

Katharina Kohse-Höinghaus

## Verbrennung: von der Kerze bis zum Biobrennstoff



Katharina Kohse-Höinghaus, Professorin für Physikalische Chemie in Bielefeld, O. Mitglied der Akademie seit 2016

Stellt man sich heute als Verbrennungsforscherin vor, so ist die Resonanz divers. Höflich wird gefragt, ob dies noch aktuell und zeitgemäß sei, oder es werden Klimawandel und ungesunde graue Smogwolken assoziiert. Man erhält Hinweise auf Abgasskandale, auf Bilder von Menschen mit Atemschutzmasken in asiatischen Megastädten oder, seltener, europäischen Metropolen. Andere betonen die Faszination, aber auch Gefährlichkeit des Feuers. Kerzen werden erwähnt als Garanten festlicher Stimmung, aber auch als frühe Beispiele für physikochemische Vorlesungen [1]. Auch Kamin- und Lagerfeuer vermitteln eher positive Verbrennungsbilder. Eine Holzpelletheizung stufen viele Menschen als umweltfreundlich ein, während ein Kohlekraftwerk landläufig für das Gegenteil steht.

Viele empfinden den Erdölverbrauch als zu hoch und heben die Endlichkeit solcher fossilen Ressourcen hervor, gleichzeitig ist ein niedriger Benzinpreis im Autoland Deutschland jedoch offenbar ein wertvolles Gut. Gegenüber den konventionellen Kraftstoffen genießen Biobrennstoffe – ob verdient oder nicht – einen verbreiteten Ruf als klimaneutral und zukunftsträchtig. Sie sehen schon: Verbrennungsforschung polarisiert. Holt man im Gespräch weiter aus, so ist die wichtige Rolle des Feuers in der kulturellen Entwicklung unschwer zu verdeutlichen, und spätestens zur industriellen Revolution, so ist jedem klar, brauchte man Verbrennung für die Dampfmaschine, für die Eisenbahn, und für die industrielle Entwicklung. Meine Vorstellung als „Verbrennerin“ endet dann oft gefühlt zwischen neuzeitlicher Hexe und Verfechterin veralteter Technologie. Aber nun wirklich – wozu noch Forschung auf dem Gebiet der Verbrennung?

### Verbrennungsprozesse

Zunächst möchte ich Ihnen dazu verdeutlichen, wozu Verbrennung hauptsächlich dient. Die wichtigsten Einsatzgebiete technischer Verbrennung liegen im Energiesektor, und zwar im Bereich der Stromerzeugung, des Transports und der industriellen Produktion. Zum Verständnis der Dimensionen sind ein paar Zahlen hilfreich. Der globale Primärenergieverbrauch stützt sich immer noch zu mehr als 80% auf die Verbrennung der fossilen Energieträger Kohle, Erdöl und Erdgas. Angesichts der gigantischen Skala der benötigten Energie – 2015 mehr

als 500 EJ (EJ: Exajoule, 1 EJ =  $10^{18}$  J) weltweit [2] – ist eine Transformation des globalen Energiesystems langsam. In Deutschland, so die Energiedaten des Bundeswirtschaftsministeriums von November 2016 [3], tragen derzeit zum gesamten Primärenergieeinsatz von etwa 14 EJ zu 33% Mineralöl, 21,2% Erdgas, 12,9% Steinkohle und 11,8% Braunkohle bei (also gesamt ebenfalls knapp unter 80%); der Anteil der erneuerbaren Energieträger ist inzwischen auf 12,5% gestiegen, der von Biokraftstoffen als einem Teil der Erneuerbaren auf 0,8%. Prognosen für den Weltenergiebedarf im Jahre 2035 [4] oder 2040 [2] gehen zwar von einem weiter anwachsenden regenerativen Anteil insbesondere für die Stromerzeugung aus, jedoch ist das Zeitalter der fossilen Energieträger bis dahin keineswegs vorbei [2]. Szenarien erwarten einen um etwa 30% größeren Energiebedarf 2040 gegenüber heute [2] mit einem beträchtlichen fossilen Anteil [2,4]. Dabei wird ein langsam sinkender Beitrag der Kohleverbrennung angenommen, da in den nächsten zwei Dekaden sauberere Gaskraftwerke, Windgeneratoren und Photovoltaik- oder Solarthermieanlagen große Anteile in der Stromversorgung übernehmen könnten. Die Nachfrage nach Erdgas wird als rapide steigend eingeschätzt, während der Erdölverbrauch eher langsam zurückgehen könnte [2,4]. Für eine nur langsame Abnahme ist insbesondere die vorteilhaft große Energiedichte herkömmlicher Flüssigkraftstoffe verantwortlich, für die sich im Bereich des Gütertransports und des Luftverkehrs schwerer Alternativen anbieten als für den Personenverkehr, bei dem von einer teilweisen Elektrifizierung und einem verstärkten Einsatz von Biokraftstoffen ausgegangen wird [2,4]. Es werden also weiterhin technische Verbrennungsprozesse benötigt, jedoch müssen sie angesichts der Probleme durch  $\text{CO}_2$ - und Schadstoffemissionen anders ablaufen als heute.

