

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Abkürzungsverzeichnis | VII |
| Zusammenfassung..... | IX |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Theoretische Grundlagen | 7 |
| 2.1 Reaktionskinetik..... | 7 |
| 2.1.1 Grundlegende Begriffe | 7 |
| 2.1.2 Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten | 8 |
| 2.1.3 Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten | 8 |
| 2.2 Kinetische Simulationen..... | 10 |
| 2.2.1 Reaktionsmechanismen | 10 |
| 2.2.2 Rate-of-Production-Analyse | 11 |
| 2.2.3 Sensitivitätsanalyse..... | 12 |
| 2.2.4 Reaktormodelle und Randbedingungen | 12 |
| 2.2.5 Luftzahl λ | 15 |
| 2.3 Stickoxidbildung in Verbrennungsprozessen..... | 17 |
| 2.3.1 Thermisches NO..... | 17 |
| 2.3.2 Promptes NO | 17 |
| 2.3.3 N ₂ O-Mechanismus..... | 19 |
| 2.3.4 NNH-Mechanismus..... | 20 |
| 2.3.5 NO _x aus Brennstoff-Stickstoff..... | 20 |
| 2.3.6 NO ₂ -Bildung..... | 20 |
| 2.4 Stoßwellentechnik..... | 21 |
| 2.5 Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie | 27 |
| 2.5.1 Lichtquelle | 27 |
| 2.5.2 Absorption..... | 28 |
| 2.5.3 Detektion..... | 28 |
| 2.5.4 Kalibrierung..... | 29 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3 | Experimentelles und Software..... | 31 |
| 3.1 | Experimenteller Aufbau | 31 |
| 3.1.1 | Stoßrohr | 31 |
| 3.1.2 | Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie-Aufbau..... | 32 |
| 3.1.3 | Mischsystem | 35 |
| 3.2 | Aufbereitung der Mischungen..... | 36 |
| 3.3 | Cyanazid-Synthese..... | 37 |
| 3.4 | Durchführung der Experimente..... | 38 |
| 3.5 | Programmpakete..... | 39 |
| 3.5.1 | OpenSMOKE++ | 39 |
| 3.5.2 | laminarSMOKE | 41 |
| 3.6 | Fehlerquellen | 41 |
| 4 | Modellierung der Verbrennung unter motorischen Bedingungen..... | 43 |
| 4.1 | Experimentelle Befunde am Magergasmotor | 43 |
| 4.2 | Simulationen verschiedener Reaktoren..... | 43 |
| 4.2.1 | Nulldimensionaler diskontinuierlicher Reaktor..... | 43 |
| 4.2.2 | Eindimensionale Flamme | 51 |
| 4.2.3 | Zweidimensionaler idealisierter motorischer Brennraum..... | 54 |
| 4.3 | Vergleich von Experiment und Simulationen | 56 |
| 4.4 | Experimentelle Befunde am Oxymethylenether-betriebenen Dieselmotor | 58 |
| 4.5 | Reaktionskinetisches Modell n-Heptan/OME mit NO _x | 58 |
| 4.5.1 | Modellbildung | 59 |
| 4.5.2 | Validierung anhand von Literaturdaten..... | 60 |
| 4.6 | Einfluss von p , T und λ auf die Schadstoffbildung | 63 |
| 4.7 | Qualitative Betrachtung der Formaldehydbildung während der Oxymethylenether-Verbrennung | 66 |
| 4.8 | Simulation der Nacheinspritzung | 66 |
| 4.9 | Semi-quantitativer Vergleich von Modell und Experiment | 71 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | Kinetische Untersuchungen der Reaktion von NCN mit H-Atomen | 73 |
| 5.1 | Stoßwellenexperimente (H-ARAS) | 73 |
| 5.1.1 | H-Atom-Konzentrations-Zeit-Profile | 75 |
| 5.1.2 | Reaktionskinetische Modelle | 79 |
| 5.1.3 | Geschwindigkeitskonstante $\text{NCN} + \text{H} \rightarrow \text{Produkte}$ | 81 |
| 5.1.4 | Aussagekraft der H-Atom-Konzentrations-Zeit-Profile | 89 |
| 5.2 | Vergleich mit NCN-Pyrolyse (C-ARAS) | 93 |
| 5.3 | Nebenreaktion $\text{NCN} + \text{I}$ (I-ARAS)..... | 96 |
| 5.4 | Absorption durch andere Spezies..... | 97 |
| 5.5 | Stoßwellenexperimente N-ARAS und N-/H-ARAS..... | 100 |
| 5.5.1 | Simultane Messung von H- und N-Atomen | 101 |
| 5.5.2 | N-Atom-Konzentrations-Zeit-Profile | 102 |
| 5.5.3 | Geschwindigkeitskonstante $\text{NCN} + \text{H} \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$ | 103 |
| 5.5.4 | Absorption durch Ethyliodid..... | 104 |
| 5.5.5 | Literaturvergleich | 106 |
| 5.5.6 | Verzweigungsverhältnis..... | 108 |
| 5.6 | Zusammenfassung | 109 |
| 6 | Fazit und Ausblick | 111 |
| A | Anhang..... | 115 |
| | Literaturverzeichnis | 135 |
| | Liste der Veröffentlichungen | 147 |