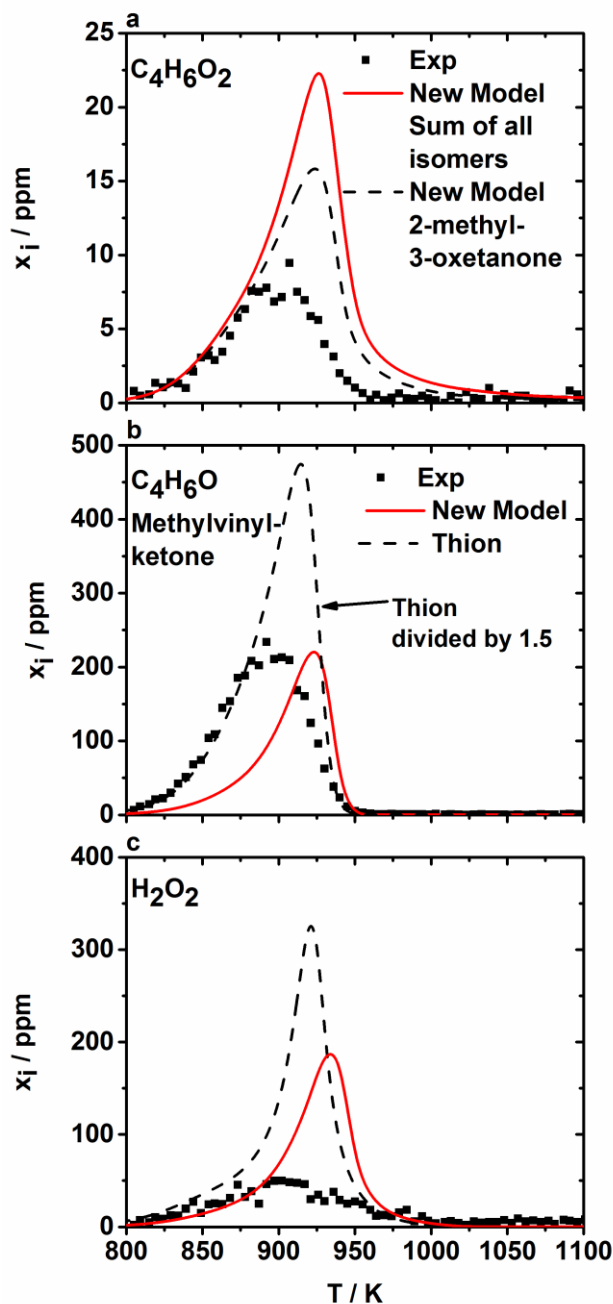


Figure 6: Mole fraction profiles for species representing the low-temperature kinetics of 2-butanone. Symbols: experimental data by EI-MBMS, solid line: New Model, dashed line: model by Thion *et al.* [22].

The uncertainty for this species is rather high and the calibration factor is estimated within at least a factor of 5 because of missing data in the literature. Nonetheless, profile shape and position are comparable. The simulation with the model by Thion *et al.* [22] is not shown since these species were not considered in their model which only included the formation of 2,3-butadione. The formation of this species is kinetically

rather unlikely because of the intramolecular hydrogen abstraction from the 2-butanone-3-peroxy (3-5) radical to the 3-butanoyl-3-hydroperoxide (Q3OOH3) via a strained four-member-ring transition state and a concerted $\dot{\text{O}}\text{H}$ elimination [20], which is considered as a one-step reaction process in the mechanism of Thion *et al.* [22]. The transition to the 1-butanoyl-3-hydroperoxide (3-6) is more likely and represents the energy-favored reaction pathway which then leads to the formation of 2-methyl-3-oxetanone (3-7).

A further species and key intermediate in the oxidation of biofuels is methyl vinyl ketone (3-8) with a mole fraction of 230 ppm at 890 K. Compared to the model of Thion *et al.* [22], an improvement is noticeable. Methyl vinyl ketone (3-8) is formed with 6% (see Fig. 4) by a C-H β -scission from 3-butanoyl (3-1) and with 39% by the concerted $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ elimination from the 2-butanone-3-peroxy (3-5) radical. Related to $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ that cannot be detected or quantified in the present experiment, H_2O_2 is shown in Fig. 6 since it is directly correlated to the radical-radical recombination of two $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ radicals. H_2O_2 reaches a peak mole fraction of 50 ppm at 900 K and features a broad profile. The position of the maximum is well predicted while the peak itself is not. The quantification of H_2O_2 relies on a correction for $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ contributions since both peaks overlap in the measured spectra, resulting in higher uncertainties for the H_2O_2 profile.

Figure 7 shows the mole fraction profiles for both aldehydes that are formed during the oxidation process. Formaldehyde is the more prominent one with a peak mole fraction of 1100 ppm at 920 K; its profile is predicted very well by both models, showing only small differences. It is mainly formed by the oxidation of methyl with O_2 to methoxy, followed by direct decomposition, while only minor amounts are produced by the decomposition of 1-oxybutanone (1-3). Acetaldehyde is only formed in significantly lower mole fractions by about a factor of 4 with 250 ppm at 900 K. The main contributor to its formation is the β -scission of 3-oxybutanone (3-3), underlining again the importance of the low-temperature pathways in the kinetic model.

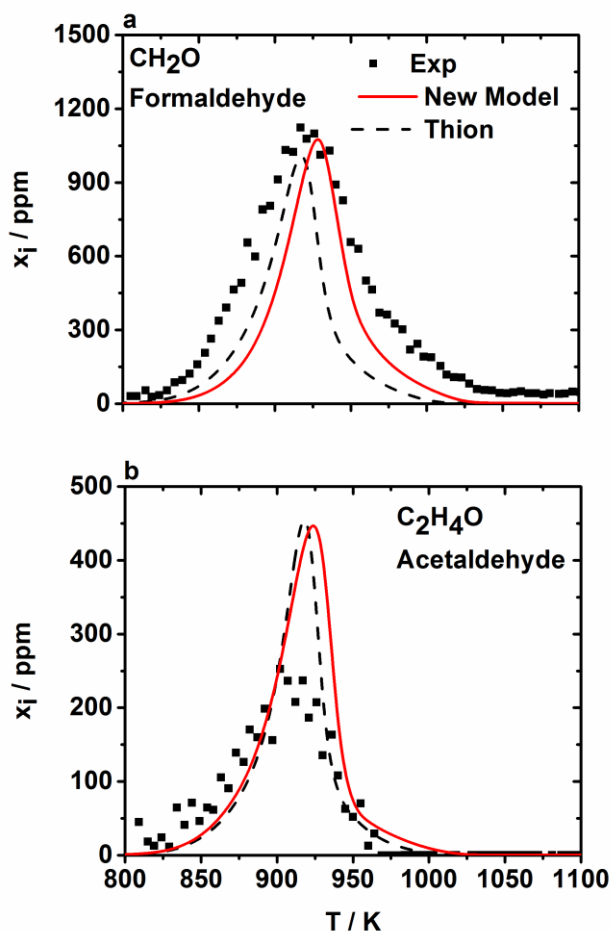


Figure 7: Mole fraction profiles for formaldehyde and acetaldehyde formation and consumption. Symbols: experimental data by EI-MBMS, solid line: New Model, dashed line: model by Thion *et al.* [22].

5.3 Shock tube oxidation data

Figure 8 shows the measured $\dot{\text{O}}\text{H}$ time-histories for a stoichiometric oxidation of 2-butanone (in argon) with simulations using a constant pressure constraint. As described in the experimental section, $\dot{\text{O}}\text{H}$ mole fractions were inferred from the measured laser absorption using known values of the absorption coefficients evaluated at the simulated T and P under constant pressure constraint. In general, the performance of the model is in good agreement with the experimental data. For the oxidations in the lower temperature regime between 1300 K and 1400 K, a perceived first-stage $\dot{\text{O}}\text{H}$ increase cannot be observed with an $\dot{\text{O}}\text{H}$ concentration below 5 ppm. For 1435 K and 1509 K, the first plateau is predicted, and the complete time-history profile is in good agreement. Here, a smooth transition to the first plateau can be observed.

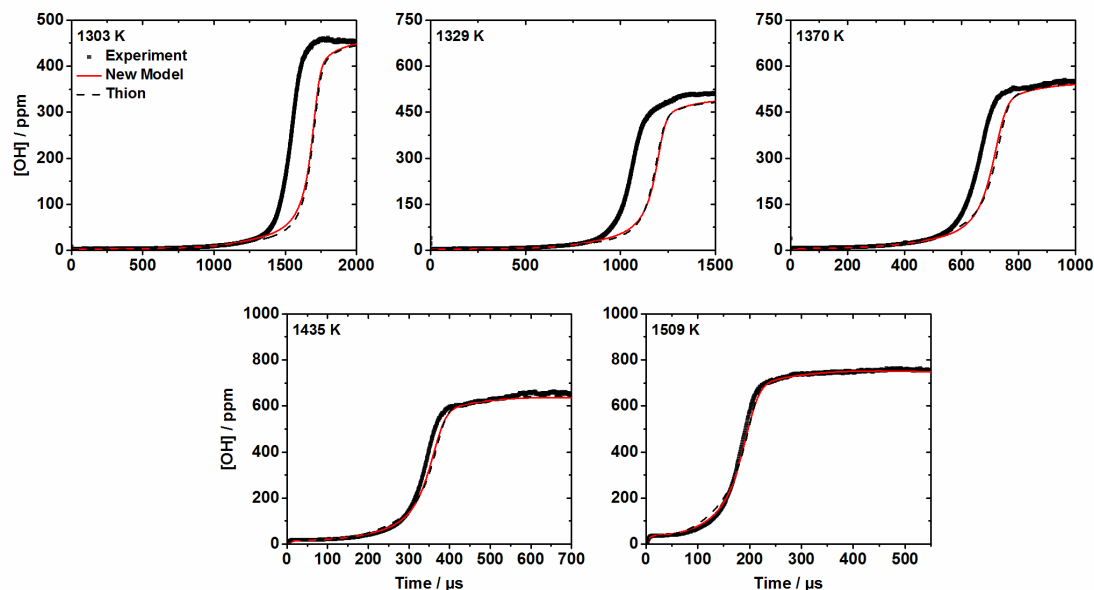


Figure 8: Measured and simulated $\dot{\text{O}}\text{H}$ time-histories for a stoichiometric oxidation ($\Phi = 1$) of 2-butanone (in Ar). Black squares: experiment, solid line: New Model, dashed line: model by Thion *et al.* [22].

For the following discussion, a flux analysis was done to investigate the differences between 1303 K and 1509 K at 20% fuel conversion to achieve a more detailed insight into the kinetics of the fuel that dominates the first plateau. Typically, $\dot{\text{O}}\text{H}$ formation is dominated by the reaction of $\text{O}_2 + \dot{\text{H}} \rightleftharpoons \dot{\text{O}} + \dot{\text{O}}\text{H}$ with 52% at 1303 K and 81% at 1509 K, respectively. The formation of hydrogen atoms is determined by the unimolecular decomposition of the fuel to $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ and $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$, occurring at the weakest C-C bond. With a fast decomposition of $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ towards C_2H_4 and $\dot{\text{H}}$, a substantial amount of $\dot{\text{H}}$ is yielded into the system. The rate-limiting step for this pathway is the breaking of the fuel in the third-body reaction with a more than 30 times faster reaction at 1503 K than at the lowest temperature. In contrast to only one highly dominating pathway at 1509 K, 21% of the $\dot{\text{O}}\text{H}$ is formed by $\text{H}\dot{\text{O}}_2$ ($\text{CH}_3 + \text{H}\dot{\text{O}}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\dot{\text{O}} + \dot{\text{O}}\text{H}$). The methoxy radical can then further decompose to CH_2O and $\dot{\text{H}}$, which will then increase the production of $\dot{\text{O}}\text{H}$. At both temperatures, $\dot{\text{O}}\text{H}$ is mainly consumed by $\dot{\text{H}}$ -atom abstraction from 2-butanone forming the three fuel radicals, which then further promotes the formation of $\dot{\text{O}}\text{H}$.

With the results from all experiments presented here and improved reaction kinetics, we have examined the New Model against all previously published experimental

results, see Fig S10 – S19 in the Supplemental Material. In general, the New Model agrees well with most published data, with some remaining areas for improvement. In particular, the inclusion of low-temperature chemistry has contributed to an adequate representation of most experimental data.

Summary and Conclusions

Experimental results were obtained for the oxidation of 2-butanone in a flow reactor at atmospheric pressure for two different equivalence ratios and low- to intermediate temperatures. Furthermore, $\dot{\text{O}}\text{H}$ time-histories were determined for the oxidation at stoichiometric conditions in the high-temperature regime. These new arrays of quantitative species measurements have been used to extend and further develop a new version of a previous kinetic model [23], termed New Model here, that is based on the latest and widely validated base mechanism from the National University of Ireland Galway [34] and incorporates the newest theoretical calculations for various reactions.

Ignition delay times were measured in a Rapid Compression Machine at an elevated pressure of ~40 bar at three different stoichiometries to extend the range of data for the model validation. In the flow reactor studies, 20 stable species have been identified and quantified and were compared to simulations with an existing model from the literature by Thion *et al.* [22] and the New Model, highlighting minor and major differences. A major improvement in the New Model is the consideration of all low-temperature reaction classes for each of the three butanoyl radicals. Due to this more complete approach, branching between the fuel radicals is no longer artificial and can thus be applied for the prediction of the ignition delay times and speciation measurements. Further improvements to the decomposition pathways of methyl ketene, a major intermediate, have been achieved by adding additional decomposition reactions to the kinetic mechanism, that lead to an increased accuracy of the species prediction.

Measured $\dot{\text{O}}\text{H}$ time-history profiles in a shock tube were used as a further important validation target. The unimolecular decomposition reactions of 2-butanone were shown to be of utmost importance in the prediction of these validation targets.

In summary, improvements for the prediction capabilities of the New Model are shown for all validation targets from low- to high-temperatures and for various pressures. A more complete reaction mechanism could show not only the importance of the

unexpected low-temperature kinetics of the 3-butanoyl radical, but also the reactivity of the other fuel radicals at higher pressures. Accordingly we could show that the New Model significantly improves the understanding of the low-temperature chemistry of 2-butanone.

Acknowledgements

The authors greatly acknowledge Lars Seidel from “LOGE Deutschland GmbH” for helpful discussions and support with their software package. The authors from the Physico-Chemical Fundamentals of combustion (PCFC), RWTH Aachen University acknowledge the support of the cluster of excellence “Tailor Made Fuels from Biomass”, which is funded by the Excellence Initiative of the German federal and state governments to promote science and research at German universities.

References

- [1] W. Leitner, J. Klankermayer, S. Pischinger, H. Pitsch, K. Kohse-Hoinghaus, *Advanced Biofuels and Beyond: Chemistry Solutions for Propulsion and Production*, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2017), doi:10.1002/anie.201607257.
- [2] S.M. Sarathy, P. Oßwald, N. Hansen, K. Kohse-Höinghaus, *Alcohol combustion chemistry*, *Prog. Energy Combust. Sci.* 44 (2014) 40–102.
- [3] K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, T.A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C.K. Westbrook, P.R. Westmoreland, *Biofuel Combustion Chemistry: From Ethanol to Biodiesel*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 3572–3597.
- [4] L.S. Tran, B. Sirjean, P.-A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, *Progress in detailed kinetic modeling of the combustion of oxygenated components of biofuels*, *Energy* 43 (2012) 4–18.
- [5] C.K. Westbrook, W.J. Pitz, H.J. 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.
- [6] R. Lemaire, D. Lapalme, P. Seers, *Analysis of the sooting propensity of C-4 and C-5 oxygenates*, *Combust. Flame* 162 (2015) 3140–3155.
- [7] C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, *Sooting Tendencies of Oxygenated Hydrocarbons in Laboratory-Scale Flames*, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 2498–2503.
- [8] F.M.A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer, W. Leitner, *Selective and Flexible Transformation of Biomass-Derived Platform Chemicals by a Multifunctional Catalytic System*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 5510–5514.
- [9] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Catalytic conversion of biomass to biofuels*, *Green Chem.* 12 (2010) 1493–1513.
- [10] F. Hoppe, U. Burke, M. Thewes, K.A. Heufer, F. Kremer, S. Pischinger, *Tailor-Made Fuels from Biomass*, *Fuel* 167 (2016) 106–117.
- [11] A. Multer, N. McGraw, K. Hohn, P. Vadlani, *Production of Methyl Ethyl Ketone from Biomass Using a Hybrid Biochemical/Catalytic Approach*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 56–60.
- [12] C. Schulz, V. Sick, *Tracer-LIF diagnostics*, *Prog. Energy Combust. Sci.* 31 (2005) 75–121.

- [13] V. Decottignies, L. Gasnot, J.F. Pauwels, A comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methylethylketone in flame conditions, *Combust. Flame* 130 (2002) 225–240.
- [14] N. Lamoureux, A. El-Bakali, L. Gasnot, J.F. Pauwels, P. Desgroux, Prompt-NO formation in methane/oxygen/nitrogen flames seeded with oxygenated volatile organic compounds, *Combust. Flame*. 153 (2008) 186–201.
- [15] Z. Serinyel, G. Black, H.J. Curran, J.M. Simmie, A Shock Tube and Chemical Kinetic Modeling Study of Methy Ethyl Ketone Oxidation, *Combust. Sci. Technol.* 182 (2010) 574–587.
- [16] J. Badra, A.E. Elwardany, F. Khaled, S.S. Vasu, A. Farooq, A shock tube and laser absorption study of ignition delay times and OH reaction rates of ketones, *Combust. Flame* 161 (2014) 725–734.
- [17] C.-W. Zhou, J.M. Simmie, H.J. Curran, Ab initio and kinetic study of the reaction of ketones with OH for $T = 500\text{--}2000$ K. Part I: hydrogen-abstraction from $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_{(3-x)}(\text{CH}_3)_x$, $x = 0 \rightarrow 2$, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 11175–11192.
- [18] J. Mendes, C.-W. Zhou, H.J. Curran, Theoretical and kinetic study of the reactions of ketones with HO_2 radicals. Part I: abstraction reaction channels, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 4515–4525.
- [19] K.-Y. Lam, W. Ren, S.H. Pyun, A. Farooq, D.F. Davidson, R.K. Hanson, Multi-species time-history measurements during high-temperature acetone and 2-butanone pyrolysis, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013) 607–615.
- [20] N. Sebbar, J.W. Bozzelli, H. Bockhorn, Thermochemistry and Kinetics for 2-Butanone-3yl Radical ($\text{CH}_3\text{C}(\text{=O})\text{CH}\cdot\text{CH}_3$) Reactions with O_2 , *Z. Phys. Chem.* 225 (2011) 993–1018.
- [21] 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.
- [22] S. Thion, P. Diévar, P. van Cauwenberghe, G. Dayma, Z. Serinyel, P. Dagaut, An experimental study in a jet-stirred reactor and a comprehensive kinetic mechanism for the oxidation of methyl ethyl ketone, *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017) 459–467.
- [23] C. Hemken, U. Burke, I. Graf, L. Ruwe, S. Park, S.M. Sarathy, K.A. Heufer, K. Kohse-Höinghaus, A laminar flame investigation of 2-butanone, and the

- combustion-related intermediates formed through its oxidation, *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017) 1175-1183.
- [24] C. Lee, S. Vranckx, K.A. Heufer, S.V. Khomik, Y. Uygun, H. Olivier, R.X. Fernandez, On the Chemical Kinetics of Ethanol Oxidation: Shock Tube, Rapid Compression Machine and Detailed Modeling Study, *Z. Phys. Chem.* 226 (2012) 1–28.
- [25] C. Morley, *GasEq*, 2004, <http://www.gaseq.co.uk>.
- [26] 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. 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, *Combust. Flame* 162 (2015) 296–314.
- [27] 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.
- [28] A. Kéromnès, W.K. Metcalfe, K.A. Heufer, N. Donohoe, A.K. Das, C.-J. Sung, J. Herzler, C. Naumann, P. Griebel, O. Mathieu, M.C. Krejci, E.L. Petersen, W.J. Pitz, H.J. Curran, An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures, *Combust. Flame*. 160 (2013) 995–1011.
- [29] G. Mittal, S.M. Burke, V.A. Davies, B. Parajuli, W.K. Metcalfe, H.J. Curran, Autoignition of ethanol in a rapid compression machine, *Combust. Flame*. 161 (2014) 1164–1171.
- [30] Z. Wang, X. Zhang, L. Xing, L. Zhang, F. Herrmann, K. Moshhammer, F. Qi, K. Kohse-Höinghaus, Experimental and kinetic modeling study of the low- and intermediate-temperature oxidation of dimethyl ether, *Combust. Flame* 162 (2015) 1113–1125.
- [31] M. Schenk, L. Leon, K. Moshhammer, P. Oßwald, T. Zeuch, L. Seidel, F. Mauss, K. Kohse-Höinghaus, Detailed mass spectrometric and modeling study of isomeric butene flames, *Combust. Flame* 160 (2013) 487–503.

