

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                        |            |
|------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>                                     | <b>I</b>   |
| <b>Zusammenfassung .....</b>                                           | <b>VII</b> |
| <b>1 Allgemeine Einleitung.....</b>                                    | <b>1</b>   |
| <b>2 Theoretische Grundlagen.....</b>                                  | <b>5</b>   |
| 2.1 Chemische Reaktionskinetik .....                                   | 5          |
| 2.1.1 Zeitgesetze und grundlegende Begriffe .....                      | 5          |
| 2.1.2 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten .....      | 8          |
| 2.1.3 Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten .....           | 9          |
| 2.2 Reaktionsmechanismen .....                                         | 11         |
| 2.2.1 Sensitivitätsanalysen .....                                      | 13         |
| 2.2.2 Reaktionsflussanalysen .....                                     | 14         |
| 2.3 Transportprozesse und Erhaltungsgleichungen .....                  | 15         |
| 2.3.1 Erhaltungsgleichungen .....                                      | 15         |
| 2.3.2 Empirische Gesetze .....                                         | 17         |
| 2.3.3 Transportkoeffizienten .....                                     | 19         |
| 2.4 Modellierung räumlich homogener Reaktionssysteme .....             | 23         |
| 2.4.1 Erhaltungsgleichungen .....                                      | 23         |
| 2.4.2 Differentialgleichungen der Sensitivitätskoeffizienten .....     | 25         |
| 2.4.3 Numerische Integration .....                                     | 26         |
| 2.4.4 Simulationsprogramm HOMREA .....                                 | 28         |
| 2.5 Modellierung eindimensionaler instationärer Prozesse .....         | 28         |
| 2.5.1 Erhaltungsgleichungen .....                                      | 29         |
| 2.5.2 Lösung der Erhaltungsgleichungen .....                           | 30         |
| 2.5.3 Simulationsprogramm INSFLA .....                                 | 31         |
| 2.6 Zündprozesse .....                                                 | 32         |
| 2.6.1 Vereinfachte Theorie der thermischen Explosion von Semenov ..... | 33         |
| 2.6.2 Theorie der thermischen Explosion von Frank-Kamenetskii .....    | 35         |
| 2.6.3 Radikalkettenreaktionen .....                                    | 35         |
| 2.6.4 Zündverzug .....                                                 | 37         |
| 2.6.5 Zündgrenzen und Zünddiagramme .....                              | 37         |
| <b>3 Experimentelle Grundlagen.....</b>                                | <b>41</b>  |
| 3.1 Erzeugung von Radikalen mittels Laserphotolyse .....               | 42         |
| 3.2 Gesättigte laserinduzierte Fluoreszenz .....                       | 43         |
| 3.3 Versuchsaufbau .....                                               | 46         |
| 3.3.1 Reaktionszelle .....                                             | 47         |

|          |                                                                   |            |
|----------|-------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.3.2    | Lasersystem .....                                                 | 49         |
| 3.3.3    | Optisches Nachweissystem und elektronische Steuerung .....        | 49         |
| 3.4      | Herstellung der Gasmischungen .....                               | 50         |
| 3.5      | Erzeugung und Nachweis von OH-Radikalen .....                     | 51         |
| 3.6      | Fehlerbetrachtung.....                                            | 52         |
| <b>4</b> | <b>Oxidations- und Pyrolysemechanismus von Diethylether .....</b> | <b>55</b>  |
| 4.1      | Einleitung .....                                                  | 55         |
| 4.2      | Aufbau des Reaktionsmechanismus.....                              | 57         |
| 4.2.1    | H-Abstraktionsreaktionen von DEE .....                            | 58         |
| 4.2.2    | Reaktionen des Ethoxyethyl-Radikals .....                         | 61         |
| 4.2.3    | Reaktionen des Ethoxyethylperoxy-Radikals.....                    | 62         |
| 4.2.4    | Reaktionen des Hydroperoxyethoxyethyl-Radikals .....              | 63         |
| 4.2.5    | Kettenverzweigungsreaktionen.....                                 | 63         |
| 4.2.6    | Unimolekularer Zerfall von Diethylether .....                     | 64         |
| 4.3      | Validierung des Mechanismus .....                                 | 64         |
| 4.4      | Niedertemperaturoxidation .....                                   | 65         |
| 4.4.1    | Erste Zündung.....                                                | 70         |
| 4.4.2    | Zweite Zündung.....                                               | 71         |
| 4.4.3    | NTC-Bereich.....                                                  | 73         |
| 4.4.4    | Ende des NTC-Bereichs.....                                        | 73         |
| 4.4.5    | Einfluss von Druck und Äquivalenzverhältnis .....                 | 75         |
| 4.5      | Weitere Validierung des Mechanismus .....                         | 77         |
| 4.5.1    | Mittlerer Temperaturbereich.....                                  | 77         |
| 4.5.2    | Hochtemperaturoxidation .....                                     | 78         |
| 4.5.3    | Pyrolyse .....                                                    | 80         |
| 4.6      | Fazit und Ausblick .....                                          | 83         |
| <b>5</b> | <b>Zünddiagramm von Diethylether.....</b>                         | <b>87</b>  |
| 5.1      | Einleitung .....                                                  | 87         |
| 5.2      | Simulationsbedingungen .....                                      | 88         |
| 5.3      | Charakterisierung der Zündereignisse.....                         | 90         |
| 5.3.1    | Temperaturkriterium.....                                          | 90         |
| 5.3.2    | Druckkriterium.....                                               | 92         |
| 5.3.3    | Konzentrationskriterium .....                                     | 93         |
| 5.3.4    | Eindeutige Charakterisierung von Zündereignissen .....            | 94         |
| 5.3.5    | Komplexe Zündphänomene.....                                       | 96         |
| 5.4      | <i>p-T</i> -Zünddiagramm von Diethylether .....                   | 98         |
| 5.5      | Fazit und Ausblick .....                                          | 103        |
| <b>6</b> | <b>Die Reaktionen von Furanen mit OH-Radikalen .....</b>          | <b>105</b> |
| 6.1      | Einleitung .....                                                  | 105        |

|          |                                                                     |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.2      | Experimentelle Durchführung .....                                   | 108        |
| 6.3      | Auswertung .....                                                    | 110        |
| 6.4      | Ergebnisse und Diskussion.....                                      | 112        |
| 6.5      | Fazit und Ausblick.....                                             | 122        |
| <b>A</b> | <b>Anhang.....</b>                                                  | <b>123</b> |
| A.1      | Reaktionsmechanismus von Diethylether .....                         | 123        |
| A.2      | Thermodynamische Daten im Diethylether Mechanismus .....            | 123        |
| A.3      | Moleküldaten im Diethylether Mechanismus .....                      | 124        |
| A.4      | Oberflächenreaktionen im Diethylether Mechanismus .....             | 125        |
| A.5      | Verwendete Substanzen .....                                         | 125        |
| A.6      | Messdaten der Reaktion von 2,5-Dimethylfuran mit OH-Radikalen ..... | 126        |
| A.7      | Messdaten der Reaktion von 2-Methylfuran mit OH-Radikalen .....     | 137        |
| A.8      | Messdaten der Reaktion von Furan mit OH-Radikalen .....             | 148        |
|          | <b>Literaturverzeichnis .....</b>                                   | <b>161</b> |
|          | <b>Veröffentlichungen .....</b>                                     | <b>175</b> |