Dass wir uns in unserem Alltag in vieler Hinsicht auf funktionierende Verbrennung verlassen, und zwar nicht nur zu großen Teilen für Strom und Transport, möchte ich mit Abb. 1 illustrieren. Verbrennung findet hier offensichtlich in der Kerzenflamme statt, aber Verbrennung hat auch beigetragen zur Herstellung der Gläser, des Geschirrs und des Bestecks. Brenner und hohe Temperatur werden benötigt zur Fertigung von Gläsern wie insbesondere auch von Flachglas. Vergewöhnen Sie sich bitte doch einmal, wie sehr wir von Glas umgeben sind, mit Fenstern, Bildschirmen, Spiegeln, Windschutzscheiben oder Beleuchtungskörpern. High-Tech-Anwendungen der Glas- und Quarzbearbeitung betreffen Faseroptik, mobile Elektronik und Solarmodule – auch andere energierelevante Techniken sind demnach heute nicht gänzlich „verbrennungsfrei“. Ebenso finden Sie „gebrannte“ Keramik praktisch überall, nicht nur als Geschirr, sondern als Fliesen, als Tonbaustoffe, als Sanitär- und Industriekeramik, in Isolatoren, Mahl- und Schleifwerken oder in hochwertigem Zahnersatz – Spezialbrennöfen gibt es hierfür genauso wie für die Zementherstellung. Nicht zuletzt sind die hohen Temperaturen der Verbrennung wichtig für die Erzverhüttung und Metallurgie.

Wenn man sich vorstellt, wie viel Glas, Stahl, Kupfer, Keramik, Beton in der Welt im Jahr benötigt wird, so ist leicht nachvollziehbar, dass gesteigerte Effizienz und reduzierte Emissionen auch bei Industriebrennern eine große Wirkung auf Klimagasausstoß und Energieverbrauch haben.



**Abb. 1:** Verbrennungsprozesse spielen eine Rolle bei der Herstellung vieler Alltagsgegenstände

Bedenkenswert ist zudem die Verbrennungssignatur, die durch unser Konsumverhalten entsteht. Auch wenn Sie mit dem Fahrrad zur Arbeit fahren, sind Sie die Verbrennung noch nicht gänzlich los. Verbrennungsbeiträge stecken nicht nur in Dienst- oder Ferienreisen, sondern in unserem gesamten „westlichen“, energieintensiven Lebensstil, der geprägt ist von globalisierter Produktion, online-Bestellung und just-in-time Lieferung, geringer Produktlebensdauer, Urbanisierung mit langen Transportwegen, modernem Baustil (Glas, Stahl, Beton, ... sic!) und einer steigenden Bedeutung der Informations- und Kommunikationsdienste, der ein stark wachsender Anteil des globalen Stromverbrauchs zugerechnet wird [5].

Effizienz und minimale Schadstoffemissionen sind daher Kriterien, an denen sich zukünftige Verbrennungsprozesse messen lassen müssen, wobei insbesondere für mobile Systeme noch ein zunehmend diverseres (Bio)-Kraftstoffspektrum hinzukommt.