- [32] P. Oßwald, H. Güldenbergl, K. Kohse-Höinghaus, B. Yang, T. Yuan, F. Qi, Combustion of butanol isomers – A detailed molecular beam mass spectrometry investigation of their flame chemistry, *Combust. Flame* 158 (2011) 2–15.
- [33] J.T. Herbon, R.K. Hanson, D.M. Golden, C.T. Bowman, A shock tube study of the enthalpy of formation of OH, *Proc. Combust. Inst.* 29 (2002) 1201–1208.
- [34] Y. Li, C.-W. Zhou, K.P. Somers, K. Zhang, H.J. Curran, The oxidation of 2-butene, *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017) 403–411.
- [35] W.K. Metcalfe, S.M. Burke, S.S. Ahmed, H.J. Curran, A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C1 – C2 Hydrocarbon and Oxygenated Fuels, *Int. J. Chem. Kinet.* 45 (2013) 638–675.
- [36] M. Pelucchi, K.P. Somers, K. Yasunaga, U. Burke, A. Frassoldati, E. Ranzi, H.J. Curran, T. Faravelli, An experimental and kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of n-C₃–C₅ aldehydes in shock tubes, *Combust. Flame* 162 (2015) 265–286.
- [37] U. Burke, W.K. Metcalfe, S.M. Burke, K.A. Heufer, P. Dagaut, H.J. Curran, A detailed chemical kinetic modeling, ignition delay time and jet-stirred reactor study of methanol oxidation, *Combustion and flame* 165 (2016) 125–136.
- [38] 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, *Combust. Flame* 161 (2014) 2765–2784.
- [39] C.-W. Zhou, Y. Li, E. O'Connor, K.P. Somers, S. Thion, C. Keesee, O. Mathieu, E.L. Petersen, T.A. DeVerter, M.A. Oehlschlaeger, G. Kukkadapu, C.-J. Sung, M. Alrefae, F. Khaled, A. Farooq, P. Dirrenberger, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, J. Santner, Y. Ju, T. Held, F.M. Haas, F.L. Dryer, H.J. Curran, A comprehensive experimental and modeling study of isobutene oxidation, *Combust. Flame*. 167 (2016) 353–379.
- [40] 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.
- [41] A. Miyoshi, Molecular size dependent falloff rate constants for the recombination reactions of alkyl radicals with O₂ and implications for simplified kinetics of alkylperoxy radicals, *Int. J. Chem. Kinet.* 44 (2012) 59–74.
- [42] J. Bugler, K.P. Somers, E.J. Silke, H.J. Curran, Revisiting the Kinetics and Thermodynamics of the Low-Temperature Oxidation Pathways of Alkanes: A

Case Study of the Three Pentane Isomers, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 7510–7527.

[43] LOGESoft, http://loge.se/Products/LOGE_Products.html.

[44] F. Herrmann, B. Jochim, P. Oßwald, L. Cai, H. Pitsch, K. Kohse-Höinghaus, Experimental and numerical low-temperature oxidation study of ethanol and dimethyl ether, *Combust. Flame* 161 (2014) 384–397.

Figure captions:

Figure 1: Ignition delay times measured by the RCM. Symbols are experiments, lines represent simulations including RCM facility effects.

Figure 2: Reaction flux analysis for $\phi = 0.5$ at 20% fuel consumption, representing a temperature of $T = 901$ K in the RCM; labels are provided to facilitate following the sequential reactions from the three fuel radicals. Specifically, the first number (1-, 3-, 4-) denotes reactions from the respective fuel radical, and the second number identifies the radical itself (-1), the first β -scission products (-2), reactions with HO_2 or CH_3O_2 and O_2 , (-3, -5), isomerization reactions (-6, -8) and cyclic ether formation (-7, -9) as well as major pathways following from these reactions.

Figure 3: Major species profiles for a fuel-rich ($\Phi = 2$) oxidation of 2-butanone in the flow reactor. Black squares: experiment, solid line: New Model, dashed line: model by Thion *et al.* [22].

Figure 4: Reaction flux analysis for the fuel-rich flow reactor conditions at 895 K, representing 20% fuel consumption. Net consumptions are shown as percentages next to the arrows and pathways/product species are numbered as in Fig. 2.

Figure 5: Mole fraction profiles of the first stable β -scission products from the fuel radicals. Symbols: experimental data by EI-MBMS, solid line: New Model, dashed line: model by Thion *et al.* [22].

Figure 6: Mole fraction profiles for species representing the low-temperature kinetics of 2-butanone. Symbols: experimental data by EI-MBMS, solid line: New Model, dashed line: model by Thion *et al.* [22].

Figure 7: Mole fraction profiles for formaldehyde and acetaldehyde formation and consumption. Symbols: experimental data by EI-MBMS, solid line: New Model, dashed line: model by Thion *et al.* [22].

Figure 8: Measured and simulated $\dot{\text{O}}\text{H}$ time-histories for a stoichiometric oxidation ($\Phi = 1$) of 2-butanone (in Ar). Black squares: experiment, solid line: New Model, dashed line: model by Thion *et al.* [22].

E Publikation II

C. Hemken, U. Burke, I. Graf, L. Ruwe, S. Park, S. M. Sarathy, K.A. Heufer und K. Kohse-Höinghaus

A laminar flame investigation of 2-butanone, and the combustion related intermediates formed through its oxidation

Proc. Combust. Inst. **36**, 1175-1183, 2016¹

¹ Zu dieser Publikation ist Supplemental Material online unter der DOI: 10.1016/j.proci.2016.06.082 verfügbar.

F Publikation III

L.-S. Tran, Z. Wang, H.-H. Carstensen, C. Hemken, F. Battin-Leclerc und K.
Kohse-Höinghaus

**Comparative experimental and modeling study of the low- to
moderate-temperature oxidation chemistry of 2,5-dimethylfuran,
2-methylfuran and furan**

Combust. Flame, angenommen 2017

**Comparative experimental and modeling study
of the low- to moderate-temperature oxidation chemistry
of 2,5-dimethylfuran, 2-methylfuran, and furan**

Luc-Sy Tran^{1,*}, Zhandong Wang^{1,#}, Hans-Heinrich Carstensen², Christian Hemken¹, Frédérique Battin-Leclerc³, Katharina Kohse-Höinghaus^{1,*}

¹ *Department of Chemistry, Bielefeld University, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld, Germany*

² *Laboratory for Chemical Technology (LCT), Ghent University, Technologiepark 914, 9052 Ghent, Belgium*

³ *Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR 7274 CNRS - Université de Lorraine, 1 rue Grandville, 54000 Nancy, France*

[#] *Current address: Clean Combustion Research Center, King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal 23955-6900, Saudi Arabia*

* Corresponding authors:

Luc-Sy Tran: luc-sy.tran@uni-bielefeld.de

Katharina Kohse-Höinghaus: kkh@uni-bielefeld.de

Color figures in electronic version only

Supplemental Material is available

Abstract

The reaction chemistry of furanic fuels, proposed as next-generation bio-derived fuels, has been a target of recent studies. However, quantitative intermediate species profiles at low- to moderate-temperature (LMT) conditions remain scarce. The present paper reports the first systematic full speciation dataset in the temperature range 730-1170 K for three furanic fuels, 2,5-dimethylfuran (DMF), 2-methylfuran (MF), and furan, measured for different equivalence ratios under near-identical LMT conditions in a flow reactor at 1 bar. More than 35 species including reactants, intermediate species, and products were analyzed using electron ionization (EI) molecular-beam mass spectrometry (MBMS). These experimental results provided motivation to extend a previous single joint mechanism for the three furanic fuels, developed for the high-temperature regime in low-pressure premixed flames, to include the LMT oxidation chemistry. A decisive difference of the present mechanism versus all previously reported models is a more complete description of fuel radical reactions for LMT oxidation, obtained from theoretical calculations of thermodynamic properties and rate constants.

The experimentally observed differences in fuel conversion behavior and species distribution between the three fuels have been compared to model predictions using the newly extended mechanism. The dependence of fuel conversion on equivalence ratio decreases significantly from DMF to furan, a behavior consistent with the different number of lateral methyl groups in the fuel structure. All three furanic fuels, especially DMF, produce several highly toxic oxygenated species including acrolein, methyl vinyl ketone, furfural, and phenol. These toxic species were found to be products of the primary reactions of these fuels, and these undesirable trends could be explained satisfactorily by the present model, pointing to some caution with regard to the potential emission spectra under LMT conditions.

Keywords: Furan, 2-methylfuran, 2,5-dimethylfuran, flow reactor, low- to moderate-temperature oxidation, detailed kinetic model.

1. Introduction

Saturated and unsaturated cyclic ethers such as the derivatives of tetrahydrofuran (THF) and furan, respectively, are being proposed as alternative fuels [1-5]. They are potentially accessible from cellulosic biomass [6-8]. Their properties, including high octane numbers, make them desirable for spark-ignition applications [2-4]. Also, these fuels have recently been used as additives for diesel engines [1,5,9,10]. 2-Methyl-THF in blending with *n*-dibutylether (70%/30% by volume) was found to reduce almost entirely particle emissions from diesel engine [1]. Furan derivatives showed a superior soot reduction potential compared to *n*-butanol, *n*-heptane, cetanes, and gasoline in blends with diesel fuel [5,9,10]. Based on an oxidation chemistry point of view, the presence of double bonds gives unsaturated cyclic ethers oxidation behaviors and specific reaction processes that are very different from saturated cyclic ethers [11-13]. Furthermore, while THF derivatives can receive a negative-temperature-coefficient (NTC) behavior, this behavior cannot be observed for furans [13-16]. The present paper focusses on the oxidation chemistry of the three *unsaturated cyclic ethers* of the furan family, *e.g.* 2,5-dimethylfuran (DMF), 2-methylfuran (MF), and furan, here called "furanic". Therefore, the following discussions will be addressed to these fuels.

Considerable interest has been devoted to the high-temperature (HT) oxidation chemistry of furanic fuels, *e.g.*, reporting premixed flame speciation [17-22], shock tube ignition [16,23-26], and flame speed [16,26] experiments as well as model developments [16-18,23,27]. Xu *et al.* [28] have recently presented an overview of such studies. Only limited work has addressed, however, the low-to moderate-temperature (LMT) oxidation of these fuels, as summarized in Table 1. Global properties such as LMT ignition delay times for DMF and MF were recently obtained in shock tubes and a rapid compression machine (RCM) [13,16,29]. These studies reported a complicated dependence of the relative reactivity on the fuel's molecular structure and on operating conditions [29]. More detailed information on the combustion chemistry including species profiles is quite scarce. Somers *et al.* [16] measured oxidation species profiles for DMF in a high-pressure jet-stirred reactor (JSR) at 530-1190 K. The early work of Thorton *et al.* [30] provided JSR data for furan at 1000-1300 K but did not include the mole fraction profile of acrolein, a crucial intermediate of furan oxidation. Limited species

data have been reported from flow reactor experiments for DMF [31,32] and MF [33] that focused on soot formation or on interaction with nitric oxide; fuel-specific intermediates were not provided. Similar to the sparse experimental investigations, the modeling effort for LMT oxidation of the furanics has also been quite limited. Davis and Sarathy [34] have studied OH-addition to the furan ring and Waddington-type reactions; they noted a dominant role of the ring opening reaction of the radical produced from OH-addition to the furan ring. Somers *et al.* [16] proposed a DMF mechanism that includes a treatment of some important reactions under LMT conditions. Some of these reactions such as OH-addition on DMF and H-abstractions from DMF by HO₂ were investigated using theoretical calculation methods, whereas rate constants of other important reactions such as H-abstractions from DMF by O₂ and reactions of the fuel radical with O₂, HO₂, and CH₃O₂ were still estimated at the high-pressure limit under omission of details. Xu *et al.* [29] suggested some modifications to the latest release of the Somers *et al.* model [27] by simply increasing or decreasing rate constants of some reactions to reach a reasonable agreement between model predictions and their RCM ignition delay time data of MF and DMF, an approach that cannot provide further fundamental insight.

Table 1. Main experimental studies of the LMT oxidation chemistry of DMF, MF, and furan.

Fuel	Reactor	T (K)	P (bar)	ϕ	Year & Ref.
DMF	Jet-stirred reactor (species profiles)	530-1190	10	0.5-2	2013 [16]
	Flow reactor (species profiles)	500-1400	1, 20, 40	0.03-3.33	2014 [31], 2015 [32]
	Shock tube (ignition delay times)	820-1210	20, 80	1	2013 [16]
	Rapid compression machine (ignition delay times)	737-1143	16, 30	0.5-2	2016 [29]
MF	Flow reactor (species profiles)	800-1400	1	0.02-3.33	2016 [33]
	Rapid compression machine (ignition delay times)	737-1143	16, 30	1	2016 [29]
	Shock tube (ignition delay times)	820-1215	40	1	2014 [13]
Furan	Jet-stirred reactor (species profiles)	1000-1300	1	-	1988 [30]

To the best of our knowledge, no experiment to date has addressed the quantification of species for the three unsaturated cyclic ethers furan, MF, and DMF, under identical LMT oxidation conditions. Such quantitative data is known to be very useful to analyze and understand details of the reaction mechanism in this technically relevant temperature regime. For an improved insight into the LMT

chemistry of these three furanic fuels, we have thus experimentally and numerically studied their oxidation systematically under near-identical conditions at different stoichiometries.

The paper structure is organized as follows. First, the methodologies will be described in Section 2. This section includes a description of the experiment setup (Section 2.1), the methods used in the kinetic model development (Section 2.2), theoretical calculation (Section 2.3) and simulation methods (Section 2.4). Next, the results will be presented and discussed in Section 3. This section includes firstly results from the theoretical calculations and the model construction (Section 3.1), and secondly experimental results presented and discussed in intertwinement with the model predictions (Section 3.2). In the latter section, the fuel conversion will be described in Subsection 3.2.1, fuel-specific intermediate species in Subsection 3.2.2, and then comparisons of the formation of potential pollutants between three furanic fuels, and between flow and flame in Subsection 3.2.3. Finally, a summary of the main results obtained in the present work and perspectives will be presented in Section 4.

2. Methodologies

2.1. Experiment

The oxidation of the three fuels was investigated in a laminar flow reactor at 1 bar for 9 fuel/O₂/Ar mixtures with a total flow rate of ~1.0 standard liters per minute (SLM) for three equivalence ratios ($\phi \sim 0.5$, ~ 1.0 , ~ 2.0). Experimental conditions are summarized in Table 2. The experimental setup including both reactor and mass spectrometer has been described in detail in [35-37]. The flow reactor is a fused silica tube (8 mm inner diameter, 830 mm length) that can be heated to a set temperature; it features three independent heating sections of approximately 300, 200, and 200 mm length, each monitored by a Ni–Cr/Ni thermocouple. Temperature profiles along the reactor's centerline were determined in a flow of 1 SLM pure argon for different set temperatures using a Ni–Cr/Ni thermocouple. The error in the maximum value of each temperature profile was estimated to be within 5%. However, this uncertainty for a given temperature is identical for all measured mixtures and therefore, relative comparison of trends between the mixtures can be performed with significantly higher precision.

The flow reactor was coupled to an electron ionization molecular-beam mass spectrometer (EI-MBMS). The gases were sampled at the reactor outlet *via* a quartz nozzle (~ 50 μm orifice diameter) and expanded into the 1st pumping stage, pumped to 10^{-4} mbar by a turbo-molecular pump. The formed molecular beam was further sampled by a copper skimmer at the 2nd pumping stage, and then extracted to the ionization chamber ($<10^{-6}$ mbar). Chemical species were ionized with an electron beam of 20 eV generated by a hot-wire ionizer and accelerated into the reflectron time-of-flight (TOF) mass spectrometer (Kaesdorf) [36] with a mass resolution of $m/\Delta m \sim 2300$ to separate the ions by their different masses. A multichannel plate was used for detection.

Table 2. Experimental conditions.

	Name of mixture	ϕ	Gas flow rate (SLM) (std. conditions: 273.15 K, 1 atm)				P (bar)
			Total	Ar	O ₂	Fuel	
Furan oxidation	F0.5	0.46	0.9993	0.900	0.090	0.0093	1.0
	F1.0	0.92	0.9993	0.945	0.045	0.0093	1.0
	F2.0	1.85	0.9993	0.968	0.023	0.0093	1.0
MF oxidation	MF0.5	0.50	1.0000	0.870	0.120	0.0100	1.0
	MF1.0	1.00	1.0000	0.930	0.060	0.0100	1.0
	MF2.0	2.00	1.0000	0.960	0.030	0.0100	1.0
DMF oxidation	DMF0.5	0.53	1.0005	0.840	0.150	0.0105	1.0
	DMF1.0	1.05	1.0005	0.915	0.075	0.0105	1.0
	DMF2.0	2.10	1.0005	0.953	0.038	0.0105	1.0

The premixed gas mixtures of different equivalence ratios contained 84-96% Ar to limit self-sustaining combustion. Liquid fuels (>99%) were supplied using a syringe pump and evaporated at 393 K. Gas flow rates were metered by calibrated mass flow controllers. The gas composition was determined as a function of the reactor temperature with temperature steps of 5-6 K. The mole fraction evaluation from the obtained EI-MBMS data was then performed according to the procedures in [36,37]. The cross section of the expected dominant isomer was used for the mole fraction evaluation, relying on the guidance of previous gas chromatography (GC) results for LMT oxidation of DMF [16] and for flames [18-20]. Note that no detailed isomer analysis is available for MF and furan oxidation at LMT conditions. For those isomers for which no information was available, the most plausible structures resulting from expected fuel decomposition pathways were assumed in a first approximation. In general, the uncertainties for reactant mole fractions are estimated to be within

$\pm 10\%$ and those for main species (reactants, CO, CO₂, and H₂O) and directly calibrated intermediates at $\pm 30\%$. Calibrations for intermediates that use the convolution of literature cross sections with the known energy distribution of the ionizing electrons are typically within a factor of 2. In the case of 5-methylfurfural for which the latter calibration method cannot be applied due to an unavailability of its ionization threshold, its calibration factor was assumed to be equal to that of furfural, and the uncertainty could therefore be higher. However, comparison of relative trends for a specific species exhibits significant higher accuracy. Calibration method for each individual intermediates will be presented in Section 3.2.2 when discussing fuel-specific intermediates. The full data sets are available in Supplemental Material 1.

2.2 Kinetic model

In our previous studies [18-20], a single kinetic model was developed, starting from [23], for the high-temperature (HT) oxidation of DMF, MF, and furan in low-pressure flames. This model was recently extended to include the reactions of gasoline surrogate mixtures (toluene, *n*-heptane, *iso*-octane) and of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) up to C₁₆ [21]. As a continuous development from these studies, we have now enhanced this previous model [21], which we will call the "*HT model*" here, by including important reactions for the LMT oxidation of the furanic fuels to derive the new "*LMT model*" in the present work. While the main features of this LMT model and important additions and changes will be described in more detail in Section 3.1, the methodology for the model development will be addressed here. Please note that structures and names of species discussed in this paper are available in Table S1 in Supplemental Material 2.

Important reaction paths of fuel consumption and of the formation of primary products were first identified from rate-of-production (ROP) and sensitivity analyses for the studied conditions and then examined against the detected species in the present LMT measurements. In MF oxidation, for example, species with a mass-to-charge ratio $m/z=96$ were detected with a high mole fraction already at the lowest temperatures; this observation is in agreement with the ROP analysis for MF oxidation that shows furfural ($m/z=96$) to be largely produced by the reaction of the fuel radical 2-furylmethyl

(MF-yl) with the HO₂ radical. Also, bimolecular initiation reactions of DMF and MF with O₂ were found from sensitivity analyses to notably influence the systems' reactivity under the present LMT conditions.

