

# 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	Molekülkosten 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>