

Kinetische Untersuchung der Rolle von Wasserstoffatomen bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Philipp Friese
aus Köln

Dekan: Prof. Dr. P. Roesky
Referent: Prof. Dr. M. Olzmann
Korreferent: Prof. Dr. O. Deutschmann
Tag der mündlichen Prüfung: 24.10.2013

Danksagung

Meinen herzlichen Dank spreche ich vor allem Prof. M. Olzmann aus, der mir die Gelegenheit gab, für meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe zu forschen. Ich danke ihm ebenfalls für die ständige Bereitschaft zu fachlicher Diskussion, seinem Interesse an meiner Arbeit und für die Unterstützung, wenn fachliche Probleme den Weg schwer machten. Sein persönlichkeitsorientierter Führungsstil in seiner Arbeitsgruppe tat gut. Auch hierfür möchte ich ihm ausdrücklich danken.

Den Start in meine Arbeit vereinfachte mir Dr. T. Bentz durch seine sehr kompetente Einarbeitung außerordentlich. Ihm gilt ebenfalls mein großer Dank.

Lena Genthner, Johannes Kiecherer sowie Hanna Ernst sorgten für eine gute Arbeitsatmosphäre in Labor und/oder Büro, ohne die ein erfolgreiches Arbeiten nicht möglich ist. Dafür danke ich euch. Mark Pfeifle, Lena Genthner, Hanna Ernst und Cornelia Bänsch lasen und korrigierten eifrig die vorliegende Dissertation. Auch hierfür danke ich herzlich. Bei Desmond Kelly und Patricia Hibomvshi möchte ich mich für die technische Unterstützung und Beratung bedanken. Danke dem gesamten Arbeitskreis sowie allen Ehemaligen, die ich kennenlernen durfte, für die nette Aufnahme in den Arbeitskreis und viele interessante Diskussionen innerhalb und außerhalb der Chemie.

Prof. J. M. Simmie (NUI, Galway) gilt mein Dank für die Bereitstellung der quantenchemischen Daten für diese Dissertation.

Zuletzt möchte ich meiner Freundin und meiner Familie danken, die mich über all die Jahre unterstützten, meine Launen während der stressigen Phasen ertrugen sowie meine Dissertation unermüdlich mehrfach Korrektur lasen.

Inhaltsverzeichnis

0	Zusammenfassung	1
1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	6
2.1	Theoretische Grundlagen zur Stoßwellentechnik	6
2.1.1	Entstehung von Verdichtungswellen	6
2.1.2	Berechnung der Zustandsdaten hinter Stoßwellen	8
2.2	Grundlagen der Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie	12
2.3	Analyse und Simulation von Reaktionsmechanismen	15
2.3.1	Grundbegriffe der chemischen Kinetik	15
2.3.2	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	16
2.3.3	Simulation von Konzentrations-Zeit-Profilen	20
2.3.4	Analyse von Reaktionsmechanismen	21
2.4	Statistische Theorien uni- und bimolekularer Reaktionen	23
2.4.1	Theorie des Übergangszustandes	23
2.4.2	Spezifische Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$	26
2.4.3	Die Mastergleichung	30
2.5	Verbrennungsreaktionen	34
3	Experimenteller Aufbau	37
3.1	Stoßrohr	37
3.2	Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie	41
3.3	Verwendete Rechenprogramme	44
4	Thermischer Zerfall von Iodethan in einem großen Temperaturbereich	45
4.1	Einleitung	45
4.2	Durchführung	49
4.3	Ergebnisse und Diskussion	50
4.3.1	Temperaturbereich 900 - 1200 K	55
4.3.2	Temperaturbereich 1200 - 2300 K	57
4.3.3	Temperaturbereich 2300 - 2600 K	62
4.3.4	Einfluss der einfallenden Stoßwelle auf die Wasserstoffkonzentration hinter der reflektierten Stoßwelle	64
4.4	Zusammenfassung	67

5	Pyrolysereaktionen von 2,5-Dimethylfuran	69
5.1	Einleitung	69
5.2	Durchführung	77
5.3	Ergebnisse und Diskussion	79
	5.3.1 Thermischer Zerfall von 2,5-Dimethylfuran	79
	5.3.2 Die Reaktion 2,5-Dimethylfuran + H	89
5.4	Zusammenfassung und Ausblick	95
6	Anhang	97
6.1	Experimentelle Daten zur Pyrolyse von Iodethan	97
6.2	Experimentelle Daten der Pyrolysereaktionen von 2,5-Dimethyl- furan	101
6.3	Molekulare Parameter	109
7	Literaturverzeichnis	111

0 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum ersten Mal druckabhängige thermische Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung von Wasserstoffatomen bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran bestimmt. Hierzu wurden mittels zeitaufgelöster Wasserstoffatom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie Konzentrations-Zeit-Profile hinter reflektierten Stoßwellen aufgezeichnet. Der Temperaturbereich lag zwischen 1270 und 1550 K bei Drücken von 1,6 bzw. 4,8 bar. Thermische Geschwindigkeitskonstanten wurden aus dem Anfangsanstieg der Profile bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten wurde mit Hilfe einer Arrheniusauftragung analysiert. Es ergab sich folgende Parametrisierung:

$$k(T)_{1,7 \text{ bar}} = (3,9 \pm 1,2) \times 10^{16} \text{ s}^{-1} \times \exp\left(\frac{-43180 \text{ K}}{T}\right)$$

$$k(T)_{4,8 \text{ bar}} = (1,4 \pm 0,4) \times 10^{16} \text{ s}^{-1} \times \exp\left(-\frac{41376 \text{ K}}{T}\right)$$

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit konnte mittels SACM- und Mastergleichungsrechnungen analysiert werden.

Die Herkunft der gemessenen Wasserstoffatome während des Anfangsanstiegs konnte durch einen Vergleich mit den Mechanismen aus der Literatur nicht abschließend geklärt werden, da sich die Mechanismen stark voneinander unterscheiden. Es ergaben sich jedoch Hinweise, dass bei niedrigen Temperaturen alle Wasserstoffatome durch den unimolekularen Zerfall von 2,5-Dimethylfuran selbst entstehen. Bei höheren Temperaturen spielen zusätzlich H-Abspaltungen aus Reaktionsprodukten eine wichtige Rolle.