For reactions identified as important from these examinations, theoretical computation methods described in Section 2.3 below were employed with an aim to obtain kinetic data of improved accuracy. Also, potentially missing reaction classes were identified using existing knowledge on the oxidation of species with similar structure as well as indications from the experimentally detected species. The most important species considered as structurally similar structure to MF and DMF during the development of the present model is toluene, for which there are some extent studies on the important LMT reactions of its derived resonance-stabilized benzyl radical (C₇H₇), such as C₇H₇ + O₂ and C₇H₇ + HO₂ [38,39]. Then, rate constants of the potentially missing reactions were first estimated so that they could be added into the model to check their influence. Whenever such reaction classes were seen to play a role under the studied conditions, they were then investigated in depth with the theoretical computation methods to explore plausible pathways and calculate their kinetic data. As an example, the present DMF experiments showed a very fast rise of the formaldehyde mole fraction with increasing temperature, indicating that this carbonyl species could be an important product for LMT conditions. This observation was found to be consistent with the theoretical calculations that identified the addition of O₂ to the fuel radical, 5-methyl-2-furanylmethyl (DMF-yl), as a plausible path of formaldehyde formation in DMF oxidation, as we will discuss more intensively in Section 3.

Priority was thus given to improve the model systematically by including results from detailed high-level theoretical calculations for selected reactions of which notable influence was expected, especially for primary reactions of the furanic fuels. When rate constants from theoretical calculations were not available, they were estimated by analogy with species of similar structure or based on rate rules [40-42] and included into the LMT model. Those methods were applied mostly for the secondary mechanism, such as subsequent reactions of methyl vinyl ketone, 5-methylfurfural, furfural, 2-ethyl-5-methylfuran, and 2-ethylfuran. The present model included detailed reactions for these latter

species, such as unimolecular initiations, H-abstractions, H- and OH-additions to double bonds, and subsequent decomposition of the created radicals.

Most thermochemical data for newly-involved species were taken from quantum chemistry calculations in the present work or relied on recent results from the literature [16,26,27]. Otherwise, such data was calculated using the software THERGAS [43] that is based on the group additivity method proposed by Benson [44]. Transport properties of newly-involved species were estimated based on the correlation proposed by Wang and Frenklach [45]. This correlation was developed, with considering the boiling temperature, critical temperature, and critical pressure of a large number of selected species, to express the relation between molecular weight (M_w) and Lenard-Jones collision diameter (σ) and potential well-depth (ϵ/k_B). The two latter parameters serve as input to simulation code to compute the transport properties of each species. As a first approximation, this well-established correlation has been used in the present work to estimate σ and ϵ/k_B for newly-involved species for which no data is available in the literature. While the effects of transport properties can be neglected in the simulations of the present LMT flow reactor, these properties could play an important role when the model is used for simulating flame systems. Therefore, sensitivity analyses of the flame propagation and flame speciation to the transport data has been checked exemplarily for DMF in air at $\phi=1$, 1 bar, and initial temperature of 298 K as selected conditions. The results indicated that an increase or a decrease (by a factor of 2) of σ and ϵ/k_B of all species created by LMT reaction paths (as detailed in Section 3.1) do not affect the flame speeds and flame species profiles. Furthermore, those of fuel (DMF) and the first main fuel radical (DMF-yl) affect slightly flame speeds and maximum mole fractions of primary species (1-3% when increasing or decreasing σ and ϵ/k_B of these species by a factor of 2). The σ and ϵ/k_B of DMF and DMF-yl used in the present model are found to be very close to those of the literature [16,42] (difference <10%), therefore the correlation of Wang and Frenklach [45] could be expected to provide transport data accurate enough for the studied species. Note that the sensitivity analysis indicated that the transport data of oxidizers (O_2/N_2), CO, and small radicals (H, OH, O) affect very strongly flame speeds (up to 60% in the case of N_2), however detailed

analyses on the uncertainty of the transport data of these database species are beyond the main focus of the present study.

2.3 Theoretical calculations

To well address reactions that may strongly affect the LMT oxidation of furanic fuels, thermodynamic properties of related molecules and rate coefficients for several reactions of MF and DMF were calculated with quantum mechanical and statistical methods.

First, electronic structure calculations at the CBS-QB3 level of theory [46] were performed using the Gaussian 09 revision D suite of programs [47]. Using well-established relationships between molecular properties and partition and thermodynamic functions from statistical mechanics, the output of the *ab initio* calculations was used to determine the thermodynamic properties of reactants, products, and transition states. The electronic energies were converted with the atomization method [48] to the corresponding heats of formation. B3LYP/6-311G(d,p) level rotational constants and scaled (factor 0.99) harmonic frequencies, except for those that represent internal rotations, were used to calculate the thermal contributions to the enthalpies as well as entropies and heat capacities. Hindrance potentials of internal rotors that are not well described as harmonic oscillators were determined *via* relaxed scans by increasing the corresponding dihedral angle in 10 degrees steps until complete rotation was achieved. These potentials were regressed to Fourier series prior to their use. The reduced moments of inertia were calculated at the $I^{(2,3)}$ level as defined by East and Radom [49]. With this information, the Schrödinger equation for one-dimensional axis-fixed rotation could be solved, and the resulting energy eigenvalues were employed to calculate the contributions of these modes to the thermodynamic functions. Finally, the thermodynamic data was stored in form of NASA polynomials.

The CBS-QB3 composite method uses DFT calculations at the B3LYP/CBSB7 level to determine the optimized structure and frequencies of a species. While those geometries are generally of good accuracy for most regular molecules and for tight transition states, they tend to be less accurate for loose transition states. In the current work, the transition states for HO₂- or O₂-additions to the

resonance-stabilized fuel radicals, *i.e.* 2-furylmethyl (MF-yl) and 5-methyl-2-furanylmethyl (DMF-yl), are quite loose, and the geometries and frequencies for these reactions were therefore determined at the QCISD/6-31G(d) level of theory. The QCISD/6-31G(d) structure was subsequently used in the CBS-QB3 calculation using an IOP command in the Gaussian software to suppress the B3LYP geometry optimization. In the following, we will refer to this modified CBS-QB3 method as QCBS-QB3. The QCBS-QB3 calculations were only used to calculate rate coefficients, while the original CBS-QB3 method was also utilized to derive thermodynamic properties after applying bond additive corrections (BAC) to account for systematic errors in the electronic structure calculations [50,41]. The BAC data were derived by comparing uncorrected CBS-QB3 results for selected molecules to accurate experimental data. Note that BAC are not used for kinetic calculations which only require relative energies. However, rate coefficient calculations require that all energies are obtained at the same level of theory, *e.g.*, when using the QCBS-QB3 method for rate coefficient calculations, all reactants, products, and transition states need to be calculated at this level.

In the second step, transition state theory expressed in terms of Gibbs free energies was used to calculate the rate coefficients:

$$k_{\text{TST}}(T) = \chi(T) \cdot \frac{k_{\text{B}}T}{h} \cdot \left(\frac{RT}{p}\right)^{\Delta n-1} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

here ΔG^\ddagger is the Gibbs free energy difference between transition state without the transitional mode and reactant(s), Δn is the molecularity of the reaction, and $\chi(T)$ is a correction factor that accounts for quantum mechanical tunneling. The asymmetric Eckart potential was used in this work to calculate $\chi(T)$. The Gibbs free energies were obtained from the NASA polynomials calculated in the first step. Rate coefficients were calculated for temperatures ranging between 300 K and 2500 K in 50 K steps. The individual rate coefficients were finally regressed to modified Arrhenius expressions.

Bond scission reactions of peroxide molecules (ROOH) – *i.e.* products of the HO₂ recombination with the MF-yl and DMF-yl radicals – proceed through transition states with no pronounced barriers, hence one would have to use variational transition state theory to calculate rate expressions. Such calculations are tedious, and the possibility for the leaving OH moiety to form an H-bond with the

furanic oxygen creates additional problems. Therefore, we chose to estimate the rate expressions for these reactions based on the average rate coefficient for methyl peroxide dissociation taken from the NIST chemical kinetics database [52] and the benzylhydroperoxide dissociation rate coefficient by da Silva and Bozzelli [38]. Using the CBS-QB3-based equilibrium constants, the reverse rate coefficients of both reactions were calculated, and the average value was used as an estimate for all RO + OH association reactions considered in the present study. The corresponding O–O bond scission rate expressions were again obtained from microscopic reversibility.

Finally, pressure-dependent rate coefficients for the addition of O₂ and HO₂ to MF-yl and DMF-yl radicals were established with the QRRK method developed by Dean and co-workers and implemented in the code ChemDis [53,54]. Although more sophisticated software tools are available, past experience showed that the simpler QRRK approach leads to comparable results [55]. The pressure-dependence analysis was carried out for 500-2500 K and 0.01-100 bar using Ar as the bath gas. The Lennard-Jones parameters for the addition products were approximated with the values for benzene. Note that previous studies using the same method showed that the results are not very sensitive to the choice of these parameters [55]. Furthermore, these parameters of benzene are very close to those estimated for individual studied species [45] (within 20% differences). The ΔE_{all} value (average energy transferred by a collision) for Ar was taken as -334 cal mol⁻¹, which is the default value for argon provided by the program. The results were regressed for each pressure to modified Arrhenius expressions. Only the major reaction pathways were included in the pressure-dependence analysis, minor ones were omitted, as will be discussed in more detail in Section 3.1.

The error in energies calculated with the CBS-QB3 level of theory is within 1 kcal mol⁻¹. The uncertainty in the calculated rate coefficients is expected to be within a factor of 2. However, that of O₂-addition to the fuel radicals and ROOH dissociation are expected to be slightly higher (within a factor of 3) because the transition states are quite loose as mentioned earlier. Similarly, this order of uncertainty is applied for HO₂-addition to the fuel radicals. Furthermore, an additional uncertainty could be taken into account for the HO₂-addition reactions because a possible existence of the formation of initial van-der-Waals complexes was not considered in the rate coefficient calculations,

therefore total uncertainty in the rate coefficients of these reactions could be higher and within a factor of 5.

2.4 Simulation method

Simulations of the present flow reactor data were performed using the plug-flow reactor (PFR) module of the LOGESoft package [56]. To account for the potential heat release from the mixture during oxidation, a linear heat transfer coefficient was assigned in the simulations following the approach in [37]. For this, the reactor was divided into three zones: (1) a heating zone where the gas is heated to the reactor temperature, (2) the reaction zone at the set temperature of the reactor that includes heat released by the reactive mixture, and (3) a cooling zone. A python code [57] was written to forward the results from a previous zone as input parameters to the next zone. From the measured temperature profiles with 1 SLM of pure argon as validation, the heat transfer coefficient was estimated to be $10 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$, with an uncertainty of 5%. To assess a potential influence of heat release on the simulation results, measured and calculated temperature profiles at different set temperatures in a non-reactive flow of pure Ar were compared against simulations for the DMF1.0 mixture of Table 2 at these temperatures, see Fig. S1 (Supplemental Material 2). A very rapid temperature increase is observed when self-sustaining combustion occurs, *i.e.* at the highest temperatures studied, which for stoichiometric conditions and DMF is above $\sim 990 \text{ K}$. Similarly, this phenomenon was observed for MF and furan above $\sim 970 \text{ K}$, with a moderate dependence of this threshold also on equivalence ratio for all three fuels. Up to these temperatures, Fig. S1 demonstrates very good agreement of the simulations for the reactive mixture with the measurements in the non-reactive case. It was examined whether the occurrence of self-sustaining combustion in the high-temperature range would affect the simulated species profiles. Figure S2 provides an exemplary comparison of an isothermal simulation (using the temperature profile of the non-reactive case) with the modeling results using the estimated heat transfer coefficient of $10 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$. While differences are not dramatic, some influences are seen in the high-temperature region near and above $\sim 950 \text{ K}$. We believe that taking into account the possible heat release from the reactive mixture during oxidation is more reasonable in view of the

experimental observations at high temperatures, and have thus applied the non-isothermal approach throughout.

3. Results and discussion

Theoretical calculation and model construction results will be presented in Section 3.1. Experimental results will be discussed in detail in Section 3.2 together with model predictions and analyses. Special emphasis will be placed on the fuel conversion behavior, on the nature and mole fractions of fuel-specific intermediate species, and on the formation of potential pollutants.

3.1. Theoretical calculation and model construction results

With the approach described above, a reaction mechanism including 3145 elementary reactions among 524 chemical species (including also PAH species) was composed that encompasses LMT and HT oxidation of furan, MF, and DMF. This mechanism is available in CHEMKIN format together with thermodynamic and transport properties in Supplemental Material 3. Each species is labeled with its IUPAC International Chemical Identifier (InChI) to allow for unambiguous identification of the molecular structure. In the LMT model presented here, the Pressure Dependence Through Logarithmic Interpolation function (PLOG) was used to represent pressure-dependent rate expressions. The performance of this model was examined against the present LMT experiments as well as selected data sets taken from the literature. Overall, the data cover LMT and HT conditions for a range of pressures between 20 mbar at the low and 80 bar at the high end. Results of these performance tests are presented in Figs. S3-S11 (Supplemental Material 2).

Specifically, these selected LMT data include species-resolved JSR data for DMF at 10 bar [16] (Fig. S3), some species profiles measured in a flow reactor for MF at 1 bar [33] (Fig. S5), and earlier results for furan in a JSR at 1 bar [30] (Fig. S7). Also, global properties in the LMT regime include shock tube ignition delay times for DMF at 20 and 80 bar [16] (Fig. S4) and RCM ignition delay times of MF at 16 and 30 bar [29] (Fig. S6). The HT data include low-pressure flame experiments of DMF, MF, and furan [18-20] (Figs. S8-S10), and shock tube ignition delay times at 1.2-16 bar [24] (Fig.

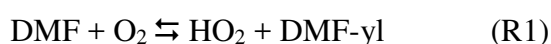
S11). In general, satisfactory agreement is observed between literature experiments and predictions with the new LMT model.

With the HT model that was extensively described in the previous studies [18-21,23] as a basis, the most important developments in the LMT oxidation include theoretical calculations of the rate coefficients for the following sets of reactions: H-abstractions from the lateral methyl groups of DMF and MF by O₂ and reactions of the resonance-stabilized fuel radicals 2-furylmethyl (MF-yl) and 5-methyl-2-furanylmethyl (DMF-yl) with HO₂ and O₂. The results of these calculations will be presented point-by-point in the following sections. Finally, additional important reactions that were changed in the model will be described.

3.1.1. *H-abstractions from the lateral methyl groups by O₂*

A preliminary analysis with the HT model [21] indicated that H-abstractions from the lateral methyl groups of DMF and MF by O₂ strongly affect the conversion of these fuels under LMT conditions, pointing to the need for good kinetic data for these reactions. Since their rate coefficients were only estimated in previous work, we have now used quantum chemistry computations for their calculation.

The resulting Arrhenius expressions (in cm³, mol, s, cal units) for the reactions:



and



are $k=2.9 \times 10^2 T^{3.34} \exp(-33300/RT)$ and $k=1.6 \times 10^2 T^{3.34} \exp(-34700/RT)$, respectively. Figure 1 presents these rate coefficients as a function of temperature. With an ~ 1 kcal mol⁻¹ lower barrier for the DMF *versus* the MF reaction, combined with the appropriate statistical factor of 2, the rate coefficient for R1 is ~ 4 times larger (in the studied temperature range) than that for R2. Figure 1 includes the rate coefficients used in the model of Somers *et al.* [27] and in our previous HT model [21]. In the model of Somers *et al.* [27], while these rate coefficients for DMF was estimated based on an Evans-Polanyi relationship, that of MF was estimated based simultaneously on these of DMF and toluene. The rate coefficients used in our previous HT model [21] were estimated using EXGAS

rate rules [40] with the pre-exponential factor of $7E+11$ per H-atom and the activation energy assumed as being equal to the enthalpy of reaction at 800 K. Significant differences are seen of up to an order of magnitude in the temperature range 700-1100 K, with deviations of earlier estimations from the present calculations noted in both directions. We expect the rate coefficients calculated in the present work to be more accurate and included those in the LMT model to improve its prediction capability. Note that due to the low bond dissociation energies (BDE) of C—H at allylic position, the rates of H-abstractions from the lateral methyl groups of MF and DMF are at least two to four orders of magnitude, in the studied temperature range, higher than those recommended (see in the core model or in [27]) for alkanes and benzene, respectively.

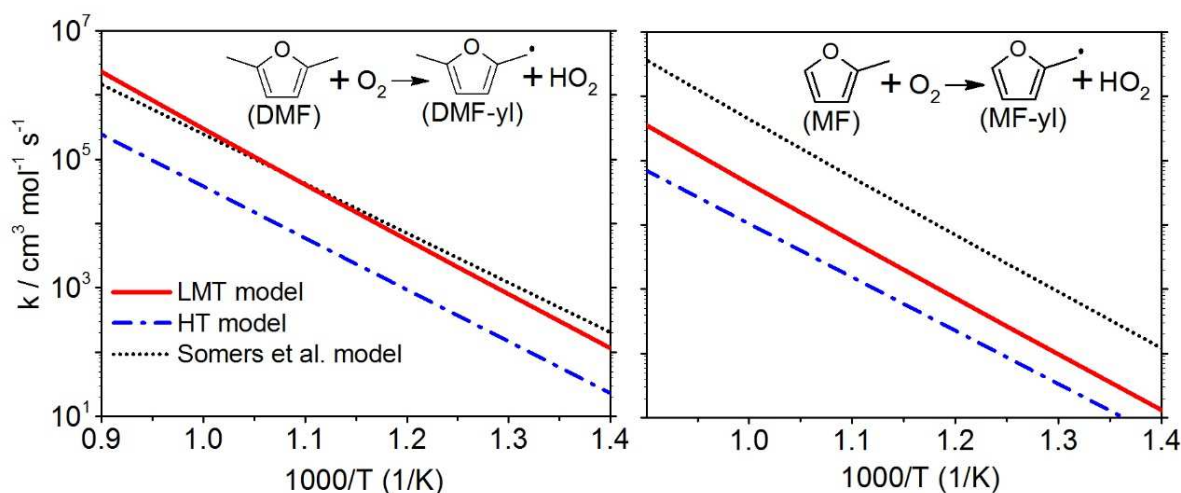


Figure 1. Rate coefficients of H-abstractions from MF and DMF by O_2 calculated in the present work and used in the present LMT model, compared with those estimated and used in the Somers *et al.* model [27], and with those estimated by EXGAS software [40] used in our previously published HT model [21].

3.1.2. Reactions of resonance-stabilized fuel radicals with HO_2

The bimolecular reactions of the HO_2 radical with the resonance-stabilized fuel radicals MF-yl and DMF-yl lead to the formation of a reactive OH radical. Therefore, they should be very important, especially at LMT conditions at which unimolecular decomposition of the fuel radicals is slow. We therefore examined these reactions in detail using the computational methods described above. While the potential energy surfaces (PES) and the optimized geometries of related species are available in

Supplemental Material 2 (Fig. S12 and Table S3, respectively), possible reaction pathways of MF-yl and DMF-yl with HO₂ are presented in Fig. 2, together with rate coefficients calculated at 940 K.