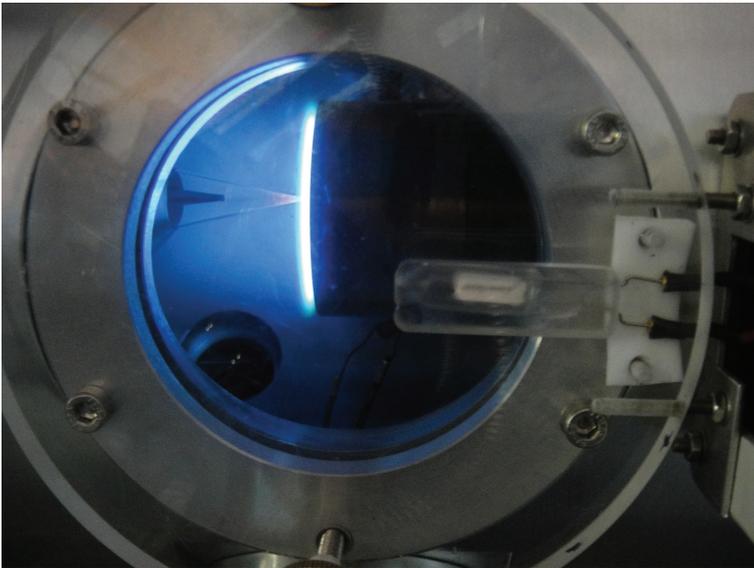
## Verbrennungsschemie und -diagnostik

Das optimale Design für ein technisches Verbrennungssystem zu gestalten – Motor, Triebwerk, Industrieofen, Kraftwerk, usw. – vermutet man zunächst vollständig in der Hand der Ingenieurwissenschaften. Jedoch steckt die nutzbare Energie für diese technischen Prozesse im Brennstoff, also in chemischen Substanzen. Ebenso sind es die chemische Zusammensetzung und Struktur dieser Brennstoffe, die unerwünschte Schadstoffemissionen begünstigen können. Diese chemische Energie effizient nutzbar zu machen und dabei schädliche Emissionen zu vermeiden, ist die Domäne der Verbrennungsschemie, mit der ich mich beschäftige. Dieses möchte ich an einem für die dieselmotorische Verbrennung repräsentativen Modellbrennstoff, dem Alkan *n*-Heptan ( $C_7H_{16}$ ), etwas näher erläutern.

Die Umsetzung des Brennstoffs, hier also *n*-Heptan, mit dem Oxidator, meist Sauerstoff aus der Luft, erfolgt in einer beeindruckenden Sequenz von Reaktionsschritten, die über stabile und labile Zwischenprodukte wie z. B. Radikale letztendlich zur Bildung von Wasser ( $H_2O$ ) und Kohlendioxid ( $CO_2$ ) führen, im Falle unvollständiger Verbrennung aber auch Kohlenmonoxid (CO) und Ruß als gefährliche Nebenprodukte erzeugen. Beeindruckend habe ich diese Sequenz genannt, da Hunderte von Zwischenprodukten und Tausende von Reaktionsschritten daran beteiligt sein können. Die Bildung von Schadstoffen wie Stickoxiden ( $NO_x$ ), Ruß, unverbrannten Kohlenwasserstoffen und anderen Abgasbestandteilen hängt von physikochemischen Größen wie Temperatur und Druck ab, von Details der Verbrennungsführung wie Einspritzung und Mischung, aber insbesondere auch von der chemischen Struktur des Brennstoffs selbst. Dabei spielen für die bevorzugten Reaktionssequenzen bereits in der Molekülstruktur enthaltene Merkmale eine Rolle wie z. B. Bindungsenergien, die erste Angriffspunkte für Radikalreaktionen definieren. Eine große Schwierigkeit ist die realitätsnahe Beschreibung der molekularen Ereignisse, die im Nanometerbereich ( $10^{-9}$  m) in Zeiten von Nano- bis Mikrosekunden ( $10^{-9}$ – $10^{-6}$  s) ablaufen, und der Verknüpfung dieses mikroskopischen Ablaufs auf der molekularen Ebene mit dem makroskopischen Geschehen (im Zentimeter- und Millisekundenbereich) im Motor. Heutige Strategien integrieren chemische-kinetische Reaktionsmodelle für solche prototypischen Brennstoffe wie *n*-Heptan [6,7] in Simulationsmodelle für den gesamten Ablauf von der Einspritzung bis zum Abgas, um die relevanten Ereignisse auf allen Raum- und Zeitskalen möglichst genau zu beschreiben. Diese vollständigen, auf detaillierten Kenntnissen der Verbrennungsschemie beruhenden Reaktionsmodelle können dann für die technische Umgebung geeignet reduziert [8,9] und für die Optimierung des Prozesses eingesetzt werden.