Um die Reaktion von 2,5-Dimethylfuran mit Wasserstoffatomen untersuchen zu können, wurde zunächst der Mechanismus des Wasserstoffatomvorläufers Iodethan analysiert und erweitert. Es hat sich gezeigt, dass ein publizierter Mechanismus den H-Atom-Konzentrations-Zeit-Verlauf bis zu einer Temperatur von 1800 K adäquat beschreibt. Oberhalb dieser Temperatur hat der Zerfall der Produkte einen signifikanten Einfluss auf die H-Atom-Konzentration. Bei Temperaturen zwischen 1800 und 2300 K wird die Konzentration vor allem vom Zerfall von Iodwasserstoff, bei noch höheren Temperaturen (bis 2600 K) auch vom Ethinzerfall beeinflusst. Bei Temperaturen oberhalb von 2300 K muss zudem die Eignung von Iodethan als Wasserstoffatomvorläufer bei Experimenten hinter der reflektierten Stoßwelle in Frage gestellt werden, da es bei diesen Temperaturen schon signifikant hinter der einfallenden Stoßwelle zerfällt. Für den Temperaturbereich von 900 bis 2600 K konnte ein adäquater Mechanismus entwickelt werden.

Auf der Basis dieses Mechanismus wurden zum ersten Mal zeitaufgelöste Messungen der Reaktion von 2,5-Dimethylfuran mit Wasserstoffatomen analysiert. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden mit Hilfe von Simulationen in einem Temperaturbereich zwischen 950 und 1250 K bestimmt. Mittels Arrheniusauftragung wurde die Hochdruckgeschwindigkeitskonstante dieser Reaktion parametrisiert:

$$k(T) = (4,4 \pm 1,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1} \exp\left(-\frac{1180 \text{ K}}{T}\right)$$

Die Geschwindigkeitskonstante wurde mittels RRKM- und Mastergleichungsrechnungen analysiert. Des Weiteren wurde durch die Rechnungen das Verzweigungsverhältnis der für die Bruttogeschwindigkeitskonstante signifikanten Kanäle bestimmt. Der dominante Kanal ist die Addition eines Wasserstoffatoms an der ipso-Position, gefolgt von einer Abspaltung der Methylgruppe. Dieser Kanal trägt 70% zur Geschwindigkeitskonstante bei. Andere signifikante Kanäle sind die Wasserstoffaddition an die „nicht-ipso“-Position (20%) und die Wasserstoffabstraktion an der Methylgruppe (7%). Auch die Druckunabhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstante konnte so verifiziert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Bedeutung von Wasserstoffatomen bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran am Beispiel von zwei wichtigen Elementarreaktionen gezeigt werden. Für diese konnten Druck- und Temperaturabhängigkeit ermittelt und parametrisiert werden.

1 Einleitung

Weltweit basiert der Verkehrssektor auf fossilen Brennstoffen. Durch die hohe Nachfrage verknappen die Rohölvorkommen zunehmend.¹ Abhilfe können hier Biokraftstoffe schaffen. Diese werden aus Biomasse gewonnen und sind deshalb nicht nur regenerativ, sondern besitzen auch eine bessere CO₂-Bilanz als fossile Brennstoffe.

In Deutschland hatten Biokraftstoffe im Jahr 2011 einen Anteil von 5,5% am gesamten Kraftstoffverbrauch.² Die aktuellen Marktführer der Biokraftstoffe sind Bioethanol und -diesel. Bioethanol wird hauptsächlich aus Weizen, Mais und Zuckerrüben gewonnen, während die Grundlage für Biodiesel zum größten Teil Rapsöl ist.³ Diese Kraftstoffe gehören daher zur sogenannten ersten Generation von Biokraftstoffen. Die Generationen der Biokraftstoffe sind im Allgemeinen über ihre Quellen definiert. Biokraftstoffe erster Generation werden aus Nahrungsmitteln (z. B. Mais, Zuckerrüben und pflanzliche bzw tierische Öle) hergestellt. Die der zweiten Generation werden aus nicht essbarer Biomasse gewonnen. Hierbei werden vor allem Pflanzenabfälle und Stroh verwendet. Es gibt allerdings auch schnell wachsende Gräser, die genutzt werden können. Biokraftstoffe dritter Generation werden im Allgemeinen aus Algen gewonnen. Diese haben im Vergleich zu denen der anderen Generationen den Vorteil, dass keine anderweitig verwendbare Anbauflächen genutzt werden müssen.

Biokraftstoffe erster Generation sind heutzutage bereits etabliert. In Deutschland wird seit dem Jahr 2011 10% Bioethanol zum Benzin beigemischt (E10-Kraftstoff), um fossile Brennstoffreserven zu schonen und den CO₂-Ausstoß zu reduzieren. Auch Dieselkraftstoff enthält heutzutage einen Anteil an Biodiesel. Allerdings ergeben sich bei der Verwendung dieser etablierten Biokraftstoffe große volkswirtschaftliche und chemische Probleme.