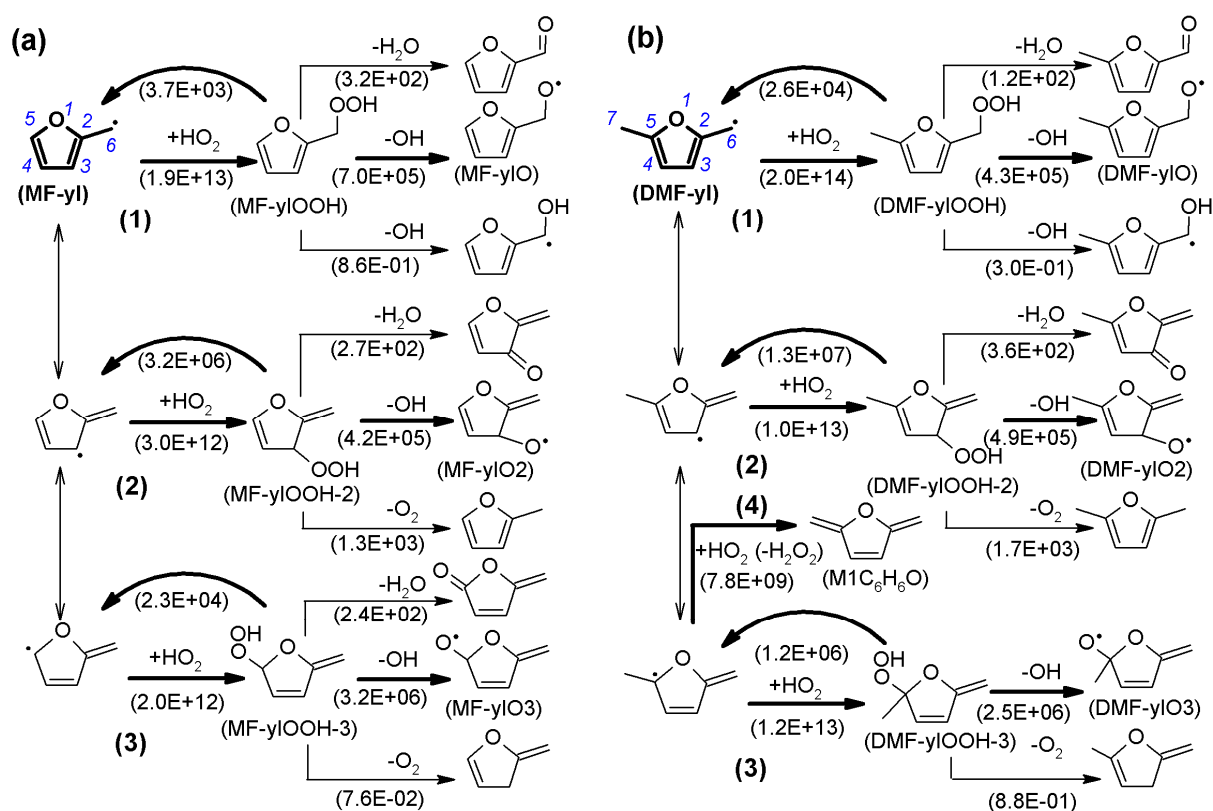


Figure 2. Pathways of the bimolecular reactions of the resonance-stabilized 2-furylmethyl (MF-yl) and 5-methyl-2-furanylmethyl (DMF-yl) radicals with the HO₂ radical. Thick arrows denote major channels that were included in the pressure dependence analysis. Below the arrows, rate constants calculated at 940 K are provided.

Because MF-yl and DMF-yl radicals are resonance-stabilized, HO₂ can combine to three distinct sites, *i.e.* at the CH₂ moiety, and in C3 and C5 position (positions are identified with italic numbers in Fig. 2). As shown in Fig. 2, HO₂-addition to the CH₂ moiety (channel 1) is faster than the two other options (channels 2 and 3). The O–O bond of peroxide species, MF-yIOOH and MF-yIOOH-3 *versus* DMF-yIOOH and DMF-yIOOH-3 produced by channels 1 and 3, respectively, breaks faster than the re-dissociation of the adduct to fuel radical + HO₂. These channels thus play an important role in converting a rather unreactive HO₂ to a reactive OH radical. The opposite situation is found for the peroxide species MF-yIOOH-2 and DMF-yIOOH-2 produced by channels 2, because their re-dissociation dominates, compared to other decomposition paths. From cleavage of the O–O bonds of

all these peroxide species, OH radicals are formed, and these reactions were identified as major channels because their rate coefficients (order of magnitude E+05 to E+06) are much higher than other forward dissociation pathways such as elimination of H₂O or O₂, and formation of an alcohol radical (order of magnitude E-02 to E+02). Note that due to the availability of a second lateral methyl group, an additional pathway, *i.e.* H-abstraction from DMF-yl by HO₂, was identified for DMF-yl (channel **4**) that does not exist for MF-yl. The rate coefficient of this reaction was also computed and included in the LMT model. All major channels are highlighted with thick arrows in Fig. 2. While the minor channels were omitted in the model to avoid complexity and additional uncertainty, the major ones were considered in the model and included in the pressure dependence calculations. The pressure-dependent rate coefficients (pressure range of 0.01-100 bar) together with high-pressure limiting ones are available in Supplemental Material 4. Such detail of reactions of MF-yl and DMF-yl with HO₂ is one of the distinguishing features of the present LMT model. Earlier models for the furanic fuels including our previously published HT model [18-21] and that of Somers *et al.* [16,26,27] considered only channel **1** without pressure dependence, and rate coefficients were only estimated. Note that according to the pressure-dependence analysis in the present study, the reactions of MF-yl or DMF-yl with HO₂ were found to be strongly influenced by pressure. Exemplarily, when pressure increases from 1 bar to 100 bar the rates of reaction MF-yl + HO₂ = MF-ylOOH and those of DMF-yl + HO₂ = DMF-ylOOH increase by factors of 4-12 (in the temperature range of 800-1100 K).

To replace the estimates in the HT model [21], we have also theoretically calculated the kinetic data of the subsequent reaction subset of the MF-ylO radical for the first time, and – because of the similar structure and close BDE of C_{lateral}–H and C_{lateral}–C_{ring} between MF-ylO and DMF-ylO – we have applied the rate coefficients computed for MF-ylO also for DMF-ylO without any modification as a first approximation. MF-ylO (or DMF-ylO) radicals can be consumed by several reactions (not shown in Fig. 2): (i) by C–H β-scission to produce H + furfural (C₅H₄O₂) or 5-methylfurfural (C₆H₆O₂), (ii) by C–C β-scission yielding furyl (furyl-2) or 5-methylfuryl (MF-yl-2) radicals + formaldehyde (CH₂O), and (iii) by isomerization to produce the radicals 2,3-dihydrofurfural-yl (MF23HCHO) or 2,3-dihydro-5-methylfurfural-yl (DMF23HCHO). The resulting Arrhenius

expressions (in cm^3 , mol, s, cal units) for reactions (i)–(iii) are $k_i=1.2\times 10^9 T^{1.44} \exp(-17300/RT)$, $k_{ii}=2.9\times 10^{14} T^{0.14} \exp(-31900/RT)$ and $k_{iii}=4.3\times 10^8 T^{1.22} \exp(-16700/RT)$, respectively (see also Supplemental Material 4). It should be noted that the reaction (i) is about 10-50 times faster than the two others in the studied temperature range because the $C_{\text{lateral}}\text{—H}$ bond (BDE ~ 11 kcal mol^{-1}) is much weaker than $C_{\text{lateral}}\text{—}C_{\text{ring}}$ bond (BDE ~ 29 kcal mol^{-1}), and most importantly, that the theoretical results obtained here are factors of 200-500 higher than the previous estimates [18-21] in the LMT regime.

3.1.3. Reactions of resonance-stabilized fuel radicals with O_2

Oxygen addition to the fuel radicals has been recognized as an important reaction class in LMT oxidation, associated with a high amount of formaldehyde that was detected here at low DMF and MF conversion. This experimental result motivated us to investigate this reaction class more profoundly. We have identified major pathways for O_2 -addition to MF-yl and DMF-yl radicals that can occur at the same three sites (*i.e.* CH_2 moiety, C3 and C5 positions) that were discussed above for HO_2 -addition. PES investigations showed that the MF-ylOO radical produced by O_2 -addition to the CH_2 moiety is sufficiently stable with respect to re-dissociation that isomerization and product channels become competitive. Moreover, the adducts formed by O_2 -addition to the C3 and C5 positions are considerably less stable and re-dissociation completely dominates, any product formation channel. More details of the PES and the optimized geometries can be found on Fig. S13 and Table S3 of Supplemental Material 2. Possible pathways for MF-ylOO and DMF-ylOO are shown in Fig. 3.

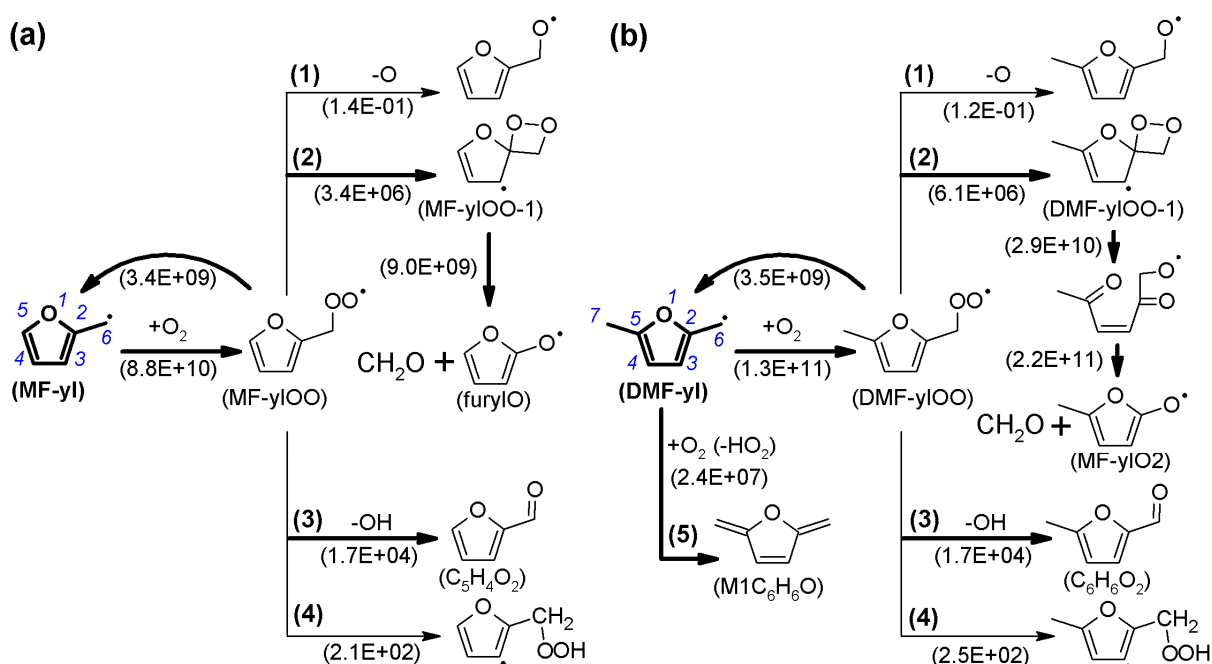


Figure 3. Pathways of the bimolecular reaction of MF-yl and DMF-yl with O_2 . Thick arrows denote major channels that were included in the pressure dependence analysis. Below the arrows, rate constants calculated at 940 K are provided.

As indicated in Fig. 3, O_2 -addition to MF-yl or DMF-yl to yield furanylperoxy (MF-yIOO) or methylfuranylperoxy (DMF-yIOO) radicals proceed with rate coefficients of around $1E+11$. Among the decomposition pathways of the adducts, re-dissociation dominates any other channel by at least three orders of magnitude. Nevertheless, re-dissociation and subsequent adduct formation create a quasi-steady state concentration of the adduct. Therefore, even if a product channel of the adduct is much slower than re-dissociation, it could become important if it is essentially irreversible because it acts as an outlet for the quasi-steady state system. Among product channels, channels 1 and 4 are much slower than channels 2 and 3. Channel 2 is an interesting option because it leads to the highly reactive spiro intermediates MF-yIOO-1 and DMF-yIOO-1. Although their formation is three orders of magnitude slower than re-dissociation of MF-yIOO or DMF-yIOO, they still consume the peroxy adduct and produce formaldehyde and furanyloxy (furylO) or methylfuranyloxy (MF-yIO2) radicals, respectively. Interestingly, it was found that in case of MF-yIOO-1, formaldehyde (CH_2O) was directly formed from the spiro intermediate. This is not the case for DMF-yIOO-1 because the corresponding spiro intermediate prefers to ring-open rather than to eliminate CH_2O . Still this sequence ultimately leads also to the formation of CH_2O . Channel 3 leads to OH + furfural (for MF)

or methylfurfural (for DMF). Although the rate coefficients are two orders of magnitude lower than for the competing channel **2**, the reaction could play a role because OH is formed. The current analysis agrees qualitatively with a theoretical study by Simmie and Metcalfe [58] for channels **3** and **4**. However, these researchers did not take the important CH₂O elimination (channel **2**) into account. Also, it is interesting to compare the theoretical analysis by Murakami *et al.* [39] for the structurally similar benzyl radical, resulting in an analogous reaction system to that suggested here. While the minor channels **1** and **4** were omitted in the present model to reduce its complexity, the major ones denoted by thick arrows in Fig. 3 were included in the model considering pressure-dependent rate constants for range of 0.01-100 bar. Note that the reactions of MF-yl and DMF-yl with O₂ were found to depend strongly on pressure; their rates increase by factors of 15-50 when increasing pressure from 1 bar to 100 bar. Because of the availability of a second lateral methyl group, already discussed above for the case of DMF-yl + HO₂ (Section 3.1.2.), H-abstraction from DMF-yl by O₂ (channel **5** in Fig. 3) was also included in the model. All pressure-dependent rate coefficients of the reaction systems MF-yl + O₂ and DMF-yl + O₂ are provided in Supplemental Material 4.

3.1.4. Other primary reactions relevant for LMT conditions

It was noted that the reaction of DMF-yl + CH₃O₂ potentially influences the reactivity of the DMF oxidation under LMT conditions [16]. The main channels for the DMF-yl and MF-yl + CH₃O₂ systems were thus included in the model, considering again that CH₃O₂ can add to the three sites (CH₂ moiety, C3 and C5 positions) of the resonance-stabilized MF-yl and DMF-yl radicals. The rate coefficients are assumed to be the same as those for the analogous reactions with HO₂.

Furthermore, recombination of DMF-yl and MF-yl with CH₃, forming 2-ethyl-5-methylfuran (MEF) and 2-ethylfuran (EF), respectively, contributes to the consumption of these fuel radicals and thus affects the overall reactivity at LMT conditions. These recombination reactions were not included in our previous HT model [21], and were now added with rate coefficients estimated from the recombination of CH₃ with the resonance-stabilized allyl radical [59]. The detailed reaction subsets

for MEF and EF consumption were also added, with kinetic data mainly estimated by analogy to DMF and MF.

A preliminary analysis indicated that OH-addition to the furan ring largely contributed to the consumption of DMF, MF, and furan at the studied LMT conditions. Moreover, potential products of this process such as acrolein (C_3H_4O) and methyl vinyl ketone (C_4H_6O) were experimentally detected with high mole fractions. Therefore, more accurate kinetic data than the estimated ones used in the HT model [21] were needed. The present LMT model has adopted reaction pathways and kinetics for OH-addition to MF and DMF from the recent CBS-APNO and G3 calculations by Somers *et al.* [16,26,27], and for OH-addition to furan from the CCSD(full)/6-311+G(3df,2p) computations by Mousavipour *et al.* [60].

Additionally, the MF sub-mechanism was improved by replacing previous estimates [21] for ring opening reactions of the MF-yl radical, H-addition reactions, unimolecular initiation reactions, and H-abstractions from MF by H and CH_3 with recently calculated rate coefficients from quantum chemical methods [27].

Finally, the furan sub-mechanism now includes the kinetic data for H-abstractions from furan by OH from the theoretical calculations of Mousavipour *et al.* [60]. H-abstractions by H and CH_3 were estimated based on theoretical calculations for such reactions at the C5 position of MF [27,34] to replace the kinetic data based on alkenes in the HT model [21]. For H-abstractions by HO_2 and CH_3O_2 , two approaches were tested that will be discussed further below. In the first case, the kinetic data of these reactions was taken from the RMG database [42], whereas in the second case, the present theoretical calculation results for H-abstraction from the C3 position of furan by HO_2 were adopted as a first approximation for H-abstractions by HO_2 and CH_3O_2 at all carbon sites of furan.

Reactions of fuel radicals (furyl-2, C_4H_5O-2 , and furyl-3, C_4H_5O-3) with HO_2 and CH_3O_2 were also considered and written as global reactions with estimated rate coefficients based on similar reactions of alkenyl radicals within the C_3-C_4 sub-mechanism in the core model. Since we observed that these reactions have no important role in controlling the oxidation behavior of furan at the present

LMT conditions, we abstained from performing further theoretical calculations to improve their kinetic data.

3.2. Experimental and model prediction results

About 35 species including reactants, intermediates, and products in the mass range up to $m/z=128$ were quantified in this study by EI-MBMS. After a discussion of the fuel conversion behavior, a detailed analysis of the most important intermediate species will be given, followed by an assessment of the formation of potential pollutants.

3.2.1. Fuel conversion

Figure 4 presents the mole fraction profiles of DMF, MF, and furan as function of temperature together with predictions with the present LMT model. All three fuels start to react in the 750-900 K range and are completely converted at 950-1100 K, depending on the fuel and equivalence ratio. In general, DMF conversion starts at lower temperatures compared to MF and furan in particular, which starts to react only at ~950 K. The width of the reaction zone decreases significantly from DMF to furan. As expected, the reaction zone shifts to lower temperatures with leaner mixtures, especially for DMF. NTC behavior was not clearly observed and no fuel consumption was detected experimentally below 700 K. An increasing dependence of the fuel conversion on equivalence ratio from furan to DMF is evident from in Fig. 4, a trend that seems to correspond with the number of lateral methyl groups in the fuel molecule. This behavior points to the importance of bimolecular initiation reaction with O_2 for DMF and MF conversion, whereas these reaction classes seem less important for furan conversion. Despite of some remaining deviations in the absolute values, the model predicts these experimentally observed trends quite well. For example, the experimental observation that DMF is consumed much faster under lean conditions than for the other equivalence ratios is in agreement with the JSR experiment of Somers *et al.* [16], and the LMT model predicts this behavior successfully (Figs. 4 and S3). According to sensitivity analyses, besides the H-abstraction reactions by O_2 the reaction $DMF-yI + O_2 \rightleftharpoons MF-yIO_2 + CH_2O$ was found to be also one of the reactions promoting strongly DMF conversion because the ring opening of the $MF-yIO_2$ radical leads ultimately to the formation of

CH₃CO which in turn supplies the CH₃ radical to the system. This fact combined with a difference in the initial mole fraction of O₂ could explain why DMF is consumed much faster under lean conditions than for the other equivalence ratios. The difference (Δ_1) in the initial mole fraction of O₂ between the fuel-lean and stoichiometric mixtures ($\Delta_1=0.08$, see Table 2) is two times higher than that (Δ_2) between the stoichiometric and fuel-rich mixtures ($\Delta_2=0.04$). In the case of MF, the similar reaction class, *i.e.* MF-yl + O₂ \rightleftharpoons furylO + CH₂O, still consumes the fuel radical (MF-yl), but cannot release the CH₃ radical due to an absence of the second lateral CH₃ group in the furylO structure. Therefore, under the fuel-lean condition the reactivity could be inhibited by this reaction resulting in the experimental profile of MF under this condition close to that of stoichiometric mixture as seen in Fig. 4b. However, although predicting very well the overall oxidation behavior of MF, the present LMT model cannot reproduce precisely the latter relative trend. In the case of furan, the lack of lateral methyl groups limits the role of abstraction reactions and thus the contribution of the created fuel radicals to controlling of the system reactivity, and therefore the dependence of reactivity of furan on the equivalence ratio is very slight. The present model reproduce very well this behavior.

At comparatively high fuel conversions, *i.e.* high temperatures (above ~1000 K for the DMF2.0 mixture and above ~980 K for the MF2.0 mixture) the LMT model starts to over-predict the fuel consumption (Fig. 4a,b), and therefore the simulated mole fraction profiles are slightly shifted to lower temperatures *versus* the experimental profiles, a potential influence of self-sustaining combustion as discussed above (Section 2.4). Mole fraction profiles of the major species O₂, CO, CO₂, and H₂O involved in the global fuel conversion are available in Figs. S14-S16 (Supplemental Material 2). As expected, both experiment and simulation show that CO, CO₂, and H₂O are produced in large amounts. Mole fractions of the two latter species increase with temperature and reach maximum values at highest fuel conversion, while for the fuel-lean and stoichiometric mixtures, the CO mole fractions reach maxima at intermediate temperatures.

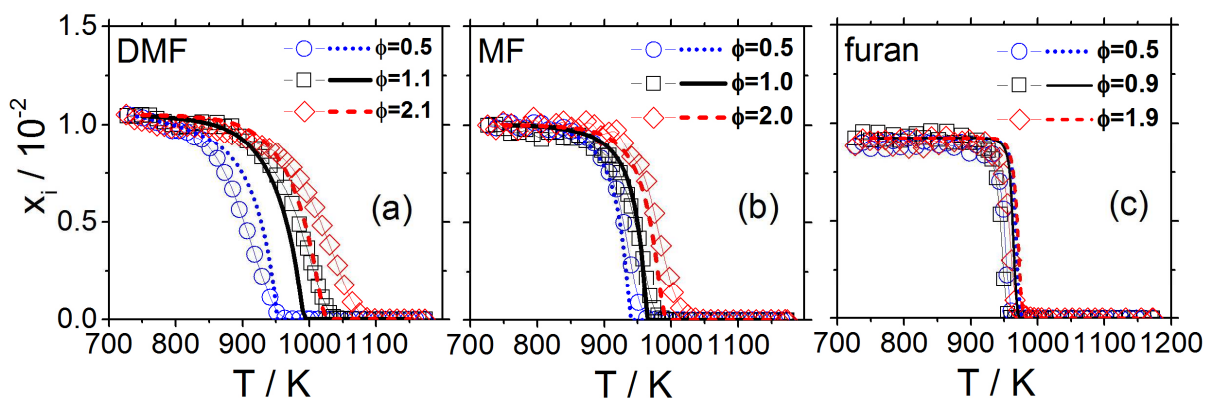


Figure 4. Fuel mole fractions as a function of reactor temperature. *Symbols:* experiment; *lines:* LMT model.