Inzwischen gibt es umfangreiche Literatur zu den Reaktionssequenzen für die typischen in erdölbasierten Kraftstoffen enthaltenen Kohlenwasserstoffe; ein aktives Forschungsfeld sind jedoch die Reaktionsmechanismen für Biokraftstoffe [10–13]. Chemische Verbindungsklassen derzeit diskutierter Biokraftstoffe, wie z. B. Alkohole, Ether oder Ester, zeichnen sich durch das Vorhandensein von Sauerstoff in der Molekülstruktur aus. Allerdings sind bisher nur wenige Biokraftstoffe, wie Ethanol und Biodiesel (der verschiedene Ester enthält), tatsächlich im Einsatz, und ihr Hauptanteil wird über Verfahren der ersten Generation gewonnen, kann also in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion stehen [14]. Biokraftstoffe machten vor wenigen Jahren laut der Übersicht von Sims et al. [14] nur etwa 1.5% der weltweit im Straßenverkehr verbrauchten Kraftstoffe aus, und davon gehörten etwa 0.1% der als weniger bedenklich eingestuften 2. Generation an. Während der nachhaltigen Chemie für die *Produktion* kompetitiver Biokraftstoffe vorwiegend aus zellulosischer Biomasse in den letzten Jahren sehr viel Aufmerksamkeit gewidmet wurde [15–17], ist deren *Verbrennungschemie* bisher dabei weitgehend unberücksichtigt geblieben. Ein sinnvoller Ansatz ist es daher, günstige Eigenschaften der als mögliche Biokraftstoffe ausgewählten Zielsubstanzen bezüglich ihrer Verbrennung und der erwarteten Emissionen gleich in die Synthesestrategie einzubeziehen [18]. Dies bedingt wiederum das Vorhandensein detaillierter chemischer Informationen über die entsprechenden molekülspezifischen Reaktionssequenzen.

Woher weiß man nun eigentlich, welche Reaktionsschritte tatsächlich ablaufen? Gesicherte, möglichst quantitative Daten über die vorhandenen Verbrennungsintermediate während des Reaktionsverlaufs zu erhalten, benötigt eine Vielzahl von experimentellen Strategien, die sowohl die geeigneten Versuchsträger als auch die Untersuchungsmethoden betreffen [19–26]. Mit anspruchsvollen laserspektroskopischen und *in situ* einsetzbaren massenspektrometrischen Methoden, wie exemplarisch in Abb. 2 dargestellt, sowie deren Kombinationen untereinander und mit quantenchemischen Untersuchungen können eine Vielzahl von Informationen für die Modellentwicklung und kritische Überprüfung von Simulationen des Verbrennungsablaufs, die sogenannte Modellvalidierung, gewonnen werden.



**Abb. 2:** Untersuchung der Flammenchemie „auf Herz und Nieren“; oben: berührungsfrei mit einem Pikosekunden-Lasersystem für den laserspektroskopischen Nachweis von Radikalen; unten: Probenahme mit einer Quarzdüse aus einer ebenen Laborflamme, an die sich Photoionisation der in der Probe enthaltenen Gasmischung unter Einsatz von Synchrotronstrahlung sowie massenspektrometrische Detektion anschließen

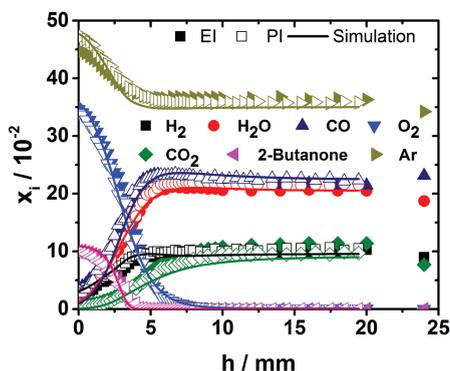
Da nur bestimmte chemische Informationen direkt aus dem Verbrennungsprozess in seriennahen Motoren erhalten werden können, kommt es wiederum einem anhand von Laborexperimenten auf seine Vorhersagekraft in einem weiten Parameterbereich geprüften Reaktionsmodell zu, die Erkenntnisse für den technischen Prozess nutzbar zu machen.