So führt die Herstellung von Biokraftstoffen aus Nahrungsmitteln zu steigenden Preisen dieser Produkte. Um das Angebot an den steigenden Bedarf an Biokraftstoffen und der steigenden Weltbevölkerung anzupassen, müssen neue Ackerflächen geschaffen werden. Die hierzu oft genutzte Brandrodung führt zu einer erhöhten CO₂-Emission.⁴ Des Weiteren führen die in Biokraftstoffen enthaltenen Heteroatome (vor allem Sauerstoff und Stickstoff) zu einer im Vergleich zu fossilen Brennstoffen veränderten Verbrennungschemie. Kohse-Höinghaus et al. weisen darauf hin, dass hierdurch zwar bisherige Emissionen, wie CO₂ und Ruß, reduziert, gleichzeitig aber andere Schad-

stoffe (hauptsächlich Aldehyde und Stickoxide) in größerem Anteil gebildet werden.⁴

Bei der Erforschung neuer Biokraftstoffe müssen daher viele Dinge beachtet werden. Zunächst müssen Herstellungsverfahren optimiert werden, um Biokraftstoffe aus Pflanzen, die keine hochwertigen Ackerböden zum Wachsen brauchen (z. B. Gräser), oder aus Pflanzenabfällen herstellen zu können. Große Fortschritte wurden hier in den letzten Jahren in der Umwandlung von Lignocellulose gemacht.⁵ Hierbei wird die Lignocellulose depolymerisiert, um verschiedene Biokraftstoffe herstellen zu können. Durch mikrobiologische Umwandlung kann auf diese Art zum Beispiel Glukose hergestellt werden. Auf diese Weise können zum einen Biokraftstoffe, die bislang unter Verwendung von Nahrungsmitteln hergestellt wurden (v. a. Bioethanol), nachhaltiger produziert werden. Zum anderen kann aus diesem Grundstoff eine Vielzahl anderer oxigener Kohlenwasserstoffe hergestellt werden, wodurch neue Biokraftstoffe zugänglich werden.

Ein zukunftsfähiger Biokraftstoff sollte hierbei mehrere Anforderungen erfüllen. Er sollte nachhaltig, günstig und in großem Maßstab herstellbar sein, schadstoffarm verbrennen und dabei eine hohe Energiedichte besitzen. Außerdem sollte der Kraftstoff einfach im Umgang sein und keine toxische Wirkung aufweisen. Die aktuelle Forschung beschäftigt sich mit einer Vielzahl möglicher Kandidaten, um einen Biokraftstoff zu finden, der möglichst viele dieser Eigenschaften vereint. Neben Alkoholen (z. B. Ethanol und Butanol) werden hierbei auch Ether (z. B. Dimethylether und 2,5-Dimethylfuran) in Betracht gezogen. 2,5-Dimethylfuran ist hierbei ein wichtiger Kandidat. Es vereint viele positive Eigenschaften, die ein Biokraftstoff haben sollte.⁶ Es hat eine ähnliche Energiedichte wie Benzin, einen hohen Siedepunkt, eine hohe Oktanzahl und ist nahezu unlöslich in Wasser, was zu weniger Schäden im Motor durch Korrosion führt.

Einen wichtigen Beitrag zur Analyse der Verbrennungseigenschaften von Biokraftstoffen liefert die chemische Kinetik. Hier können mit Hilfe von Experimenten sowie quantenchemischer Methoden Mechanismen aufgestellt werden, die die Pyrolyse, die Oxidation und die Schadstoffbildung adäquat beschreiben. Einen globalen Mechanismus für diese Prozesse zu entwickeln, ist oft schwierig. Daher nutzt man in der Praxis meistens Mechanismen, die die Verbrennung unter bestimmten Bedingungen gut beschreiben. So ist der Oxidationsmechanismus eines Brennstoffs bei Temperaturen unterhalb 900 K für die Verbrennung relevant.⁷ Bei höheren Temperaturen sind die dominanten Reaktionen der Verbrennung eher brennstoffspezifisch. Die signi-

fikante Kettenverzweigung basiert in diesem Temperaturbereich auf der Reaktion von Wasserstoffatomen mit molekularem Sauerstoff. In diesem Fall ist eine fundierte Kenntnis über den Pyrolysemechanismus ausreichend.

Zur Untersuchung der Pyrolyse von Brennstoffen eignet sich die Stoßwellentechnik. Bei dieser wird in einem Stoßrohr ein Druckgradient erzeugt, der eine Stoßwelle verursacht, wodurch das zu messende Gas komprimiert wird. Dies führt zu einem sprunghaften Anstieg von Druck und Temperatur. Hierdurch lassen sich für wenige Millisekunden relativ konstante Messbedingungen schaffen. Die Detektionsmethode sollte hierbei hinreichend schnell sein, um auf dieser Zeitskala möglichst genaue Daten zu liefern. Außerdem ist es zweckmäßig, dass sie selektiv auf eine oder wenige der an der Pyrolyse beteiligten Spezies ist. Für die Erstellung oder Analyse eines globalen Pyrolysemechanismus empfiehlt es sich daher, auf mehrere Detektionsmethoden zurückzugreifen oder auf Methoden, die mehrere Spezies selektiv detektieren können. Hierzu eignet sich besonders gut die Kopplung eines Stoßrohres mit einem Gaschromatographen und/oder einem Massenspektrometer.

Wie oben bereits erwähnt, stellen Wasserstoffatome bei Verbrennungsprozessen oberhalb 900 K eine wichtige Spezies dar. Deshalb ist eine genaue Kenntnis der Bildungs- und Verbrauchsreaktionen von Wasserstoffatomen für die adäquate Beschreibung der Verbrennung in diesem Temperaturbereich von besonderer Bedeutung. Um die brennstoffspezifische Kinetik dieser Reaktion untersuchen zu können, ist es zweckmäßig, bimolekulare Folgereaktionen nahezu vollständig zu vermeiden. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ist die Messung von hoch verdünnten Mischungen in einem Edelgas. Hierzu muss die Detektionsmethode nicht nur selektiv, sondern auch möglichst sensitiv sein. Für Wasserstoffatome eignet sich die Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie (ARAS). Mit dieser lassen sich Wasserstoffatome ab einer Konzentration von ca. $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ detektieren. Für die Untersuchung der Verbrauchsreaktionen benötigt man zusätzlich einen geeigneten Vorläufer für Wasserstoffatome, der unterhalb der Zeitskala des Experiments eine definierte Menge an Wasserstoffatomen freisetzt.