3.2.2. Fuel-specific intermediate species

An overview of the mole fractions of intermediate species detected in the oxidation of the three fuels is presented in Table 3 for $\phi \sim 1.0$ (*i.e.* mixtures DMF1.0, MF1.0, F1.0); maximum mole fractions are reported together with the temperatures at which they occur. Data for the three equivalence ratios studied for DMF, MF, and furan oxidation are given in Tables S4, S5, and S6 in Supplemental Material 2, respectively, to facilitate an overall comparison.

Table 3. Intermediate species mole fractions for the oxidation of furanic fuels at $\phi \sim 1.0$, determined experimentally by EI-MBMS at an ionization energy of 20 eV. Nomenclature: **M**: nominal mass; **IP**: ionization threshold (in eV). Calibration method: **a**: direct cold gas calibration, **b**: convolution of energy distribution and ionization cross section, **c**: as furfural. x_{\max} : peak mole fraction, $T(x_{\max})$: temperature at x_{\max} . Identification of the expected dominant isomer was based on the guidance of previous GC results for LMT oxidation of DMF [16] and for flames [18-20] when possible, otherwise the most plausible structures resulting from expected fuel decomposition pathways were assumed in a first approximation.

Species	M	IP	Calib.	Calibrated as	DMF		MF		Furan	
					x_{\max}	$T(x_{\max})$	x_{\max}	$T(x_{\max})$	x_{\max}	$T(x_{\max})$
CH ₄	16	12.60	a	Methane	3.2E-3	1047	1.8E-3	986	6.1E-4	955
C ₂ H ₂	26	11.40	a	Acetylene	8.0E-4	1041	5.6E-4	980	9.2E-4	955
C ₂ H ₄	28	10.51	a	Ethylene	4.4E-3	1047	4.0E-3	986	1.8E-3	955
CH ₂ O	30	10.88	b	Formaldehyde	1.4E-3	1030	1.5E-3	968	1.1E-3	949
C ₂ H ₆	30	11.52	a	Ethane	5.3E-4	1030	5.2E-4	968	7.4E-4	949
C ₂ H ₂ O	42	9.62	b	Ketene	3.4E-4	1025	2.1E-4	968	8.9E-5	949
C ₃ H ₆	42	9.73	a	Propene	6.0E-4	1030	3.9E-4	968	3.9E-5	955
C ₄ H ₂	50	10.17	b	Diacetylene	1.9E-5	1025	7.3E-6	968	3.4E-6	949
C ₄ H ₄	52	9.58	b	Vinylacetylene	1.1E-4	1025	2.4E-5	958	8.1E-6	955
C ₄ H ₆	54	9.07	a	1,3-Butadiene	7.1E-4	1019	2.1E-4	963	6.1E-5	949
C ₃ H ₄ O	56	10.10	b	Acrolein	4.5E-4	1019	5.3E-4	958	6.9E-4	944
C ₃ H ₆ O	58	9.96	b	Propanal	7.3E-5	1025	7.8E-5	968	5.1E-5	949
C ₅ H ₆	66	8.57	b	1,3-Cyclopentadiene	5.3E-4	1013	1.1E-5	968	1.8E-6	949
C ₄ H ₄ O	68	8.88	a	Furan	2.0E-4	1008	1.4E-4	958	fuel	
C ₄ H ₆ O	70	9.65	b	Methyl vinyl ketone	3.6E-4	1008	5.2E-4	958	-	-
C ₄ H ₆ O	70	9.73	b	2-Butenal	-	-	-	-	1.5E-5	949
C ₄ H ₈ O	72	9.52	b	2-Butanone	2.0E-5	1030	-	-	-	-
C ₄ H ₈ O	72	9.71	b	Isobutanal	-	-	2.2E-5	974	1.4E-5	949
C ₆ H ₆	78	9.24	b	Benzene	3.9E-4	1041	2.1E-5	986	2.3E-6	955
C ₅ H ₆ O	82	8.38	a	2-Methylfuran	3.8E-4	1002	fuel		3.4E-6	944
C ₇ H ₈	92	8.80	b	Toluene	3.7E-5	1030	3.8E-6	974	1.5E-6	955
C ₆ H ₆ O	94	8.49	b	Phenol	5.1E-4	1019	1.5E-5	968	4.5E-6	955
C ₅ H ₄ O ₂	96	9.22	b	Furfural	-	-	2.4E-4	952	-	-
C ₆ H ₈ O	96	7.8	a	DMF	fuel		-	-	1.7E-6	949
C ₈ H ₈	104	8.46	b	Styrene	1.1E-5	1036	1.4E-6	980	7.9E-7	955
C ₈ H ₁₀	106	8.76	b	Ethylbenzene	1.0E-5	1036	1.8E-6	968	7.8E-7	949
C ₆ H ₆ O ₂	110	NA	c	5-Methylfurfural	3.9E-4	985	-	-	-	-
C ₉ H ₈	116	8.14	b	Indene	5.0E-6	1025	9.2E-7	991	8.4E-7	955
C ₉ H ₁₀	118	8.54	b	Indane	6.3E-6	1030	1.3E-6	974	9.5E-7	955
C ₁₀ H ₈	128	8.14	b	Naphthalene	7.1E-6	1036	9.5E-7	974	9.2E-7	949

For the conditions shown in Table 3, peak mole fractions for intermediate species detected in DMF, MF, and furan oxidation occur in the temperature ranges 985-1047 K, 952-986 K, and 944-955 K, respectively. The observed temperature interval is strongly fuel-dependent, *i.e.* 62 K for DMF, 34 K for MF, and 11 K for furan, consistent with the fuel conversion behavior described above, where the reaction zone for DMF oxidation spreads wider than those of MF and furan. The very thin reaction zone of furan oxidation makes it more difficult to identify the first products of its LMT oxidation.

Several categories of species in Table 3 merit further inspection. First, small species such as CH₄, C₂H₂, and C₂H₄ were detected with high mole fractions for all fuels, and their profiles reach maximum values at temperature higher than those at which the fuels are already completely consumed (compare Fig. 4). The formation of these species is strongly affected by the equivalence ratio for all three fuels; their mole fraction increase with increasing equivalence ratio (see Tables S4-S6).

The second class of species with peak mole fractions at high temperatures includes aromatic species such as C₆H₆ (benzene), C₇H₈ (toluene), C₈H₈ (styrene), C₈H₁₀ (ethylbenzene), C₉H₈ (indene), C₉H₁₀ (indane), and C₁₀H₈ (naphthalene). Bicyclic species including C₉H₈, C₉H₁₀, and C₁₀H₈ were detected with lower mole fractions of a few ppm, especially in the oxidation of MF and furan. These species are certainly formed by secondary reactions that are not the focus of the present work. Rather, we are interested in the formation of species at lower temperature, where LMT chemistry could be more predominant; these species will be discussed in the next sections.

3.2.2.1. Early-stage products

Species with $m/z=110$ (for DMF oxidation) and $m/z=96$ (for MF oxidation) exhibit maxima at the lowest temperatures. Moreover, these species are of higher mass than the respective fuels and were detected with high mole fractions ($\times 10^{-4}$). They could be key intermediates in the LMT oxidation of DMF and MF. The difference between $m/z=110$ and 96 corresponds exactly to that between the mass of DMF ($m/z=96$) and MF ($m/z=82$). If the same principle is applied to furan ($m/z=68$), the species at $m/z=82$ could be a key intermediate in the LMT oxidation of furan. However, as evident from Tables 3 and S6 (Supplemental Material 2), the species at $m/z=82$ was detected with very low mole fraction (a few ppm) even though its peak is found at the lowest temperature. Therefore, the main mechanism for the LMT oxidation of furan seems to be different. For furan, a low-temperature species at $m/z=56$ was detected with high mole fractions ($\times 10^{-4}$), which was evaluated as acrolein, and may be a product of OH-addition to the furan ring as it will be discussed later.

Hence, we now discuss first the formation of the species at $m/z=110$ and 96 in the oxidation of DMF and MF, respectively. Their mole fraction profiles are presented in Fig. 5. Based on a fuel-

destruction analysis, two species at $m/z=110$ could be expected for DMF oxidation, namely 5-methylfurfural ($C_6H_6O_2$) and 2-ethyl-5-methylfuran (MEF). Under the studied LMT conditions, the species was evaluated as 5-methylfurfural because its concentration is lower in the fuel-rich mixture than in stoichiometric and fuel-lean mixtures (see Fig. 5 and Table S4). This behavior indicates a more likely addition of oxygenated species – such as HO_2 , CH_3O_2 – to fuel radicals to form higher-mass oxygenated species than addition of hydrocarbon species as *e.g.*, CH_3 . The observed species at $m/z=96$ in MF oxidation, expected to be either furfural ($C_5H_4O_2$) or ethylfuran (EF), was evaluated as furfural for similar reasons. The LMT model predicts the formation trends of both species quite well and captures especially the effect of the equivalence ratio. Note that when the respective contributions of MEF and EF are taken into account, the simulated profiles in Fig. 5 will be affected only slightly in the lean case ($\sim 10\%$) and somewhat more significantly (up to $\sim 70\%$) under fuel-rich conditions.

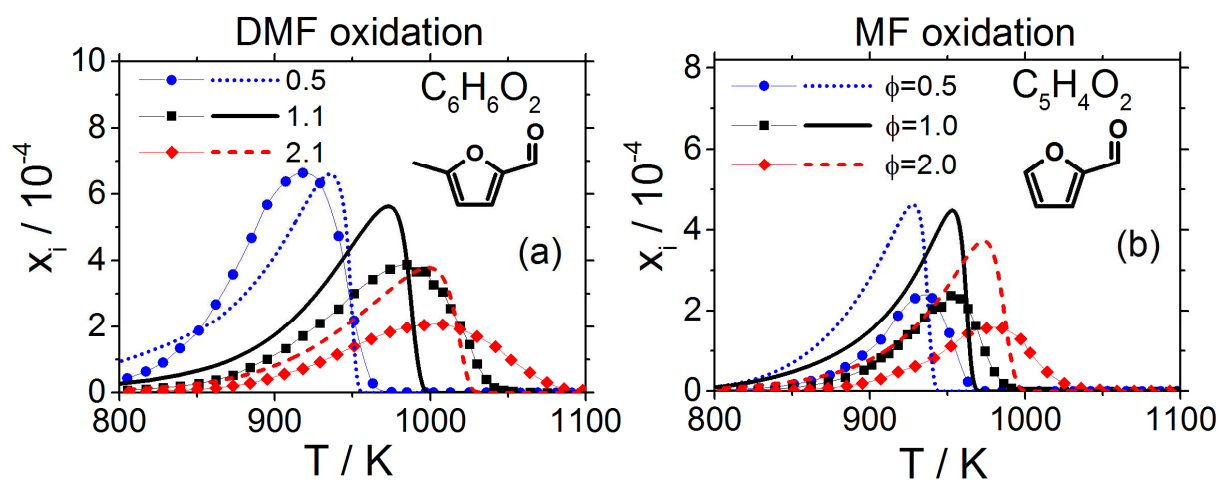


Figure 5. Low-temperature intermediates detected at $m/z=110$ and 96 in the oxidation of DMF (a) and MF (b), respectively. Species were evaluated as 5-methylfurfural ($C_6H_6O_2$) and furfural ($C_5H_4O_2$). *Symbols*: experiment at different equivalence ratios; *lines*: LMT model.

To better understand the early stages of the oxidation of DMF, MF, and furan in the present flow reactor, a ROP analysis of their consumption was performed with the LMT model at $\phi \sim 1.0$ (mixtures DMF1.0, MF1.0, F1.0), integrated over the region of 0-10% fuel conversion, corresponding to a temperature range of 900-950 K. The results of this analysis are shown in Fig. 6.

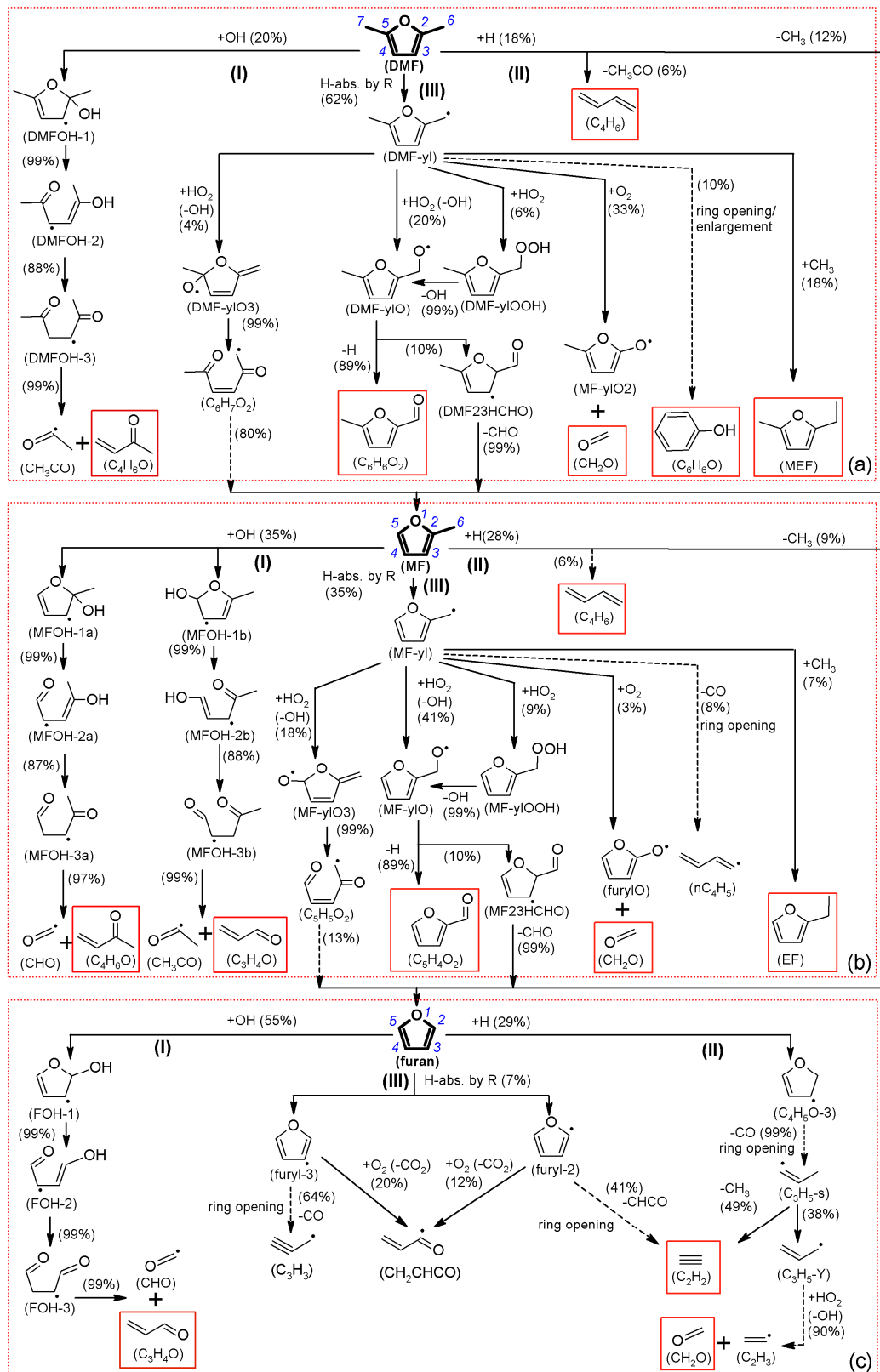


Figure 6. Reaction pathway (ROP) analysis for the consumption of DMF, MF, and furan at $\phi \sim 1$ (mixtures DMF1.0, MF1.0, F1.0) using the LMT model. Percentages given are relative rates of consumption of a species, integrated over the region of 0-10% fuel conversion that corresponds to a temperature range of 900-950 K. Primary stable intermediates are highlighted by solid boxes; they were also detected in the experiment. Dashed arrows represent the product(s) of a series of radical reactions within the current mechanism.

At the analyzed conditions, DMF is largely (62%) consumed by H-abstractions from the lateral methyl groups (channel **III**). H-abstraction reactions are still important for the consumption of MF (35%), but they make only a small contribution (7%) to furan consumption. This trend is in agreement with the difference in the number of lateral methyl groups between the three fuels. Note that the BDE of the C–H bonds in the lateral methyl group (~ 85 kcal mol⁻¹) is much lower than that of the C–H bond in the ring (~ 119 kcal mol⁻¹) [20]. In the LMT range, OH-additions to the ring (channel **I**) become important, especially for furan, and contribute to the fuel consumption with 55% for furan, 35% for MF and 20% for DMF. This higher importance of OH-addition for furan *versus* MF and DMF results from the slow H-abstractions from furan. Fuel consumption through H-addition reactions (channel **II**) is not as significant, but still relevant with 29% for furan, 28% for MF, and 18% for DMF. Note that all primary stable species resulting from these important pathways (identified by boxes in Fig. 6) were detected in the experiment with relatively high mole fractions (Tables 3, S4-S6). It is also worth noting that most of the reactions of the fuel radicals DMF-yl and MF-yl that were theoretically investigated in the present study appear in the ROP analyses and demonstrate the importance of such systematic computations.

Indeed, it is seen by following the pathways in Fig. 6 that the resonance-stabilized DMF-yl and MF-yl radicals react with HO₂ to form OH and DMF-ylO or MF-ylO (Note that reactions with CH₃O₂ showed only minor contributions and have thus been omitted in Fig. 6 for simplicity). DMF-ylO and MF-ylO in turn decompose to H + C₆H₆O₂ or H + C₅H₄O₂. These furfural species were found to reach their maximum mole fractions at the lowest temperatures, as described above, and largely consumed by H-abstractions from lateral carbonyl groups due to the weakness of C–H bonds in the (BDE ~ 90 kcal mol⁻¹) (not shown in Fig. 6). Since these reaction sequences produce two reactive species, namely OH and H, they are very important in controlling the reactivity and their detailed and accurate description is therefore highly valuable. This explains why the present LMT model can predict, much better than the published previous HT version [21], the fuel conversion and primary species such as furfural species (C₆H₆O₂ and C₅H₄O₂) and species produced by comparative pathways such as phenol (C₆H₆O) (see Fig. S17 in Supplemental Material 2).

For a better overview on the fuel reactions over temperature ranges and equivalence ratios used in the present flow reactor, ROP analyses for DMF, MF, and furan at higher fuel conversions (*i.e.* higher temperatures) than that of the analyses shown in Figure 6 and also for the fuel-lean/-rich mixtures were performed. The results indicated the same reactions involved in the consumption of these fuels, however, their respective importance is different (not shown in the figures of this paper). Particularly, when the fuel conversion increases up to 90%, the importance of H-addition to double bonds of fuels is enhanced by a factor of 60% compared to that presented in Fig. 6, and that of the ring opening of the fuel radicals increase by a factor up to three, whereas that of reactions of fuel radicals with O₂ is reduced fourfold. When keeping the same fuel conversion but decreasing or increasing the equivalence ratio, the importance of reactions involving oxygenated radicals such as O₂, OH and HO₂ is slightly enhanced or reduced, respectively, while an opposite behavior is noted for reactions involving non-oxygenated species such as H and CH₃. Exemplarily, when the equivalence ratio decreases from 1 to 0.5, the contribution of the OH-addition reactions to the consumption of DMF and MF increases by a factor of ~30%, while that of the recombination of DMF-yl and MF-yl with CH₃ to the consumption of these fuel radicals decrease by a factor of ~40%.