### **Ein Beispiel: Reaktionschemie eines möglichst schadstoffarm verbrennenden Biokraftstoffs**

Für die schadstoffarme, effiziente Verbrennung werden derzeit verschiedene Strategien diskutiert. Ein vielversprechender Ansatz betrifft die Niedertemperaturverbrennung, die sich auf weitgehende Vormischung von Brennstoff und Oxidator und abgesenkte Verbrennungstemperaturen stützt, und die dadurch eine gleichzeitige Reduktion von Ruß und Stickoxiden bei hoher Effizienz ermöglichen soll [27–29]. Durch die vom konventionellen Motorprozess verschiedenen Temperaturen und Drücke besteht großer Bedarf an brennstoffspezifischen experimentellen Daten und detaillierten reaktionskinetischen Modellen für diesen Bereich. Ein Problem bereiten dabei besonders bei sehr niedrigen Temperaturen auftretende sehr labile, sauerstoffreiche Verbindungen [30,31], die sich nur schwer bezüglich ihrer Struktur charakterisieren und quantitativ nachweisen lassen. Entsprechende Arbeiten für verschiedene Brennstoffe sind aktueller Gegenstand der Forschung [32–34].

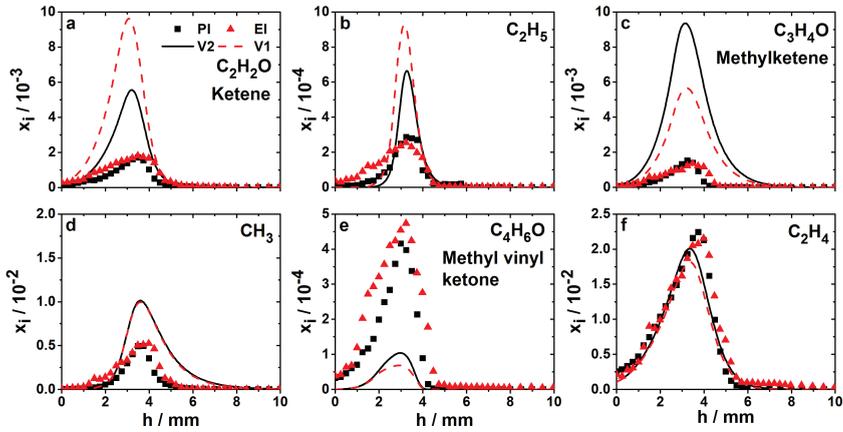
Neue verbrennungsschemische Fragestellungen ergeben sich zudem durch zahlreiche Vorschläge für aus zellulöser Biomasse herstellbare molekulare Strukturen, die als Biokraftstoffe in Frage kommen. Kürzlich wurden neben zyklischen Ethern [18] auch Ketone als Resultat systematischer Sichtung und Bewertung verschiedener Leitstrukturen vorgeschlagen; als ein hierbei diskutiertes Beispiel sei 2-Butanon genannt, das in ersten motorischen Tests sehr gute Eigenschaften gezeigt hat und sich biotechnologisch aus Glukose herstellen lässt [35–37]. Detaillierte Informationen über die Produkte und Intermediate in vorge-mischten, ebenen 2-Butanon-Flammen konnten wir mittels einer Kombination zweier Experimente gewinnen, die völlig unabhängig in Bielefeld und in Berkeley, USA, durchgeführt wurden [37]. Dabei haben wir komplementäre Verfahren für die Analyse herangezogen: in beiden Fällen diente die Molekularstrahl-Massenspektrometrie als Nachweismethode, jedoch wurde in Bielefeld mit Elektronenstoß ionisiert, während in Berkeley Photoionisation mittels durchstimmbarer Synchrotronstrahlung eingesetzt wurde. Abbildungen 3 und 4 zeigen den Konzentrationsverlauf für ausgewählte chemische Verbindungen als Funktion der Höhe über dem Brenner. Der Reaktionsablauf lässt sich entlang dieser Koordinate