Ziel dieser Arbeit war es, die Rolle von Wasserstoffatomen bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran zu untersuchen. Des Weiteren sollte ein gängiger Vorläufer für Wasserstoffatome (Iodethan) auf seine Eignung über einen großen Temperaturbereich untersucht werden. Ziel dieser Untersuchung war es, zu jedem Zeitpunkt die genaue Wasserstoffkonzentration simulieren zu können. Dies ist die Voraussetzung, um die Reaktion von 2,5-Dimethylfuran mit Wasserstoffatomen zuverlässig mittels Simulation auswerten zu können.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Theoretische Grundlagen zur Stoßwellentechnik

Für kinetische Untersuchungen unter verbrennungsrelevanten Bedingungen eignet sich besonders gut die Stoßwellentechnik. Hierbei werden durch einen Druckgradienten Verdichtungswellen erzeugt, die zu einem schnellen Temperatur- und Druckanstieg führen. Geeignete Bedingungen können in einem sogenannten Stoßrohr erzeugt werden. Dieses besteht aus einem Hoch- und einem Niederdruckteil, die mit einer Berstmembran oder einem schnell zu öffnenden Ventil getrennt sind. Für die technischen Details des in dieser Arbeit verwendeten Stoßrohrs sei auf Kapitel 3.1 verwiesen.

2.1.1 Entstehung von Verdichtungswellen

Birst die Membran zwischen Hoch- und Niederdruckteil, breiten sich durch die Druckdifferenz Verdichtungswellen mit Schallgeschwindigkeit in Richtung des Niederdruckteils aus und führen dabei zu einem Anstieg der Temperatur. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit (v_s) (vgl. Gleichung 2.1)

$$v_s = \sqrt{\frac{\kappa RT}{M}} \quad (2.1)$$

breiten sich die nachfolgenden Verdichtungswellen schneller aus als die vorherigen. Gleichzeitig breiten sich Verdünnungswellen in den Hochdruckteil aus. Diese kühlen dort das Gas ab, wodurch ein sogenannter Verdünnungsfächer entsteht. In Gleichung 2.1 steht κ für den Adiabatenkoeffizienten, der als Quotient der Wärmekapazitäten bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen (C_p/C_V) definiert ist. R ist die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und M die molare Masse.

In Abbildung 2.1 sind die Abläufe nach dem Bersten der Membran zusammengefasst. Im rechten Teil der Abbildung ist der Temperatur- und Druckverlauf auf Höhe der optischen Achse gezeigt. Durch die höhere Geschwindigkeit späterer Verdichtungswellen holen diese die vorherigen ein und bilden nach ungefähr zehn Rohrdurchmessern eine planare Stoßfront, die nur wenige mittlere freie Weglängen breit ist¹⁰ und sich mit Überschallgeschwindigkeit durch das kalte Gas bewegt. Beim Eintreffen der Stoßfront an der optischen Achse kommt es dort zu einem sprunghaften Anstieg von Druck und Temperatur.

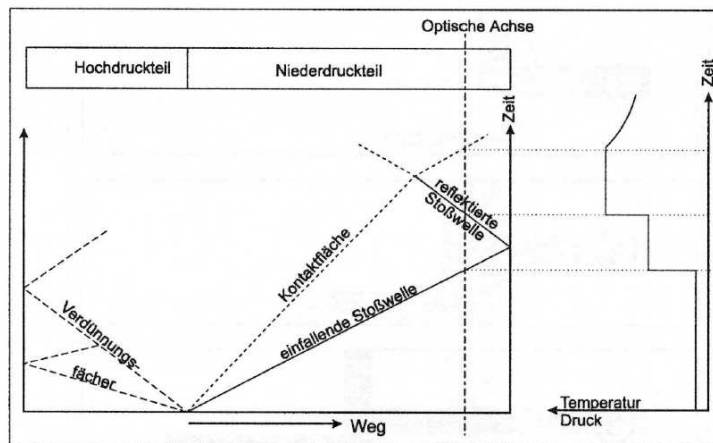


Abbildung 2.1: links: Zeit-Weg-Diagramm einer idealen Stoßwelle; rechts: Temperatur- und Druckverlauf an der Detektionsebene; abgeändert von A. Busch⁸ nach Gaydon und Hurler⁹.

An der Endplatte wird die Stoßfront reflektiert. Beim erneuten Durchlaufen der optischen Achse kommt es zu einem erneuten sprunghaften Anstieg der Zustandsdaten. Die Messzeit wird durch die hinter der Stoßfront her strömenden Kontaktfläche von Messgas und Treibgas begrenzt. Trifft diese an der optischen Achse ein, kühlt sie das Messgas ab. Die sinnvoll messbare Reaktionszeit beträgt daher meist nur wenige Millisekunden.

Dies ist einer der größten Nachteile der Stoßwellentechnik. Ein weiterer ist die schlechte Reproduzierbarkeit der Messbedingungen. Durch die spontan berschende Membran können bei gleichen Anfangsbedingungen bereits kleine Unterschiede im Material zu höheren oder niedrigeren Druckgradienten führen, was zu unterschiedlichen Drücken und Temperaturen hinter der Stoßwelle führt. Ein weiterer Nachteil ist, dass sich nur gasförmige Proben untersuchen lassen. Daher muss die Spezies einen entsprechend hohen Dampfdruck aufweisen.

Der größte Vorteil dieser Technik ist die schnelle Aufheizzeit.¹⁰ Diese liegt meistens in der Zeit weniger Stöße. Dadurch lassen sich schnelle Reaktionen bei definierten Bedingungen untersuchen. Ein anderer Vorteil ist, dass sich mit relativ geringem apparativen Aufwand beliebige Gase bei verbrennungsrelevanten Temperaturen untersuchen lassen.