3.2.2.2. Formaldehyde and other key species

Reactions of the fuel radicals DMF-yl and MF-yl with O₂ contribute to their consumption with 33% and 3%, respectively (Fig. 6), leading to the formation of formaldehyde. Furthermore, as mentioned earlier, the mole fraction of CH₂O increases very early in DMF oxidation. The measured CH₂O profile for DMF oxidation is shown in Fig. 7 (for mixture DMF1.0) together with species involved in the DMF-yl reactions including C₆H₆O₂ and C₆H₆O (phenol); also, C₂H₆ is included that is known to be formed mainly from CH₃ self-recombination to indicate the presence of CH₃.

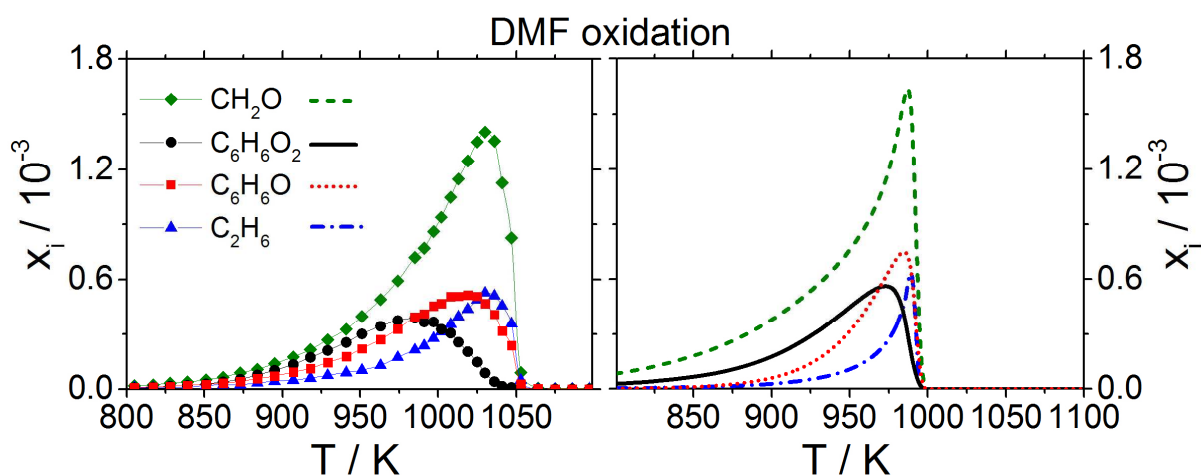


Figure 7. Mole fraction profiles of CH_2O (formaldehyde) and of selected primary products of fuel radical reactions in DMF oxidation (DMF1.0 mixture): $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ (5-methyl-2-furfural) and $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (phenol); also included is the profile of C_2H_6 (ethane) as a typical CH_3 recombination product. *Left panel:* experiment, *right panel:* LMT model.

Relative trends between species profiles from the experiments and simulations are in quite good agreement, with simulated peak positions shifted to lower temperature, however. Especially $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ and CH_2O mole fractions increase quite early as an indication of LMT reactions. Indeed the ROP analysis at low ($\sim 10\%$) DMF conversion shows about 50% of CH_2O to be formed by the reaction $\text{DMF-yl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{MF-ylO}_2$. CH_2O reaches its maximum only at relative high temperature, however, and at a similar peak location as C_2H_6 , indicating the presence of CH_3 that might thus contribute to the formation of CH_2O at high temperatures. From a ROP analysis with increasing temperature, $\text{CH}_3\text{O} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H} (+\text{M})$ is seen to gain substantial importance above 980 K over the $\text{DMF-yl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{MF-ylO}_2$ reaction that is dominant in the low-temperature regime. The inclusion of the $\text{DMF-yl} + \text{O}_2$ reaction leads to improved predictions of CH_2O yields with the LMT model in comparison to the model of Somers *et al.* [16,26,27], especially in the fuel-lean case (see Fig. S18 in Supplemental Material 2). It is important to note that, according to sensitivity analyses, the reaction $\text{DMF-yl} + \text{O}_2$ is also found to considerably enhance the conversion of DMF, especially under fuel-lean conditions (compare Fig. S18) as mentioned earlier. Phenol that is known as an important species resulting from a ring opening/ring enlargement reaction sequence from the DMF-yl radical [20], was detected with lower mole fraction than CH_2O and a maximum at lower temperature than CH_2O and C_2H_6 (see Fig. 7). This trend is also well predicted by the model.

Regarding the consumption of MF, the contribution of MF-yl + O₂ is smaller than in the analogous case for DMF (compare Figs. 6a, 6b). Nevertheless, as shown in Fig. 8, the mole fraction profile of CH₂O increases already at low temperatures. At low fuel conversion, the ROP analysis indicates that the reactions MF-yl + O₂ contribute only in part to the formation of CH₂O (Fig. 6b). Another source for CH₂O is the reaction of MF-yl with CH₃O₂ which forms CH₃O and MF-ylO, both in turn can decompose to form CH₂O. Similarly to the case of DMF, the CH₂O profile peaks at relatively higher temperature than primary species from the fuel radical (MF-yl) such as C₅H₄O₂ (furfural) and C₄H₄ (vinylacetylene), see Fig. 8a and Table 3 (for MF1.0) for the same reasons as discussed above for DMF. At low temperatures, the contribution of ring opening *via* the formation of *n*-C₄H₅ radical to the production of C₄H₄ is less important than reactions of this radical with oxygenated species; therefore C₄H₄ was detected with low concentration although it exhibits its maximum at low temperature (Table 3, Fig. 8a). Both the experimental and simulated results are in reasonable agreement regarding relative trends. The simulated profiles, especially that of CH₂O, are noted to decrease faster, pointing towards a possible influence of the aforementioned self-sustaining combustion in the high-temperature range.

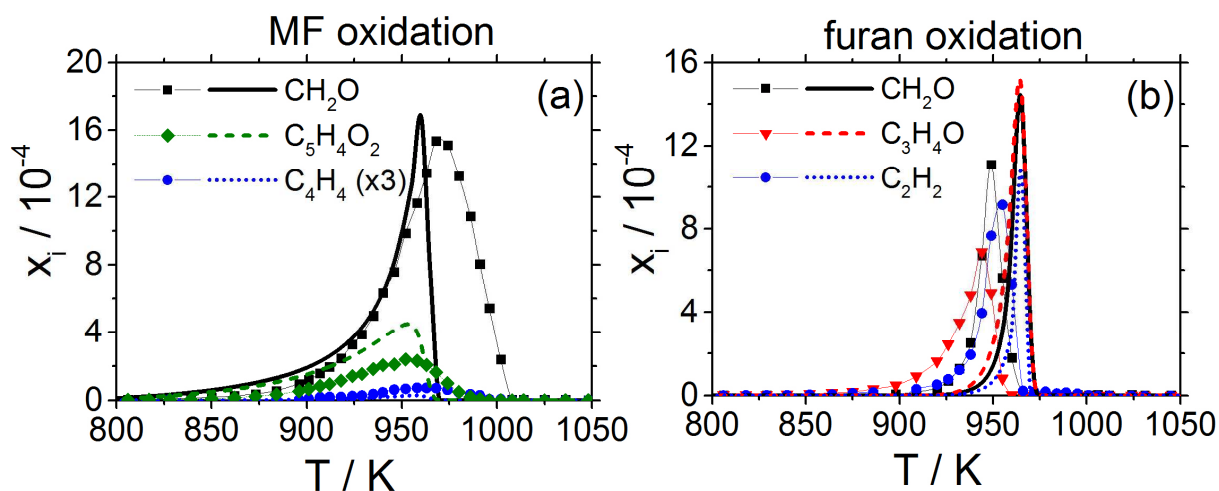


Figure 8. (a) MF oxidation at $\phi \sim 1$ (MF1.0 mixture): mole fraction profiles of CH₂O and selected primary products of fuel radical reactions including C₅H₄O₂ (furfural) and C₄H₄ (vinylacetylene); for C₄H₄, results from experiment and simulation were multiplied by a factor of 3 to facilitate comparison. (b) Furan oxidation at $\phi \sim 1$ (F1.0 mixture): mole fraction profiles of C₃H₄O (acrolein), CH₂O, and C₂H₂. Symbols: experiment, lines: LMT model.

Figure 8b provides the mole fraction profile of the lowest-temperature intermediate for furan oxidation, acrolein, together with CH_2O and C_2H_2 . Significant differences were found in comparison to the DMF and MF experiments under similar conditions. Firstly, the present experiments did not identify high concentrations of primary intermediates resulting directly from the fuel radicals, *i.e.* furyl-2 and furyl-3. The reason is that H-abstractions from furan are very slow, resulting in low concentrations of the furyl-2 and furyl-3 radicals. Only a species at $m/z=82$, evaluated as MF, was detected at very low mole fractions (2.9×10^{-6} - 4.1×10^{-6} , see Tables 3 and S6) that could be produced from the recombination of furyl-2 with CH_3 . Second, the reaction zone in furan oxidation is very thin, and it is difficult to distinguish the locations of the maximum mole fraction in Fig. 8b. It seems that the experimental profile of $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ increases already at lower temperatures than those of C_2H_2 and CH_2O , and the LMT model predicts this trend correctly. According to the ROP analysis, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ is mainly produced via several steps starting from OH-addition at the C2 or C5 positions of the furan ring (channel I in Fig. 6c). This reaction sequence is the main consumption path of furan at LMT conditions, suggesting that OH-addition to the ring could be the most important process under these conditions. This behavior is, thirdly, again different in comparison to that of DMF and MF for which the reactions of fuel radicals (DMF-yl, MF-yl) with small oxygenated species to produce furfurals seem more important. Fourth, the profile of CH_2O (Fig. 8b) at low fuel conversion behaves differently from those for DMF and MF oxidation: While CH_2O can be produced from reactions of the fuel radical (DMF-yl and MF-yl) in DMF and MF oxidation, respectively, the ROP analysis for furan oxidation indicates that CH_2O is not a result of the reactions of the fuel radicals (furyl-2 and furyl-3), but mainly produced from the reaction of HO_2 with allyl ($\text{C}_3\text{H}_5\text{-Y}$) radical that is mainly a product of H-addition to the furan ring (channel II in Fig. 6c).

The reactions of channel I in Fig. 6, namely OH-addition to the C2 or C5 positions of the ring, lead to the formation of acrolein ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$) for furan oxidation as mentioned above (Fig. 6c) and produce mainly methyl vinyl ketone ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$) in DMF oxidation (Fig. 6a). Due to the asymmetric structure of MF, OH-addition to MF leads to the formation of both $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ and $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ (Fig. 6b). These species were detected with quite high mole fractions in the experiment (Table 3). Comparing the temperatures

for their occurrence determined in the experiments, these products, namely C_4H_6O in DMF oxidation as well as C_4H_6O and C_3H_4O in MF oxidation, exhibit their maxima at higher temperatures than 5-methylfurfural and furfural, respectively (Table 3). The mole fraction profiles of C_4H_6O and C_3H_4O are given in Fig. 9 for $\phi \sim 1$ (DMF1.0, MF1.0, F1.0 conditions) for the three fuels. The model over-predicts the peak mole fractions of these species by factors of 1.5-2, close to the experimental uncertainty, while differences are noted in the shapes of the profiles especially for DMF and furan. Interestingly, the prediction for DMF oxidation suggests a maximum at lower temperatures while the opposite trend is seen for furan oxidation, indicating that different mechanisms could contribute to this behavior. Part of the discrepancies could be influenced by the adopted high-pressure limiting rate coefficients for the OH-addition reactions that were available in the literature [27,60], and thus suggest a more detailed treatment of the possibly complex pressure dependence of this reaction class.

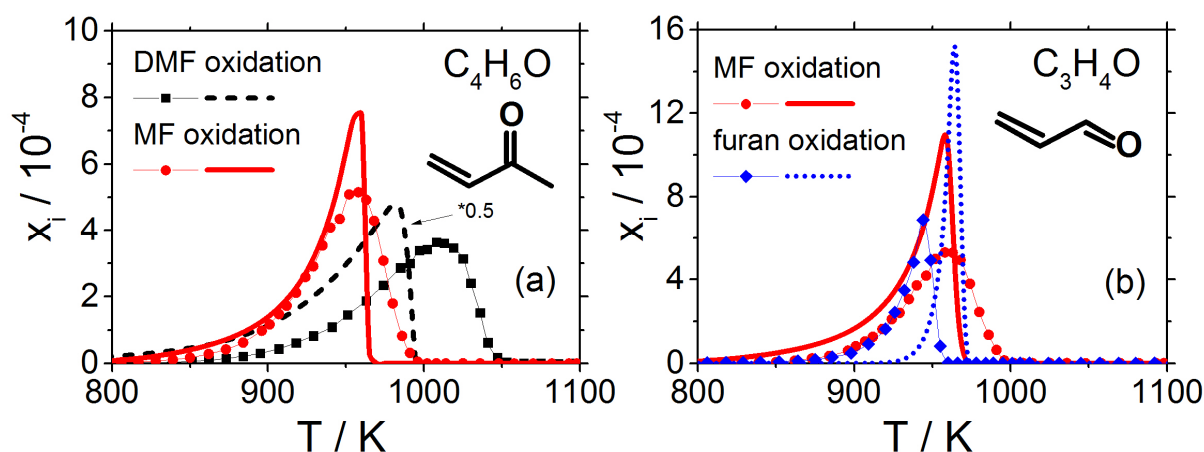


Figure 9. Mole fraction profiles of C_4H_6O (methyl vinyl ketone) and C_3H_4O (acrolein), *i.e.* two main products of OH-addition to DMF, MF, and furan at $\phi \sim 1$ (DMF1.0, MF1.0, F1.0 mixtures). Symbols: experiment; lines: LMT model.

The sequential occurrence of OH- and H-addition reactions is addressed in Fig. 10 for DMF and MF. The mole fraction of acrolein as the product of OH-addition to the furan ring was seen to increase already at lower temperatures than those of CH_2O and C_2H_2 as the products of H-addition (see Fig. 8b). This sequence is also experimentally observed for MF oxidation as demonstrated in Fig. 10b, where C_4H_6O , a selected product of OH-addition to MF, rises earlier than that of C_4H_6 (1,3-butadiene),

a selected species of H-addition to MF. This trend is well predicted by the model, and it seems logical because OH-addition is dominant at LMT conditions, whereas H-addition is important at higher temperatures. The same trend is also predicted for DMF oxidation by the model, with a similar low-temperature increase for both species seen in the experimental data in this case (Fig. 10a). This may be in contrast with the results for DMF in a JSR at 10 bar of Somers *et al.* [16] which showed the mole fraction of C_4H_6 to increase significantly slower than that of C_4H_6O at these conditions.

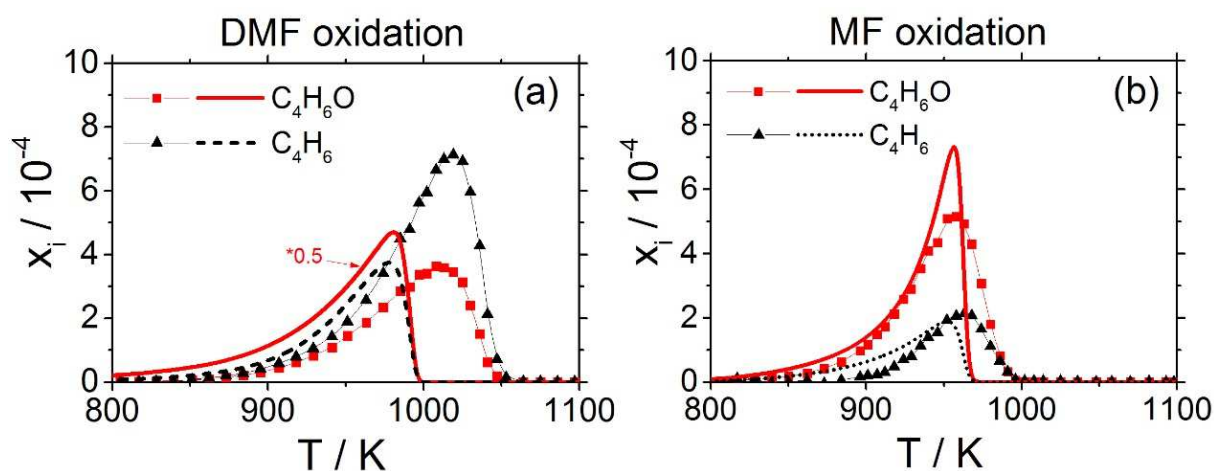


Figure 10. Comparison of the sequence of OH- and H-addition reactions to the furan ring. The mole fractions of C_4H_6O (methyl vinyl ketone), a selected product of OH-addition to the ring, and C_4H_6 (1,3-butadiene), a selected product of H-addition to the ring are shown for DMF and MF oxidation at $\phi \sim 1$ (DMF1.0, MF1.0 mixtures). *Symbols: experiment, lines: LMT model.*

3.2.2.3. Influence of equivalence ratio on key intermediates

Figure 11 addresses the influence of equivalence ratio by presenting maximum mole fractions of selected primary fuel-specific intermediates in the oxidation of DMF, MF, and furan at lean ($\phi \sim 0.5$), near-stoichiometric ($\phi \sim 1$), and rich ($\phi \sim 2$) conditions. In each case, key intermediates were chosen as products from HO_2 , O_2 , and OH-addition as well as reaction pathways involving H-atoms and CH_3 radicals. For DMF (Fig. 11a), both experiment and simulation show a strong effect of equivalence ratio on the formation of intermediates. As might be expected, mole fractions of CH_2O , C_4H_6O , and $C_6H_6O_2$ – resulting from channels that involve oxygenated reactants – decrease with increasing equivalence ratio, whereas those of C_4H_6 , C_5H_6O , and C_6H_6O – to a major extent products of pathways

such as addition of H or CH₃ as well as ring opening/enlargement reactions – are seen to increase. In the case of MF (Fig. 11b), a largely similar pattern is seen where again mole fractions of C₄H₆O and C₅H₄O₂ as products of MF-yl reactions with HO₂ and OH-addition pathways decrease not unexpectedly with increasing equivalence ratio, whereas both C₄H₆ and C₄H₄O (results of H-addition reactions) increase with increasing equivalence ratio. For CH₂O and C₃H₄O, somewhat different trends are seen in experiment and simulation. Especially in the case of furan (Fig. 11c), the effect of equivalence ratio on CH₂O in particular seems not significant. The lack of lateral methyl groups limits the role of abstraction reactions and this might be the reason for this small dependence of intermediate species yields on the equivalence ratio. The somewhat contrasting behavior between DMF and furan could result from the importance of the DMF-yl + O₂ for CH₂O formation in DMF oxidation *versus* the simultaneous dependence of the CH₂O formation on H-addition and subsequent reaction with HO₂ in the case of furan.

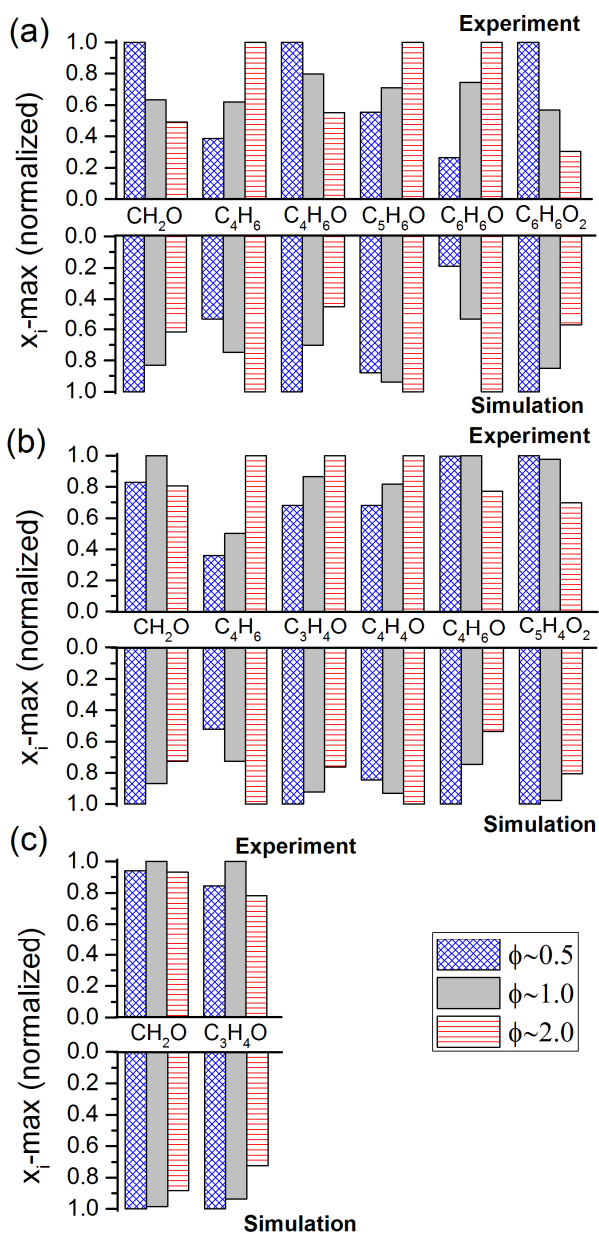


Figure 11. Effects of equivalence ratio on the maximum mole fractions of selected fuel-specific intermediates in the oxidation of DMF (a), MF (b), and furan (c). In each figure, top: experiment, bottom: LMT model. For clarity, normalization by the highest value is performed, and mole fraction scales have been inverted for the simulations.