vom Einströmen des reagierenden Gemisches an der Brenneroberfläche – hier ein etwas brennstoffreiches Gemisch aus 2-Butanon und Sauerstoff ( $O_2$ ) – über die eigentliche Flammenfront bei etwa 3–4 mm bis hin zum Abgas bei etwa 20 mm verfolgen, in dem als Hauptprodukte  $CO_2$  und  $H_2O$ , aber dank des hohen Brennstoffanteils auch  $CO$  und  $H_2$  aus unvollständiger Verbrennung erscheinen (s. Abb. 3). Argon wurde als interner Kalibrierstandard zugesetzt. Beide mit unabhängigen Instrumenten und komplementären Techniken auf zwei verschiedenen Kontinenten durchgeführten Experimente zeigen sehr gute Übereinstimmung. Dieses ist auch für die in Abb. 4 dargestellten Zwischenprodukte zu erkennen.



**Abb. 3:** Verlauf der Molenbrüche von Brennstoff, Sauerstoff und Hauptprodukten sowie der Temperatur in einer ebenen 2-Butanon-Flamme; EI: Ionisation mittels Elektronenstoß, PI: Photoionisation mit Synchrotronstrahlung. Aus [37], mit Genehmigung durch *Elsevier/The Combustion Institute*

Die Simulation mit einem kürzlich publizierten reaktionskinetischen Modell [36] erfasst die generelle Flammenstruktur in Abb. 3 sehr gut, lässt aber für einige der Zwischenprodukte in Abb. 4 Verbesserungsbedarf erkennen. Dies wäre besonders wünschenswert für eine präzise Vorhersage der toxischen Verbindung Methylvinylketon. Auch eine erste Überarbeitung des zunächst eingesetzten Reaktionsmodells (Version V2 statt V1 in Abb. 4) zeigt noch keinen wirklichen Durchbruch [37]. Anhand der sehr guten Übereinstimmung beider Experimente ist jedoch davon auszugehen, dass hier nicht experimentelle Unsicherheiten, sondern eine unvollständige Beschreibung der Verbrennungsschemie für diesen erst kürzlich diskutierten möglichen Biokraftstoff die Ursache für die verbleibenden Diskrepanzen ist.



**Abb. 4:** Verlauf der Molenbrüche wesentlicher Zwischenprodukte in einer ebenen 2-Butanon-Flamme; EI: Ionisation mittels Elektronenstoß, PI: Photoionisation mit Synchrotronstrahlung; V1 und V2 bezeichnen verschiedene Versionen des reaktionskinetischen Modells. Aus [37], mit Genehmigung durch Elsevier/The Combustion Institute

Während die genaue Analyse solcher experimenteller Daten für die Entwicklung chemischer Reaktionsmodelle sehr hilfreich ist, stellt sich jedoch die Frage nach der Signifikanz der Ergebnisse für die Beurteilung des Verbrennungsverhaltens von 2-Butanon. Dazu sind mehrere Überlegungen nützlich. Zum einen können die Konzentrationen von unerwünschten Nebenprodukten für verschiedene Brennstoffe – konventionelle und biobasierte – unter annähernd identischen Flammenbedingungen miteinander verglichen werden. Eine solche Analyse haben wir für eine ganze Reihe von prototypischen Brennstoffen unternommen [37,38]. Dabei zeigt sich, dass in Flammen der meisten sauerstoffhaltigen Verbindungen mit den für Biokraftstoffe typischen Molekülstrukturen bzw. funktionellen Gruppen nicht ganz unerwartet einige problematische sauerstoffhaltige Verbindungen gebildet werden. Bezüglich der Konzentrationen einiger als Vorläufer für die Bildung von Ruß bekannter Moleküle wie z. B. Benzol schneiden diese sauerstoffhaltigen Brennstoffe jedoch in den meisten Fällen besser ab als die konventionellen Kohlenwasserstoffe, die in erdölbasierten Kraftstoffen zu finden sind. Der Vergleich mit anderen prototypischen sauerstoffhaltigen Brennstoffen fällt für 2-Butanon hervorragend aus, da sich die meisten potentiell problematischen Verbindungen wie das erwähnte Methylvinylketon hier nur in sehr geringen Anteilen bilden. Als weiteren Gesichtspunkt bezieht die Modellentwicklung nicht nur die hier eingesetzten ebenen Laborflammen ein, sondern einen weiten Bereich von Druck, Temperatur und Mischungsverhältnissen. Dass jedoch auch

solche Flammenuntersuchungen wertvolle Hinweise für die Schadstoffemissionen aus technisch relevanten Motorumgebungen liefern können, wurde bereits an verschiedenen Beispielen deutlich [18,38,39].