2.1.2 Berechnung der Zustandsdaten hinter Stoßwellen

Für kinetische Messungen müssen die Temperatur, der Druck und die Dichte (T, p, ρ) genau bekannt sein. Aufgrund der schnellen Zustandsänderung lassen sich die Zustandsdaten hinter Stoßwellen nur schwierig experimentell bestimmen. Sie lassen sich allerdings unter Annahme einiger Vereinfachungen mit Hilfe einer einzigen messbaren Größe berechnen. Die mathematischen Grundlagen hierzu wurden in mehreren Quellen diskutiert¹⁰⁻¹² und sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

Um die Zustandsdaten mathematisch beschreiben zu können, müssen zunächst einige Vereinfachungen angenommen werden:

- Das Bersten der Membran ist wechselwirkungsfrei mit dem Messgas und der Stoßrohrwand.
- Es findet keine Impuls- bzw. Energieübertragung zwischen der Stoßwelle und der Wand des Stoßrohres statt.
- Es wird ein bewegliches Koordinatensystem gewählt, dessen Ursprung in der Stoßfront liegt.
- Die thermische Grenzschicht an der Wand des Stoßrohres wird vernachlässigt.
- Alle Gase werden als ideal angenommen (mit Ausnahme der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität, die in bestimmten Fällen berücksichtigt werden muss).

Auf diese Weise kann man die Erhaltung von Masse (2.2), Impuls (2.3) und Energie (2.4) durch eindimensionale Gleichungen darstellen:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 \quad (2.2)$$

$$\rho_1 u_1^2 + p_1 = \rho_2 u_2^2 + p_2 \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{2} u_1^2 + E_1 + \frac{p_1}{\rho_1} = \frac{1}{2} u_2^2 + E_2 + \frac{p_2}{\rho_2} \quad (2.4)$$

Hierbei ist ρ die Massendichte, E die Energiedichte in J/kg und u die lineare Strömungsgeschwindigkeit. Die Indizierung der Zustandsgrößen wird, wie in der Literatur üblich, wie folgt gewählt:

- 1: Zustand vor Eintreffen der Stoßwelle
- 2: Zustand hinter der einfallenden Stoßwelle
- 5: Zustand hinter der reflektierten Stoßwelle

Man erhält ein Gleichungssystem mit drei Gleichungen und acht unbekanntem Größen. Daher müssen zur weiteren Vereinfachung die kalorische (2.5) und die thermische (2.6) Zustandsgleichung zu Hilfe genommen werden:

$$E_2 - E_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) dT \quad (2.5)$$

$$pV = nRT \quad (2.6)$$

Setzt man die Gleichungen 2.5 und 2.6 in die Gleichungen 2.2 - 2.4 ein, reduziert sich die Anzahl der unbekanntem Größen auf vier (u_1 , u_2 , p_2 und ρ_2). Demnach muss man nur eine dieser Systemgrößen experimentell ermitteln, um alle anderen Größen daraus zu berechnen. Am einfachsten lässt sich die Geschwindigkeit der Stoßwelle (u_1) mit Hilfe von schnell auslösenden Drucksensoren messen (vgl. Kapitel 3.1). Nach Einführung der Machzahl

$$M = \frac{u}{v_s} \quad (2.7)$$

lassen sich die Zustandsdaten hinter der einfallenden Stoßwelle mit folgenden Gleichungen beschreiben:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{2\kappa M_1^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \right) \left(\frac{(\kappa - 1)M_1^2 + 2}{(\kappa + 1)M_1^2} \right) \quad (2.8)$$

$$p_2 = p_1 \frac{2\kappa M_1^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \quad (2.9)$$

$$\rho_2 = \rho_1 \frac{(\kappa + 1)M_1^2}{(\kappa - 1)M_1^2 + 2} \quad (2.10)$$

Da das Gas durch eine Impulsübertragung der einfallenden Stoßwelle eine endliche Strömungsgeschwindigkeit aufweist, stimmt die Reaktionszeit des gemessenen Signals (t_{Signal}) nicht mit der Reaktionszeit des beobachteten Messgases (t_{real}) überein. Es muss eine Zeitkompression berücksichtigt werden. Die Reaktionszeit des Messgases ergibt sich dann aus:

$$t_{\text{real}} = t_{\text{Signal}} \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (2.11)$$

Wird die Stoßwelle an der Endplatte reflektiert, wird beim erneuten Durchlaufen des Messgases der Impuls der einfallenden Stoßwelle ausgeglichen. Das Gas befindet sich in Ruhe. Gleichzeitig kommt es zu einem erneuten sprunghaften Anstieg von Temperatur, Druck und Dichte. Um diese unter diesen Randbedingungen zu berechnen, benötigt man keine weiteren Daten. Die Zustandsdaten lassen sich aus denen vor der einfallenden Stoßwelle berechnen:

$$T_5 = T_1 \frac{\left(\frac{3\kappa-1}{\kappa-1} M_1^2 - 2\right) \left(2M_1^2 + \frac{3-\kappa}{\kappa-1}\right)}{\left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1}\right)^2 M_1^2} \quad (2.12)$$

$$p_5 = p_1 \left(\frac{\frac{3\kappa-1}{\kappa-1} M_1^2 - 2}{M_1^2 + \frac{2}{\kappa-1}} \right) \left(\frac{\frac{2\kappa}{\kappa-1} M_1^2 - 1}{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}} \right) \quad (2.13)$$

$$\rho_5 = \rho_1 \left(\frac{M_1^2 \frac{\kappa+1}{\kappa-1}}{M_1^2 + \frac{2}{\kappa-1}} \right) \left(\frac{\frac{2\kappa}{\kappa-1} M_1^2 - 1}{2M_1^2 + \frac{3-\kappa}{\kappa-1}} \right) \quad (2.14)$$