3.2.3. Comparison of the formation of potential pollutants

Since the clean combustion performance of advanced biofuels is a key aspect of their use, we have analyzed and will compare the formation of potential pollutants by the three furanic fuels. For the first time, this comparison can be systematically performed between DMF, MF, and furan under the present

near-identical LMT conditions. It can also be extended to analyze such trends between the flow reactor and flame configurations, addressing different pressure, temperature, and transport regimes.

3.2.3.1. Comparison between DMF, MF, and furan at LMT conditions

Figure 12 presents the experimental and simulated maximum mole fractions of selected undesirable and hazardous species formed during the oxidation of DMF, MF, and furan for near-stoichiometric conditions (*i.e.* DMF1.0, MF1.0, and F1.0), together with the structure of the respective main expected isomer and its pollutant potential based on [61,62]. These pollutants include firstly selected highly toxic/carcinogenic species, such as formaldehyde (CH_2O), ketene ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$), acrolein ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$), methyl vinyl ketone ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$), phenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$), and furfural ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$), and secondly important soot precursors such as acetylene (C_2H_2), propene (C_3H_6), 1,3-butadiene (C_4H_6), 1,3-cyclopentadiene (C_5H_6), benzene (C_6H_6), and naphthalene (C_{10}H_8). Note that some of these soot precursors are also carcinogenic. The hazard identification of 5-methylfurfural ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) seems not yet clear, but because of its specificity in DMF oxidation, this species is also included in this comparison.

As a very important result it must be noted that several highly toxic species were experimentally detected and consistently predicted by the LMT model for these conditions. In general, maximum mole fractions of small species such as C_2H_2 and CH_2O are quite similar for the three fuels, whereas the formation of larger hazardous species is very different, with their nature depending strongly on the fuel structure. Under near-identical conditions, the oxidation of DMF and MF produces much higher amounts of $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ than the oxidation of furan. Furthermore, DMF oxidation produces substantially more $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, and soot precursors. However, MF oxidation results in much larger mole fractions of $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, and a concern of the furan oxidation is the production of higher amounts of $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$. However, the formation of $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ is also not negligible for DMF and MF oxidation. The high ability of the furanic fuels to form $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ and $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ is related to the important influence of the OH-addition to the furan ring under LMT conditions (compare Fig. 6) that leads directly to the formation of these species. Based on sensitivity analyses, the formation of these highly toxic species produced in DMF and MF oxidation was found to be strongly related to the reactions

DMF + O₂, DMF-yl + O₂, DMF-yl + HO₂ (for DMF) as well as MF + O₂, MF-yl + O₂, DMF-yl + HO₂ (for MF), which have been theoretically calculated in the present work.

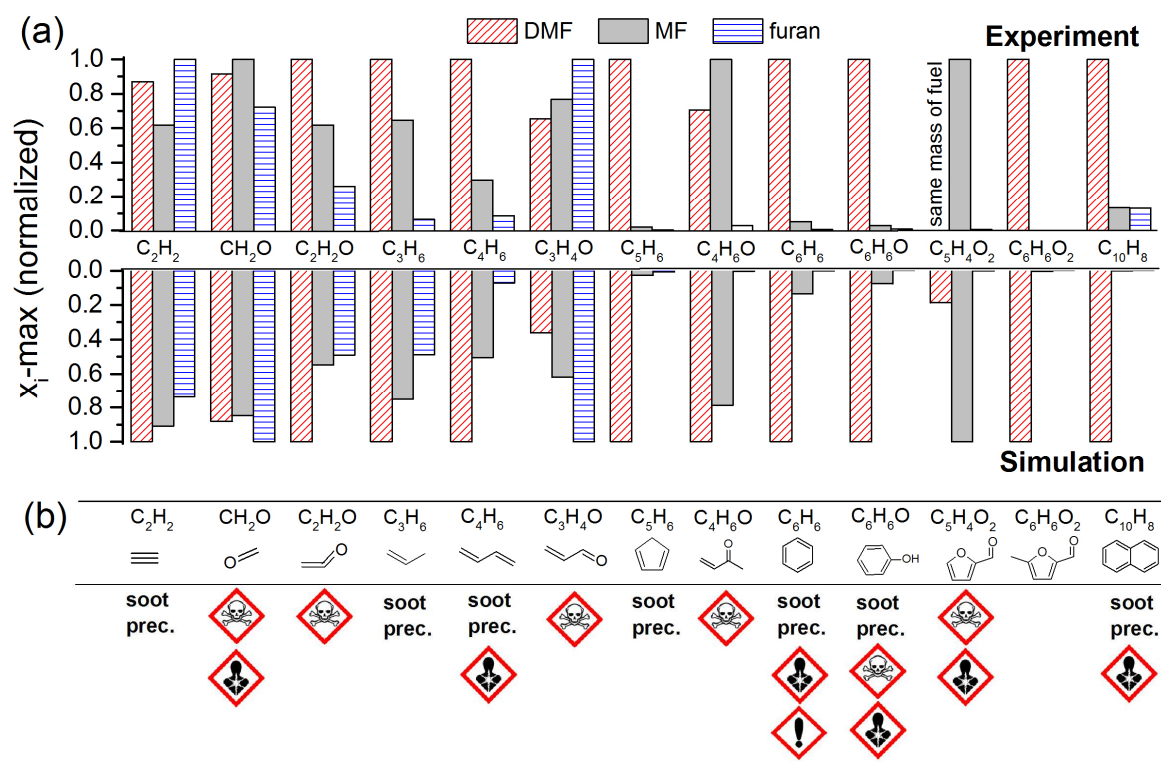


Figure 12. (a) Maximum mole fractions of selected undesirable and hazardous compounds for DMF, MF, and furan oxidation. *Top*: experiments at $\phi \sim 1$ (DMF1.0, MF1.0, F1.0 mixtures), *bottom*: LMT model predictions. For clarity, normalization by the highest value is performed, and mole fraction scales have been inverted for the simulations. (b) Structure of the respective main expected isomer and its pollutant potential based on [61,62]. Hazard pictograms are based on the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS) system. *Soot prec.*: soot precursor.

Both experiment and model indicate that C₅H₄O₂ is formed in much higher mole fractions during MF oxidation (Fig. 12) than in DMF and furan oxidation, because, as described above, furfural can be produced directly by a dominant path of fuel radical (MF-yl) consumption at LMT conditions (Fig. 6b). C₆H₆O₂ is a fuel-specific intermediate of DMF oxidation at LMT conditions (Fig. 6a), therefore its mole fraction is much higher for DMF than for MF and furan (Fig. 12). This induces also a higher amount of C₂H₂O in DMF oxidation, because ketene is formed, under the present conditions, largely from a pathway starting from 5-methylfurfural through a succession of H-abstractions/CO

elimination/ring opening/ β -scission reactions leading to the formation of propargyl radical (C_3H_3) which in turn reacts with O_2 to form ketene by the reaction $C_3H_3 + O_2 \rightleftharpoons C_2H_2O + CHO$.

DMF has a higher ability to form phenol and soot precursors compared to less substituted furans. Similar trends have been also observed in previous premixed flames [20, 21], and in part also in non-premixed flame studies [63] where especially MF may also form additional soot precursors in high quantities such as benzene. For the flow reactor conditions investigated here, the main routes leading to the formation of phenol and soot precursors from DMF seem quite similar to those under flame conditions [20, 21]. This ability results from the ring enlargement of a radical yielded from the ring opening of the resonance-stabilized DMF-yl radical. As demonstrated from theoretical calculations and detailed in the study of Sirjean et al. [23], due to the availability of the second lateral methyl group the DMF-yl radical can favorably react by ring enlargement through several steps to give cyclohexa-2,4-diene-1-one which subsequently forms phenol. In Fig. 6a this route is globally called "ring opening/enlargement", and the pressure-dependent rate coefficients of reactions involved in this succession were included in the present model. This ring enlargement reaction is not possible for MF and furan because of an absence of the second lateral methyl group, for which fuel radicals decompose into CO and smaller hydrocarbons. Subsequent reactions of phenol contribute to the formation of other soot precursors such as benzene and 1,3-cyclopentadiene, which contribute to naphthalene ($C_{10}H_8$) formation via cyclopentadienyl (C_5H_5) self-recombination.

3.2.3.2. Comparison between flow reactor and flame

To expand the discussed conditions, it may be interesting to compare the present flow reactor data with results obtained previously in a premixed flame configuration [18-20] regarding overall oxidation behavior and pollutant emissions of the furanic fuels. Note that these studies have been performed using the same analytical technique (EI-MBMS).

Before discussing differences in species distribution between flow reactor and flame experiments, it is important to note that – regarding the overall oxidation behavior – the contribution of H-abstractions to the fuel consumption in both configurations increases in the sequence

DMF>MF>furan, as a result of the difference in the number of lateral methyl groups. Under flame conditions, H-addition to the furan ring contributed dominantly to the fuel consumption [18-20], whereas OH-addition to the furan ring becomes important for the flow reactor conditions. Furthermore, in flames, fuel radicals are consumed mainly by thermal decomposition, whereas reactions of fuel radicals with oxygenated species including O₂, HO₂, and CH₃O₂ play important roles under flow reactor conditions.

Concerning species formation, we have compared their selectivity for both configurations at an identical, sufficient extent of 80% fuel conversion for near-stoichiometric conditions. This level of fuel conversion corresponds to temperatures of ~950-1000 K in the flow reactor and ~1200-1400 K in flames. The selectivity was experimentally determined as the ratio of the mole fraction of a species versus the sum of the mole fractions of all detected intermediate species (*i.e.* not including the main species fuel, O₂, Ar, H₂, CO, CO₂, and H₂O in this sum). The comparison is shown in Fig. 13. Note that species with $m/z < 30$ (such as CH₄, C₂H₂, C₂H₄), which have high total selectivity, are not shown for clarity. In the flame, reactions of the fuels lead dominantly to the formation of these small species with a total selectivity of ~50-60%, compared to ~40-50% in the flow reactor. Therefore species at masses above 30 are generally observed to show lower selectivity in the flame (Fig. 13b) than in the flow reactor (Fig. 13a). It is very important to note that several oxygenated species, highlighted with bold front, such as ketene (C₂H₂O), methyl vinyl ketone (C₄H₆O), phenol (C₆H₆O), furfural (C₅H₄O₂), and 5-methylfurfural (C₆H₆O₂), occur with high selectivity in the flow reactor, whereas they are not represented in the flame configuration. Moreover, two other oxygenated toxic species, formaldehyde (CH₂O) and acrolein (C₃H₄O), are formed with high amounts in both configurations and exhibit slightly higher selectivity in the flow reactor than in the flame. In summary, the selectivity towards oxygenated species – some of them highly toxic – demonstrates their importance as primary products of the LMT oxidation of the furanic fuels in the flow reactor. While the present results, obtained for an unprecedentedly large parameter set for these fuels studied systematically by combining experiment, theory and simulation, should raise some caution that such hazardous compounds may also result from practical combustion systems, especially when using LMT strategies, further analyses

are necessary to systematically assess effects of mixing, pressure, and dilution such as in exhaust gas recirculation.

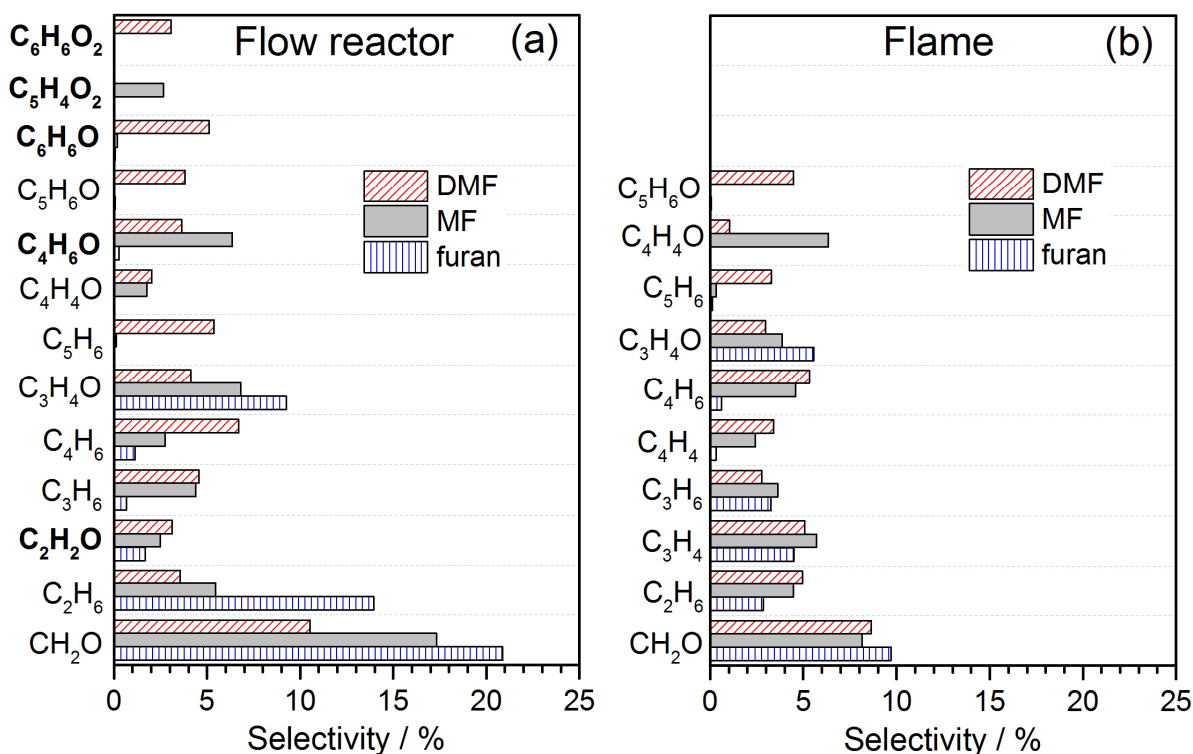


Figure 13. Comparison of the selectivity of intermediate species, at $\phi \sim 1$ and $\sim 80\%$ fuel conversion, between the present flow reactor (a) and previously studied flames [18-20] (b). Selectivity was experimentally determined as the ratio of the mole fraction of a species (at $\sim 80\%$ fuel conversion) versus the sum of the mole fractions of all intermediate species (*i.e.* not including the main species fuel, O_2 , Ar, H_2 , CO, CO_2 , H_2O). Species with $m/z < 30$ (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4) that exhibit a high total selectivity of 40-50% in the flow reactor and 50-60% in the flame, are not shown for clarity. Presented species have a selectivity $\geq 2\%$ for at least one fuel. Species highlighted with **bold** front occur only in selectivity calculations with flow reactor data.

4. Summary and perspectives

The present study provides the first dataset of quantitative species profiles for the three furanic fuels DMF, MF, and furan under near-identical LMT conditions in a flow reactor at atmospheric pressure. These new experimental results from an EI-MBMS analysis report more than 35 species profiles at each condition. By itself, this dataset is a valuable contribution to compare the reactivity and product distribution, and it served also to motivate the development of the present kinetic model with the aim to describe the LMT oxidation chemistry of these fuels in more accurate detail. The present LMT

model distinguishes itself from other literature models by including, for the first time, detailed reaction subsets for HO₂- and O₂-addition to the two most important resonance-stabilized fuel radicals, 2-furylmethyl (MF-yl) and 5-methyl-2-furanylmethyl (DMF-yl). The kinetic data of these reaction subsets were computed using high-level theoretical calculations. Moreover, H-abstractions from MF and DMF by O₂, identified as a sensitive reaction class for the LMT oxidation of these fuels, were also newly computed using accurate theoretical methods. As a result, a single model for the three furanic fuels was presented encompassing both, LMT and HT reaction conditions. The fuel conversion behavior and the formation of fuel-specific intermediate species were analyzed, and important differences between three fuels have been highlighted. Several highly toxic oxygenated species such as formaldehyde, acrolein, methyl vinyl ketone, furfural, and phenol, were detected with high concentrations and were identified as primary products of the furanic fuel oxidation under LMT conditions. While the relative reactivity between three fuels (obtained here with high dilution range 84-96%) could be changed when the mixture compositions are adjusted to match those in technical combustion (usual dilution 79%), the potential of the formation of highly toxic oxygenated species at LMT regime could be always expected because these species could be produced from most of the main competitive consumption paths of the furanic fuels.

Although the present work improves the understanding of the oxidation behavior of the furanic fuels, it is clear that further developments are needed in the simulation method, the kinetic model, as well as the experiment. Some suggested avenues for further research could include a more extensive experimental investigation especially at more highly diluted LMT conditions to suppress self-sustaining combustion phenomena completely. Especially at higher pressures, detailed speciation data at identical LMT conditions for all three fuels are still very scarce and would merit further investigation. Moreover, it may be valuable to study the LMT oxidation chemistry of crucial primary species individually, such as for the sub-systems of 5-methylfurfural, furfural, 2-ethyl-5-methylfuran, and 2-ethylfuran, to assist further model developments.

Concerning the kinetic model, the use of high-pressure-limiting rate coefficients for OH-addition to the fuel ring – a reaction class of importance for the LMT consumption of furanic fuels – involves

some uncertainties in model predictions for the corresponding products versus those from competing pathways. High-level theoretical calculations are thus recommended to further investigate the pressure dependence of this reaction class for the three furanic fuels. Furthermore, during DMF and MF simulations, the system reactivity was found to be sensitive to the recombination of the resonance-stabilized DMF-yl and MF-yl radicals with CH_3 , respectively. Again this would be a valuable subject for further theoretical calculations. Moreover, some differences remain between experiment and model in the case of furan conversion. As mentioned earlier, two sets of kinetic data for H-abstractions from the furan ring by HO_2 and CH_3O_2 were thus tested. The first set is taken from the RMG database [42], whereas the second was thought to lead to potential improvements by using the result of the present CBS-QB3 calculation for the H-abstraction rate coefficient from the C3 position of furan by HO_2 as an approximation for H-abstractions by HO_2 and CH_3O_2 from all carbon sites of furan. Although the H-abstraction reactions with HO_2 and CH_3O_2 do not significantly contribute directly to furan consumption, these two kinetic data sets resulted in very different simulated reactivity as presented in Fig. S20 (Supplemental Material 2). In spite of the more global treatment, the first set represents the reactivity quite well, whereas furan consumption is under-predicted with the second, theoretically slightly more involved kinetic approach. Interestingly, a similar influence of the two different kinetic sets is not seen for the JSR conditions of Thorton *et al.* [30] (see Fig. S7). The prediction of the furan reactivity with the model of Somers *et al.* [27] is even less satisfactory for the present conditions (Fig. S20).

To improve the prediction quality in this case, further reactions have been considered. Note that all reaction classes adopted for DMF and MF have also been applied to furan. While some of them are very important in controlling the system reactivity of DMF and MF oxidation, as *e.g.*, reactions of fuel radicals with HO_2 , they seem of no importance to the furan conversion. Additional possible reaction classes for furan oxidation, such as direct O_2 -addition and HO_2 -addition to furan were tentatively included with estimated kinetic data [40-42], but they were also found to be unimportant for fuel conversion and thus finally omitted in the present LMT model, mainly to avoid complexity and additional uncertainty. Furthermore, as a last test in the present work, we computed, using the

theoretical methods above, the Diels-Alder reaction between two furan molecules to form a bicyclic species ($C_8H_8O_2$, see Fig. S21 in Supplemental Material 2), that can subsequently react with O_2 to supply reactive radicals to the system. These reactions were found to have much lower barriers than the direct bimolecular initiation reactions of furan with O_2 . However, all these additions to the mechanism did not increase the simulated reactivity for furan. Therefore the prediction of the reactivity during the oxidation of furan under low- to medium-temperature conditions remains an interesting but potentially difficult subject that will need further experimental and theoretical investigations.