## Ausblick

Die chemischen Fragestellungen im Kontext der Verbrennungsforschung sind vielfältig. Sie beziehen sich auf die Verbrennungsreaktionen selbst, deren Kenntnis zwar bereits auf langjährigen Untersuchungen und Erfahrungen beruht, bei denen sich jedoch durch geänderte Verbrennungsführung und neu zu betrachtende molekulare Strukturen gerade für Biokraftstoffe etliche aktuelle Fragestellungen ergeben. Hierzu gehören möglichst fundierte Vorhersagen für gesundheits- und klimaschädliche Emissionen. Ein weiterer Bereich betrifft die Herstellung alternativer, schadstoffarmer Kraftstoffe, ein weites Forschungsfeld, in dem die Chemie eine wichtige Rolle spielt. Nicht zuletzt sind Erkenntnisse aus dem Kontext der Verbrennungsschemie und Modellentwicklung auch für die Energiespeicherung hilfreich. Wünschenswert bei diesen komplexen Fragestellungen wäre eine noch breiter aufgestellte Zusammenarbeit zwischen den naturwissenschaftlichen und technischen Disziplinen auf diesen Feldern – zum Beispiel, um (Bio)Kraftstoffentwicklung, Motortechnik und Verbrennungsschemie zur Optimierung aus einem Guss zu betreiben – aber auch mit anderen Gebieten, um zum Beispiel eine ökonomische Bewertung einzubeziehen. Die Rolle der Verbrennung zumindest fossiler Primärenergieträger für die Zukunft zu reduzieren, verlangt zudem nach überzeugenden Übergangskonzepten, bei denen auch die Verbrennungsforschung gefordert ist, realistische Optionen höherer Effizienz und niedrigerer Schadstoffemissionen zu erschließen. Sie sehen also – ich rechne nicht damit, dass meine Kollegen in der Verbrennung und ich bald zu den Forschern „von gestern“ gehören.

## Literatur

- [1] M. Faraday, *The Chemical History of a Candle*, Oxford University Press, 2011 (Edition zum 150. Jahrestag der Erstpublikation mit Faksimile der originalen Vorlesungsnotizen).
- [2] World Energy Outlook 2016, International Energy Agency, online abgerufen unter <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WorldEnergyOutlook2016ExecutiveSummaryEnglish.pdf> am 30.12.2016.
- [3] Energiedaten November 2016, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, online abgerufen unter <http://bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/E/energiestatistiken-grafiken,property=pdf,bereich=bmwi2012,sprache=de,rwb=true.pdf> am 30.12.2016.