Nicht nur die Zustandsdaten sind wichtig, um eine Reaktion zu untersuchen. Auch der Startzeitpunkt der Reaktion muss genau bekannt sein. Da bei dem in dieser Arbeit verwendeten Stoßrohr die Messung beim Passieren der Stoßwelle am letzten Drucksensor gestartet wird, lässt sich die Zeit, die die Stoßwelle braucht, um an der optischen Achse anzukommen (t_{einf}), anhand der Geschwindigkeit der Stoßwelle u_1 und dem Abstand des Sensors zu den Beobachtungsfenstern (l_1) berechnen:

$$t_{\text{einf}} = \frac{l_1}{u_1} \quad (2.15)$$

Um den Zeitpunkt des Eintreffens der reflektierten Stoßwelle an der optischen Achse (t_{refl}) zu berechnen, muss neben dem Abstand der optischen Achse zur Endplatte (l_2) auch die Geschwindigkeit der reflektierten Stoßwelle (u_5) bekannt sein:

$$u_5 = v_{s1} \frac{2M_1^2 + \frac{3-\kappa}{\kappa-1}}{M_1^2 \frac{\kappa+1}{\kappa-1}} \quad (2.16)$$

t_{refl} berechnet sich aus der Summe der Zeiten, die die Stoßwelle für die drei Wegabschnitte benötigt:

$$t_{\text{refl}} = t_{\text{einf}} + \frac{l_2}{u_1} + \frac{l_2}{u_5} \quad (2.17)$$

Wie oben bereits erwähnt, kann die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten und somit auch die von κ nicht in allen Fällen vernachlässigt werden. Für ideale einatomige Gase (zum Beispiel das hier verwendete Badgas Argon) ist die Wärmekapazität temperaturunabhängig. Für diese gilt:

$$C_V = 3/2 R$$

$$C_p = C_V + R = 5/2 R$$

$$\kappa = 5/3$$

Diese Annahme kann auch für die in dieser Arbeit verwendeten hoch verdünnten Mischungen in Argon gemacht werden. Arbeitet man mit höheren Konzentrationen, muss eine Realgaskorrektur durchgeführt werden. Hierbei wird die Wärmekapazität in die Beiträge der Translations-, Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Freiheitsgrade aufgeteilt und diese mittels Methoden der statistischen Thermodynamik berechnet.

2.2 Grundlagen der Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie

Bei der Stoßwellentechnik steht nur eine kurze Beobachtungszeit zur Verfügung (wenige Millisekunden; vgl. Kapitel 2.1). Daher benötigt man eine schnelle Detektionsmethode. Des Weiteren ist es bei kinetischen Untersuchungen wichtig, dass man selektiv die Konzentration einer Spezies messen kann. Für die Messung von Atomen bietet hierbei die Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie (ARAS) viele Vorteile.

Bei dieser Spektroskopiemethode können sehr selektiv und sensitiv einzelne Spezies untersucht werden. Dies ist vor allem bei der Untersuchung von Verbrennungsreaktionen von Interesse, da H-, O-, N- und C-Atome dort als wichtige Intermediate fungieren. Weiterhin ist I-ARAS von Interesse, da bei der Untersuchung von Radikalen hinter Stoßwellen thermische Vorläufer benötigt werden. Hierzu bietet sich eine homolytische Spaltung der besonders schwachen C-I-Bindung an. H-ARAS wurde das erste Mal von Myerson et al. an Stoßrohren (für Messungen des H_2 -Zerfalls) verwendet.^{13,14} Später wurde die ARAS-Technik weiterentwickelt und ist heute für viele atomare Spezies anwendbar. In Tabelle 2.1 sind die gängigsten ARAS-Methoden mit der verwendeten Wellenlänge zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Verbrennungsrelevante Spezies mit ihrer typischen ARAS-Wellenlänge.¹⁵

Spezies	Wellenlänge [nm]
H	121,6
C	156,1
N	119,9
O	130,4
(I	183,0)

Die Funktionsweise einer ARAS-Apparatur soll hier kurz beschrieben werden. Für weitere Details sei auf Übersichtsartikel in der Literatur verwiesen.^{15,16} Der genaue experimentelle Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ARAS-Apparatur wird in Kapitel 3.2 beschrieben.

Der Aufbau einer ARAS-Apparatur besteht im generellen aus drei Teilen (Lampe, Probe und Detektion). In der Lampe wird mittels Mikrowellenentladung die Atomsorte angeregt, die detektiert werden soll (resonante Spektroskopie). Das emittierte Licht hat deshalb exakt die Wellenlänge, die die zu

untersuchende Spezies absorbiert. Da typischerweise die Wellenlänge des globalen Absorptionsmaximums zur Detektion verwendet wird, ist die Spektroskopiemethode sehr selektiv und sensitiv auf die untersuchte Atomspezies.

In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich H-ARAS angewendet. Als Lampengas wird hierbei eine Mischung aus 1% molekularem Wasserstoff (H_2) in Helium verwendet, wobei die H_2 -Moleküle durch eine Mikrowellenentladung dissoziiert werden. Die entstehenden Wasserstoffatome werden durch die Entladung in den ^2P -Zustand angeregt. Beim Übergang in den ^2S -Grundzustand wird Licht mit der Wellenlänge 121,6 nm (Lyman- α) emittiert. Da Wasserstoffatome bei dieser Wellenlänge einen sehr viel höheren Absorptionsquerschnitt als die meisten anderen Spezies aufweisen, kann mit hochverdünnten Mischungen (~ 1 ppm) gearbeitet werden. Hierdurch können in den meisten Fällen bimolekulare Folgereaktionen vermieden und die reine Elementarkinetik untersucht werden.

Aufgrund der resonanten Messmethode wird das emittierte Licht nicht nur in der Probe absorbiert, sondern auch von im Grundzustand vorliegenden Wasserstoffatomen im Lampengas. Daher ist es zweckmäßig, den Mikrowellenresonator nah an das Beobachtungsfenster im Stoßrohr zu bauen. Trotzdem kann dieser Selbstabsorptionseffekt meist nicht vollständig vermieden werden. Da zusätzlich Linienverbreiterungseffekte auftreten, weicht der Absorptions-Konzentrations-Verlauf vom Lambert-Beerschen Gesetz ab. Nur bei sehr geringen H_2 -Konzentrationen im Lampengas kann das Absorptionsverhalten von Wasserstoffatomen theoretisch beschrieben werden.¹⁷ In der praktischen Anwendung müssen gemessene Absorbanzen mit Hilfe von Kalibrierexperimenten in Konzentrationen umgerechnet werden. Diese werden in Kapitel 3.2 genauer beschrieben.