Acknowledgements

Luc-Sy Tran is grateful to the Alexander von Humboldt (AvH) Foundation for a research fellowship. Zhandong Wang was supported by a fellowship granted by the China Scholarship Council for performing part of his thesis work in Bielefeld. The authors also wish to thank Casimir Togbé, Orléans, France, for his contribution to some of the experiments during his research period in Bielefeld that was supported by the AvH Foundation, as well as Olivier Herbinet, Nancy, France, for his contribution to some of the simulation work. Finally, we would like to acknowledge valuable contributions of Friederike Herrmann, DLR Stuttgart, Germany, to the construction of the reactor and to some experiments while she performed her thesis in Bielefeld.

Authorship statement

Zhandong Wang performed the experiments during his stay in Bielefeld. Hans-Heinrich Carstensen designed and carried out the theoretical work. Christian Hemken assisted with the formulation of the non-isothermal reactor model. Luc-Sy Tran developed the kinetic model in interaction with Frédérique Battin-Leclerc, and he and Katharina Kohse-Höinghaus directed the collaborative work and wrote the paper.

References

- [1] A.J. Janssen, F.W. Kremer, J.H. Baron, M. Muether, S. Pischinger, J. Klankermayer, Tailor-made fuels from biomass for homogeneous low-temperature diesel combustion, *Energy Fuels* 25 (2011) 4734–4744.
- [2] T.W. Rudolph, J.J. Thomas, NO_x, NMHC and CO emissions from biomass derived gasoline extenders, *Biomass* 16 (1988) 33–49.
- [3] M. Thewes, M. Muether, S. Pischinger, M. Budde, A. Brunn, A. Sehr, P. Adomeit, J. Klankermayer, Analysis of the impact of 2-methylfuran on mixture formation and combustion in a direct-injection spark-ignition engine, *Energy Fuels* 25 (2011) 5549–5561.
- [4] C. Wang, H. Xu, R. Daniel, A. Ghafourian, J.M. Herreros, S. Shuai, X. Ma, Combustion characteristics and emissions of 2-methylfuran compared to 2,5-dimethylfuran, gasoline and ethanol in a DISI engine, *Fuel* 103 (2013) 200–211.
- [5] Q. Zhang, G. Chen, Z. Zheng, H. Liu, J. Xu, M. Yao, Combustion and emissions of 2,5-dimethylfuran addition on a diesel engine with low temperature combustion, *Fuel* 103 (2013) 730–735.
- [6] M.R. Grochowski, W. Yang, A. Sen, Mechanistic study of a one-step catalytic conversion of fructose to 2,5-dimethyltetrahydrofuran, *Chem.-Eur. J.* 18 (2012) 12363–12371.
- [7] Y. Román-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, J.A. Dumesic, Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates, *Nature* 447 (2007) 982–986.
- [8] J.-P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen, R. Price, Furfural - A promising platform for lignocellulosic biofuels, *ChemSusChem* 5 (2012) 150–166.
- [9] G. Chen, Y. Shen, Q. Zhang, M. Yao, Z. Zheng, H. Liu, Experimental study on combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with 2,5-dimethylfuran-diesel, n-butanol-diesel and gasoline-diesel blends, *Energy* 54 (2013), 333–342.
- [10] H. Liu, J. Xu, Z. Zheng, S. Li, M. Yao, Effects of fuel properties on combustion and emissions under both conventional and low temperature combustion mode fueling 2,5-

dimethylfuran/diesel blends, *Energy* 62 (2013) 215–223.

- [11] S. Jouzdani, M.A. Eldeeb, L. Zhang, B. Akih-Kumgeh, High-temperature study of 2-methylfuran and 2-methyl tetrahydrofuran combustion, *Int. J. Chem. Kinet.* 48 (2016) 491–503.
- [12] L.-S. Tran, B. Sirjean, P.-A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, Progress in detailed kinetic modeling of the combustion of oxygenated components of biofuels, *Energy* 43 (2012) 4–18.
- [13] Y. Uygun, S. Ishihara, H. Olivier, A high pressure ignition delay time study of 2-methylfuran and tetrahydrofuran in shock tubes, *Combust. Flame* 161 (2014) 2519–2530.
- [14] G. Vanhove, Y. Yu, M.A. Boumehdi, O. Frottier, O. Herbinet, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, Experimental study of tetrahydrofuran oxidation and ignition in low- temperature conditions, *Energy Fuels* 29 (2015) 6118–6125.
- [15] R. Tripathi, C. Lee, R.X. Fernandes, H. Olivier, H.J. Curran, S.M. Sarathy, H. Pitsch, Ignition characteristics of 2-methyltetrahydrofuran: An experimental and kinetic study, *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017) 587–595.
- [16] 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. Tripathi, H.J. Curran, A comprehensive experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2,5-dimethylfuran pyrolysis and oxidation, *Combust. Flame* 160 (2013) 2291–2318.
- [17] Z. Tian, T. Yuan, R. Fournet, P.-A. Glaude, B. Sirjean, F. Battin-Leclerc, K. Zhang, F. Qi, An experimental and kinetic investigation of premixed furan/oxygen/argon flames, *Combust. Flame* 158 (2011) 756–773.
- [18] D. Liu, C. Togbé, L.-S. Tran, D. Felsmann, P. Oßwald, P. Nau, J. Koppmann, A. Lackner, P.-A. Glaude, B. Sirjean, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, K. Kohse-Höinghaus, Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography - Part I: Furan, *Combust. Flame* 161 (2014) 748–765.
- [19] L.-S. Tran, C. Togbé, D. Liu, D. Felsmann, P. Oßwald, P.-A. Glaude, R. Fournet, B. Sirjean, F. Battin-Leclerc, K. Kohse-Höinghaus, Combustion chemistry and flame structure of furan group

- biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography - Part II: 2-Methylfuran, *Combust. Flame* 161 (2014) 766–779.
- [20] C. Togbé, L.-S. Tran, D. Liu, D. Felsmann, P. Oßwald, P.-A. Glaude, B. Sirjean, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, K. Kohse-Höinghaus, Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography - Part III: 2,5-Dimethylfuran, *Combust. Flame* 161 (2014) 780–797.
- [21] L.-S. Tran, B. Sirjean, P.-A. Glaude, K. Kohse-Höinghaus, F. Battin-Leclerc, Influence of substituted furans on the formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in flames, *Proc. Combust. Inst.* 35 (2015) 1735–1743.
- [22] M. Conturso, M. Sirignano A. D'Anna, Effect of furanic biofuels on particles formation in premixed ethylene–air flames: An experimental study, *Fuel* 175 (2016) 137–145.
- [23] B. Sirjean, R. Fournet, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, W. Wang, M.A. Oehlschlaeger, Shock Tube and Chemical Kinetic Modeling Study of the Oxidation of 2,5-Dimethylfuran, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 1371–1392.
- [24] N. Xu, C. Tang, X. Meng, X. Fan, Z. Tian, Z. Huang, Experimental and kinetic study on the ignition delay times of 2,5-dimethylfuran and the comparison to 2-methylfuran and furan, *Energy Fuels* 29 (2015) 5372–5381.
- [25] M.A. Eldeeb, B. Akih-Kumgeh, Reactivity trends in furan and alkyl furan combustion, *Energy Fuels* 28 (2014) 6618–6626.
- [26] K.P. Somers, J.M. Simmie, F. Gillespie, U. Burke, J. Connolly, W.K. Metcalfe, F. Battin-Leclerc, P. Dirrenberger, O. Herbinet, P.-A. Glaude, H.J. Curran, A high temperature and atmospheric pressure experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2-methyl furan oxidation, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013) 225–232.
- [27] K.P. Somers, J.M. Simmie, W.K. Metcalfe, H.J. Curran, The pyrolysis of 2-methylfuran: a quantum chemical, statistical rate theory and kinetic modelling study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 5349–5367.

- [28] N. Xu, J. Gong, Z. Huang. Review on the production methods and fundamental combustion characteristics of furan derivatives, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54 (2016) 1189–1211.
- [29] N. Xu, Y. Wu, C. Tang, P. Zhang, X. He, Z. Wang, Z. Huang, Experimental study of 2,5-dimethylfuran and 2-methylfuran in a rapid compression machine: Comparison of the ignition delay times and reactivity at low to intermediate temperature, *Combust. Flame* 168 (2016) 216–227.
- [30] M.M. Thornton, P.C. Malte, A.L. Crittenden, Oxidation of furan and furfural in a well-stirred reactor, *Symp. (Int.) Combust.* 21 (1988) 979–989.
- [31] K. Alexandrino, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Interaction between 2,5-dimethylfuran and nitric oxide: Experimental and modeling study, *Energy Fuels* 28 (2014) 4193–4198.
- [32] K. Alexandrino, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Novel aspects in the pyrolysis and oxidation of 2,5-dimethylfuran, *Proc. Combust. Inst.* 35 (2015) 1717–1725.
- [33] K. Alexandrino, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, 2-Methylfuran oxidation in the absence and presence of NO, *Flow Turb. Combust.* 96 (2016) 343–362.
- [34] A.C. Davis, S.M. Sarathy, Computational study of the combustion and atmospheric decomposition of 2-methylfuran, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 7670–7685.
- [35] Z. Wang, X. Zhang, L. Xing, L. Zhang, F. Herrmann, K. Moshhammer, F. Qi, K. Kohse-Höinghaus, Experimental and kinetic modeling study of the low- and intermediate-temperature oxidation of dimethyl ether, *Combust. Flame* 162 (2015) 1113–1125.
- [36] F. Herrmann, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus, Mass spectrometric investigation of the low-temperature dimethyl ether oxidation in an atmospheric pressure laminar flow reactor, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013) 771–778.
- [37] F. Herrmann, B. Jochim, P. Oßwald, L. Cai, H. Pitsch, K. Kohse-Höinghaus, Experimental and numerical low-temperature oxidation study of ethanol and dimethyl ether, *Combust. Flame* 161 (2014) 384–397.
- [38] G. da Silva, J.W. Bozzelli, Kinetic modeling of the benzyl + HO₂ reaction, *Proc. Combust. Inst.* 32 (2009) 287–294.

- [39] Y. Murakami, T. Oguchi, K. Hashimoto, Y. Nosaka, Theoretical study of the benzyl + O₂ reaction: Kinetics, mechanism, and product branching ratios, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 13200–13208.
- [40] G.M. Côme, V. Warth, P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, Computer-aided design of gas-phase oxidation mechanisms - Application to the modeling of *n*-heptane and iso-octane oxidation, *Symp. (Int.) Combust.* 26 (1996) 755-762.
- [41] B. Husson, M. Ferrari, O. Herbinet, S.S. Ahmed, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, New experimental evidence and modeling study of the ethylbenzene oxidation, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013) 325-333.
- [42] 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.
- [43] C. Muller, V. Michel, G. Scacchi, G.M. Côme, THERGAS: a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase, *J. Chim. Phys. PCB* 92 (1995) 1154–1178.
- [44] S.W. Benson, *Thermochemical kinetics: Methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters*, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [45] H. Wang, M. Frenklach, Transport properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for flame modeling, *Combust. Flame* 96 (1994) 163–170.
- [46] J.A. Montgomery, Jr., M.J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Petersson, A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 2822–2827.
- [47] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar,

- J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [48] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople, Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 1063–1079.
- [49] A.L.L. East, L. Radom, Ab initio statistical thermodynamical models for the computation of third-law entropies, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 6655–6674.
- [50] G.A. Petersson, D.K. Malick, W.G. Wilson, J.W. Ochterski, J.A. Montgomery, Jr., M.J. Frisch, Calibration and comparison of the Gaussian-2, complete basis set, and density functional methods for computational thermochemistry, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 10570–10580.
- [51] M.K. Sabbe, M. Saeys, M.-F. Reyniers, G.B. Marin, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, Group additive values for the gas phase standard enthalpy of formation of hydrocarbons and hydrocarbon radicals, *J. Chem. Phys. A* 109 (2005) 7466–7480.
- [52] J.A. Manion, R.E. Huie, R.D. Levin, D.R. Burgess Jr., V.L. Orkin, W. Tsang, W.S. McGivern, J.W. Hudgens, V.D. Knyazev, D.B. Atkinson, E. Chai, A.M. Tereza, C.-Y. Lin, T.C. Allison, W.G. Mallard, F. Westley, J.T. Herron, R.F. Hampson, D.H. Frizzell, NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version 2015.12, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. Available at: < <http://kinetics.nist.gov>>.
- [53] A.M. Dean, Predictions of pressure and temperature effects upon radical addition and recombination reactions, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4600–4608.
- [54] A.Y. Chang, J.W. Bozzelli, A.M. Dean, Kinetic analysis of complex chemical activation and unimolecular dissociation reactions using QRRK theory and the modified strong collision approximation, *Z.Phys. Chem.* 214 (2000) 1533–1568.

- [55] H.-H. Carstensen, A.M. Dean, A quantitative kinetic analysis of CO elimination from phenoxy radicals, *Int. J. Chem. Kinet.* 44 (2012) 75–89.
- [56] LOGEsoft. Available at: <http://loge.se/Products/LOGE_Products.html>.
- [57] Python. Available at: <<https://www.python.org/>>
- [58] J.M. Simmie, W.K. Metcalfe, Ab initio study of the decomposition of 2,5-dimethylfuran, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 8877–8888.
- [59] H. Wang, X. You, A.V. Joshi, S.G. Davis, A. Laskin, F. Egolfopoulos, C.K. Law, USC Mech Version II. High-temperature combustion reaction model of H₂/CO/C₁-C₄ compounds, May 2007. Available at: <http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm>.
- [60] S.H. Mousavipour, S. Ramazani, Z. Shahkolahi, Multichannel RRKM-TST and direct-dynamics VTST study of the reaction of hydroxyl radical with furan, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 2838–2846.
- [61] Sigma-Aldrich Company. Available at: <<http://www.sigmaaldrich.com>>.
- [62] Toxicology data network-U.S. National Library of Medicine. Available at: <<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/>>.
- [63] M. Sirignano, M. Conturso, A. D'Anna, Effect of furans on particle formation in diffusion flames: An experimental and modeling study, *Proc. Combust. Inst.* 35 (2015) 525–532.

Figure Captions

Figure 1. Rate coefficients of H-abstractions from MF and DMF by O₂ calculated in the present work and used in the present LMT model, compared with those estimated and used in the Somers *et al.* model [27], and with those estimated by EXGAS software [40] used in our previously published HT model [21].

Figure 2. Pathways of the bimolecular reactions of the resonance-stabilized 2-furylmethyl (MF-yl) and 5-methyl-2-furanylmethyl (DMF-yl) radicals with the HO₂ radical. Thick arrows denote major channels that were included in the pressure dependence analysis. Below the arrows, rate constants calculated at 940 K are provided.

Figure 3. Pathways of the bimolecular reaction of MF-yl and DMF-yl with O₂. Thick arrows denote major channels that were included in the pressure dependence analysis. Below the arrows, rate constants calculated at 940 K are provided.

Figure 4. Fuel mole fractions as a function of reactor temperature. Symbols: experiment; lines: LMT model.

Figure 5. Low-temperature intermediates detected at $m/z=110$ and 96 in the oxidation of DMF (a) and MF (b), respectively. Species were evaluated as 5-methylfurfural (C₆H₆O₂) and furfural (C₅H₄O₂). *Symbols:* experiment at different equivalence ratios; *lines:* LMT model.

Figure 6. Reaction pathway (ROP) analysis for the consumption of DMF, MF, and furan at $\phi \sim 1$ (mixtures DMF1.0, MF1.0, F1.0) using the LMT model. Percentages given are relative rates of consumption of a species, integrated over the region of 0-10% fuel conversion that corresponds to a temperature range of 900-950 K. Primary stable intermediates are highlighted by solid boxes; they were also detected in the experiment. Dashed arrows represent the product(s) of a series of radical reactions within the current mechanism.

Figure 7. Mole fraction profiles of CH₂O (formaldehyde) and of selected primary products of fuel radical reactions in DMF oxidation (DMF1.0 mixture): C₆H₆O₂ (5-methyl-2-furfural) and C₆H₆O

(phenol); also included is the profile of C_2H_6 (ethane) as a typical CH_3 recombination product. *Left panel: experiment, right panel: LMT model.*

Figure 8. (a) MF oxidation at $\phi \sim 1$ (MF1.0 mixture): mole fraction profiles of CH_2O and selected primary products of fuel radical reactions including $C_5H_4O_2$ (furfural) and C_4H_4 (vinylacetylene); for C_4H_4 , results from experiment and simulation were multiplied by a factor of 3 to facilitate comparison. (b) Furan oxidation at $\phi \sim 1$ (F1.0 mixture): mole fraction profiles of C_3H_4O (acrolein), CH_2O , and C_2H_2 . *Symbols: experiment, lines: LMT model.*

Figure 9. Mole fraction profiles of C_4H_6O (methyl vinyl ketone) and C_3H_4O (acrolein), *i.e.* two main products of OH-addition to DMF, MF, and furan at $\phi \sim 1$ (DMF1.0, MF1.0, F1.0 mixtures). *Symbols: experiment; lines: LMT model.*

Figure 10. Comparison of the sequence of OH- and H-addition reactions to the furan ring. The mole fractions of C_4H_6O (methyl vinyl ketone), a selected product of OH-addition to the ring, and C_4H_6 (1,3-butadiene), a selected product of H-addition to the ring are shown for DMF and MF oxidation at $\phi \sim 1$ (DMF1.0, MF1.0 mixtures). *Symbols: experiment, lines: LMT model.*

Figure 11. Effects of equivalence ratio on the maximum mole fractions of selected fuel-specific intermediates in the oxidation of DMF (a), MF (b), and furan (c). *In each figure, top: experiment, bottom: LMT model.* For clarity, normalization by the highest value is performed, and mole fraction scales have been inverted for the simulations.

Figure 12. (a) Maximum mole fractions of selected undesirable and hazardous compounds for DMF, MF, and furan oxidation. *Top: experiments at $\phi \sim 1$ (DMF1.0, MF1.0, F1.0 mixtures), bottom: LMT model predictions.* For clarity, normalization by the highest value is performed, and mole fraction scales have been inverted for the simulations. (b) Structure of the respective main expected isomer and its pollutant potential based on [61,62]. Hazard pictograms are based on the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). *Soot prec.:* soot precursor.

Figure 13. Comparison of the selectivity of intermediate species, at $\phi \sim 1$ and $\sim 80\%$ fuel conversion, between the present flow reactor (a) and previously studied flames [18-20] (b). Selectivity was experimentally determined as the ratio of the mole fraction of a species (at $\sim 80\%$ fuel conversion) versus the sum of the mole fractions of all intermediate species (*i.e.* not including the main species fuel, O₂, Ar, H₂, CO, CO₂, H₂O). Species lighter with $m/z < 30$ (CH₄, C₂H₂, C₂H₄) that exhibit a high total selectivity of 40-50% in the flow reactor and 50-60% in the flame, are not shown for clarity. Presented species have a selectivity $\geq 2\%$ for at least one fuel. Species highlighted with **bold** front occur only in selectivity calculations with flow reactor data.

List of Supplemental Material

- 1/ Experimental data of the present flow-reactor study (excel file)
- 2/ Additional data for simulation method, model development, and experiments (pdf file)
- 3/ Mechanism (CHEMKIN file)
 - Thermodynamic properties (CHEMKIN file)
 - Transport properties (CHEMKIN file)
- 4/ New rate coefficients from theoretical computations in the present study (txt file)

G Publikation IV

D. Felsmann, A. Lucassen, J. Krüger, C. Hemken, L.-S. Tran, J. Pieper, G.A. Garcia, A. Brockhinke, L. Nahon und K. Kohse-Höinghaus

**Progress in Fixed-Photon-Energie Time-Efficient Double Imaging
Photoelectron/Photoion Coincidence Measurements in Quantitative
Flame Analysis**

Z. Phys. Chem **230**(8), 1067–1097, 2016

H Publikation V

Z. Wang, L. Zhang, K. Moshhammer, D.M. Popolan-Vaida, V.S.B. Shankar, A. Lucassen, C. Hemken, C.A. Taatjes, S.R. Leone, K. Kohse-Höinghaus, N. Hansen, P. Dagaut und S.M. Sarathy

Additional chain-branching pathways in the low-temperature oxidation of branched alkanes

Combust. Flame **164**, 386-396, 2016¹

¹ Zu dieser Publikation ist Supplemental Material online unter der DOI: [10.1016/j.combustflame.2015.11.035](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.11.035) verfügbar.