- [4] BP Energy Outlook 2016 Edition, online abgerufen unter <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/energy-outlook-2016/bp-energy-outlook-2016.pdf> am 30.12.2016.
- [5] A. S. G. Andrae, T. Edler, *Challenges* 2015, 6, 117–157.
- [6] T. Lu, C. K. Law, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2009, 35, 192–215.
- [7] H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, *Combust. Flame* 1998, 114, 149–177.
- [8] T. Lu, C. K. Law, *Proc. Combust. Inst.* 2005, 30, 1333–1341.
- [9] P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch, *Combust. Flame* 2008, 154, 67–81.
- [10] K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, T. A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C. K. Westbrook, P. R. Westmoreland, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 3572–3597.
- [11] L. S. Tran, B. Sirjean, P.-A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, *Energy* 2012, 43, 4–18.
- [12] S. M. Sarathy, P. Oßwald, N. Hansen, K. Kohse-Höinghaus, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2014, 44, 40–102.
- [13] Y. L. Wang, D. J. Lee, C. K. Westbrook, F. N. Egolfopoulos, T. T. Tsotsis, *Combust. Flame* 2014, 161, 810–817.
- [14] R. E. H. Sims, W. Mabee, J. N. Saddler, M. Taylor, *Biores. Tech.* 2010, 101, 1570–1580.
- [15] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber, T. Zhang, *Chem. Rev.* 2015, 115, 11559–11624.
- [16] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 2007, 107, 2411–2502.
- [17] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 2006, 106, 4044–4098.
- [18] W. Leitner, J. Klankermayer, S. Pischinger, H. Pitsch, K. Kohse-Höinghaus, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 5412–5452.
- [19] F. N. Egolfopoulos, N. Hansen, Y. Ju, K. Kohse-Höinghaus, C. K. Law, F. Qi, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2014, 43, 36–67.
- [20] K. Kohse-Höinghaus, R. S. Barlow, M. Aldén, J. Wolfrum, *Proc. Combust. Inst.* 2005, 30, 89–123.
- [21] C. A. Taatjes, N. Hansen, A. McIlroy, J. A. Miller, J. P. Senosiain, S. J. Klippenstein, F. Qi, L. Sheng, Y. Zhang, T. A. Cool, J. Wang, P. R. Westmoreland, M. E. Law, T. Kasper, K. Kohse-Höinghaus, *Science* 2005, 308, 1887–1889.
- [22] N. Hansen, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, K. Kohse-Höinghaus, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2009, 35, 168–191.
- [23] R. K. Hanson, *Proc. Combust. Inst.* 2011, 33, 1–40.
- [24] K. Kohse-Höinghaus, *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 13390–13401.
- [25] Y. Li, F. Qi, *Acc. Chem. Res.* 2010, 43, 68–78.
- [26] D. Felsmann, K. Moshhammer, J. Krüger, A. Lackner, A. Brockhinke, T. Kasper, T. Bierkandt, E. Akyildiz, N. Hansen, A. Lucassen, P. Oßwald, M. Köhler, G. A. Garcia, L. Nahon, P. Hemberger, A. Bodi, T. Gerber, K. Kohse-Höinghaus, *Proc. Combust. Inst.* 2015, 35, 779–786.
- [27] T. J. Jacobs, D. N. Assanis, *Proc. Combust. Inst.* 2007, 31, 2913–2920.
- [28] M. P. B. Musculus, P. C. Miles, L. M. Pickett, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2013, 39, 246–283.
- [29] X. Lu, D. Han, Z. Huang, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2011, 37, 741–783.
- [30] F. Battin-Leclerc, O. Herbinet, P.-A. Glaude, R. Fournet, Z. Zhou, L. Deng, H. Guo, M. Xie, F. Qi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 3169–3172.
- [31] J. Zádor, C. A. Taatjes, R. X. Fernandes, *Prog. Energy Combust. Sci.* 2011, 37, 371–421.
- [32] K. Moshhammer, A. W. Jasper, D. M. Popolan-Vaida, A. Lucassen, P. Diévar, H. Selim, A. J. Eskola, C. A. Taatjes, S. R. Leone, S. M. Sarathy, Y. Ju, P. Dagaut, K. Kohse-Höinghaus, N. Hansen, *J. Phys. Chem. A* 2015, 119, 7361–7374.

- [33] 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, *Combust. Flame* 2016, 164, 386–396.
- [34] A. Rodriguez, O. Herbinet, Z. Wang, F. Qi, C. Fittschen, P. R. Westmoreland, F. Battin-Leclerc, *Proc. Combust. Inst.* 2017, 36, 333–342.
- [35] F. Hoppe, U. Burke, M. Thewes, K. A. Heufer, F. Kremer, S. Pischinger, *Fuel* 2016, 167, 106–117.
- [36] U. Burke, J. Beeckmann, W. A. Kopp, Y. Uygun, H. Olivier, K. Leonhard, H. Pitsch, K. A. Heufer, *Combust. Flame* 2016, 168, 296–309.
- [37] C. Hemken, U. Burke, I. Graf, L. Ruwe, S. Park, S. M. Sarathy, K. A. Heufer, K. Kohse-Höinghaus, *Proc. Combust. Inst.* 2017, 36, 1175–1183.
- [38] C. Togbé, L.-S. Tran, D. Liu, D. Felsmann, P. Oßwald, P.-A. Glaude, B. Sirjean, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, K. Kohse-Höinghaus, *Combust. Flame* 2014, 161, 780–797.
- [39] R. Daniel, L. Wei, H. Xu, C. Wang, M. L. Wyszynski, S. Shuai, *Energy Fuels* 2012, 26, 6661–6668.