Beim Austritt aus der Probe wird die Wellenlänge des Absorptionsmaximums isoliert und detektiert. Für die Reduktion des Lampenspektrums auf das Maximum der Bande wird meistens ein Monochromator verwendet. Es gibt allerdings auch Ansätze, bei dem ein Interferenzfilter mit einer zentralen Wellenlänge von 122 nm (im Fall von H-ARAS) genutzt wird.¹⁸ Dieser kann mit einem Sauerstofffilter kombiniert werden, da molekularer Sauerstoff bei 121,6 nm eine Bandlücke aufweist.¹⁹

Zur Detektion wird normalerweise ein Photoelektronenvervielfacher (PMT, *photo multiplier tube*) verwendet. Dieser besteht aus einer unter Vakuum gehaltenen Elektrodenanordnung. Diese befindet sich in einem Glaskörper, in den für die Transmission des Lichts ein optisches Fenster eingelassen ist.

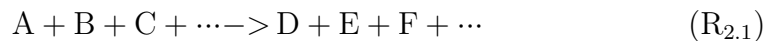
Im Fall des H-ARAS besteht dieses Fenster aus Magnesiumfluorid, da dieses eine ausreichende Transmission im Vakuumultravioletten Lichtbereich aufweist. Ein PMT nutzt den photoelektrischen Effekt. Durch das eintreffende Licht werden Photoelektronen aus der ersten Elektrode freigesetzt. Diese werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und treffen auf weitere Elektroden (Dynoden). Hier werden von jedem Elektron mehrere Sekundärelektronen freigesetzt, die wiederum beschleunigt werden und auf die nächste Dynode treffen. Die auf diese Weise entstehende Elektronenkaskade kann mit einem Oszilloskop detektiert werden.

2.3 Analyse und Simulation von Reaktionsmechanismen

Unter einem Reaktionsmechanismus versteht man eine Zusammenstellung von Elementarreaktionen, die dazu dient, den chemischen Bruttoprozess in einem System zu beschreiben. Eine Elementarreaktion ist eine Reaktion, die auf molekularer Ebene so abläuft, wie sie die Reaktionsgleichung beschreibt.²⁰ Reaktionsmechanismen für typische Verbrennungsprozesse können mehr als 1000 Reaktionen aufweisen. Deshalb ist es wichtig, Methoden zu kennen, die den Umgang mit Reaktionsmechanismen vereinfachen. Im Folgenden sollen die Grundbegriffe für die Behandlung chemischer Reaktionsmechanismen beschrieben werden.

2.3.1 Grundbegriffe der chemischen Kinetik

Eine Reaktion lässt sich allgemein durch eine Reaktionsgleichung beschreiben:



Die Reaktionsgeschwindigkeit in Bezug auf einen Stoff (z. B. A) lässt sich häufig durch ein differentielles Geschwindigkeitsgesetz der Form

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^a[B]^b[C]^c \dots \quad (2.18)$$

beschreiben. Die Größe k steht hierbei für die Geschwindigkeitskonstante. Die allgemeine Schreibweise $[X]$ bezeichnet in dieser Arbeit die Konzentration des Stoffs X. a , b und c stehen für die Reaktionsordnung in Bezug auf Stoff A, B bzw. C. Die Summe dieser Koeffizienten gibt die Gesamtreaktionsordnung an. Integriert man das differentielle Geschwindigkeitsgesetz, erhält man einen Ausdruck für den zeitlichen Verlauf der Konzentration. Diesen nennt man Konzentrations-Zeit-Profil. Des Weiteren kann man durch Integration Rückschlüsse auf die Reaktionsordnung ziehen, da Konzentrations-Zeit-Profile sich bei einfachen Reaktionsordnungen linearisieren lassen. Trägt man gemessene Konzentrations-Zeit-Profile in linearisierter Form auf, kann man erkennen, ob die vermutete Gesamtreaktionsordnung zutrifft. Da Reaktionsordnungen beliebige Werte annehmen können bzw. nicht immer ganzzahlig sind, kann es auch zu Fehlinterpretationen bei linearisierten Auftragungen kommen. Diese Auswertungsmethode liefert daher nur einen Hinweis auf die Reaktionsordnung.

Bei Reaktionsgleichungen ist es wichtig zu unterscheiden, ob die Reaktion so stattfindet, wie sie dargestellt ist (Elementarreaktion) oder ob sie sich in mehrere Reaktionen unterteilen lässt (Bruttoreaktion). Im Fall der Bruttoreaktion ist die Reaktionsordnung ein rein empirischer Faktor und kann jeden beliebigen Wert annehmen. Auch gebrochene Geschwindigkeitsgesetze sind möglich. Bei einer Elementarreaktion lässt sich die Reaktionsordnung direkt aus der Reaktionsgleichung ablesen. In diesem Fall spricht man auch von der Molekularität der Reaktion. Diese gibt an, wie viele Moleküle an der direkten Reaktion beteiligt sind. Sie nimmt im Allgemeinen nur die Werte eins (unimolekular) und zwei (bimolekular) an. Auch trimolekulare Reaktionen sind möglich. Diese sind allerdings sehr selten.

Die Geschwindigkeitskonstante k ist der Proportionalitätsfaktor zwischen der Konzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit. Sie ist im Allgemeinen temperatur- und druckabhängig. Daher ist die Bezeichnung als Konstante irreführend. Diese bezieht sich nur darauf, dass k keine Funktion der Zeit ist. Oft wird daher auch der Begriff Geschwindigkeitskoeffizient verwendet. Experimentell lassen sich Geschwindigkeitskonstanten bei geeigneter Wahl der Anfangskonzentrationen und bei geeigneter Auftragung oft direkt aus den gemessenen Konzentrations-Zeit-Profilen bestimmen. Geschwindigkeitskonstante lassen sich auch theoretisch, z. B. über statistische Methoden berechnen. Diese werden in Kapitel 2.4 näher erläutert. Im Folgenden wird zunächst auf die Temperatur- und Druckabhängigkeit eingegangen.

2.3.2 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Verändert man den Druck oder die Temperatur eines Systems, hat das Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Elementarreaktionen. Eine empirische Beschreibung dieser Effekte soll im Folgenden gezeigt werden, ergänzt durch eine für Reaktionsmechanismen geeignete Parametrisierung.

Die Temperaturabhängigkeit lässt sich häufig mit der Arrheniusgleichung,

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.19)$$

parametrisieren. Hierbei ist A ein präexponentieller Faktor. E_A ist die Aktivierungsenergie. R bezeichnet die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. Dieser Zusammenhang wurde 1889 von S. Arrhenius gefunden.²¹ Die Aktivierungsenergie ist hierbei zunächst eine reine empirische Größe. Sie ist

definiert über die Steigung einer Auftragung gemäß der logarithmierten Form der Arrheniusgleichung (Arrheniusauftragung).

$$E_A \equiv -R \frac{d \ln k(T)}{d \frac{1}{T}} = RT^2 \frac{d \ln k(T)}{dT} \quad (2.20)$$

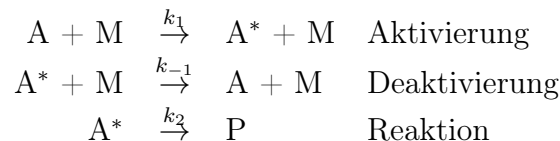
Die Aktivierungsenergie darf nicht mit der zur theoretischen Beschreibung von Reaktionsbarrieren verwendeten Schwellenenergie E_0 (Energiedifferenz zwischen Reaktant und Übergangszustand im Rotations- und Schwingungsgrundzustand, vgl. Kapitel 2.4.1) gleichgesetzt werden. Tolman beschreibt die Aktivierungsenergie als Differenz der mittleren Energie reagierender Teilchen und der mittleren Energie aller Teilchen.²²

Die Arrheniusgleichung impliziert, dass Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor temperaturunabhängig sind. Diese Annahme kann meistens nur für kleine Temperaturbereiche getroffen werden. Über größere Temperaturbereiche ist es daher oft zweckmäßig, einen weiteren temperaturabhängigen Faktor einzuführen, um diese Temperaturabhängigkeiten einzubinden:

$$k(T) = B \left(\frac{T}{K} \right)^n \exp \left(- \frac{E'_A}{RT} \right) \quad (2.21)$$

Bei dieser Gleichung ist zu beachten, dass E'_A nicht der Aktivierungsenergie der ursprünglichen Arrheniusgleichung entspricht.

Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten lässt sich im Grundsatz mit dem Modell von Lindemann²³ und Hinshelwood²⁴ beschreiben. Hierbei wird die Proportionalität des Drucks zu der Konzentration eines Stoßpartners $[M]$ genutzt. 1922 entwickelte Lindemann für die Druckabhängigkeit folgenden Mechanismus:



Bei diesem Mechanismus wird ein Molekül A durch einen Stoß mit dem Badgas M aktiviert. Das aktivierte Molekül A* kann durch einen weiteren Stoß deaktiviert werden oder zum Produkt P zerfallen. In den meisten Fällen

gilt: $k_{-1}[M] + k_2 \gg k_1[M]$. Somit gilt Quasistationarität von A^* , und für die Bruttoreaktion $A \rightarrow P$ ergibt sich:²⁰

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_1[M]k_2}{k_{-1}[M] + k_2} \quad (2.22)$$

Für hohe Drücke wird $k_{-1}[M] \gg k_2$, und k_2 kann im Nenner vernachlässigt werden. In diesem Fall wird k_{uni} druckunabhängig:

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_1[M]k_2}{k_{-1}[M]} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}} \equiv k^\infty \quad (2.23)$$

Im Hochdruckbereich lässt sich der Zerfall von A demnach als Reaktion erster Ordnung beschreiben.

Bei niedrigen Drücken wird $k_{-1}[M] \ll k_2$. Die Deaktivierung durch Stöße kann daher vernachlässigt werden. Der Zerfall von A hängt nur noch von der Stoßaktivierung ab, da alle aktivierten Moleküle zu P zerfallen. Es folgt:

$$k_{\text{uni}} = \frac{k_1[M]k_2}{k_2} = k_1[M] \equiv k^0[M] \quad (2.24)$$

Der Zerfall von A lässt sich demnach in diesem Druckbereich als Reaktion zweiter Ordnung auffassen. Unter Einbeziehung der Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten k^∞ und der Niederdruckgeschwindigkeitskonstanten k^0 lässt sich Gleichung 2.22 umformulieren:

$$k_{\text{uni}} = \frac{k^0[M]k^\infty}{k^0[M] + k^\infty} \quad (2.25)$$

Eine analoge Gleichung lässt sich auch für Assoziationsreaktionen herleiten. In Abbildung 2.2 ist eine sogenannte Fall-off-Kurve dargestellt. Diese ist eine doppelt-logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstante gegen den Druck. Es zeigt sich, dass die Theorie von Lindemann den realistischen Verlauf der Druckabhängigkeit qualitativ gut beschreibt. Allerdings zeigt sich bei nach dem Lindemann-Mechanismus bestimmten Geschwindigkeitskonstanten

im Vergleich mit experimentell bestimmten Fall-off-Kurven meist eine Verschiebung zu höheren Drücken.²⁵ Gibt man korrekte Werte für k^∞ und k^0 an, werden die Grenzfälle gut von Gleichung 2.25 beschrieben. Im Fall-off-Bereich (Übergangsbereich zwischen Hoch- und Niederdruckgrenzfall) werden die Geschwindigkeitskonstanten aber überschätzt. Dies liegt an unzulänglichen Annahmen im Lindemann-Mechanismus. So müssen nicht nur eine aktivierte und eine deaktiverte Form von A berücksichtigt werden. Vielmehr muss die tatsächliche Energieverteilung im Molekülensemble A berücksichtigt werden.

Hinshelwood überarbeitete daher im Jahr 1926 das Modell.²⁴ Neben der Energieübertragung durch Stöße wurde von ihm auch eine Energieabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 einbezogen.

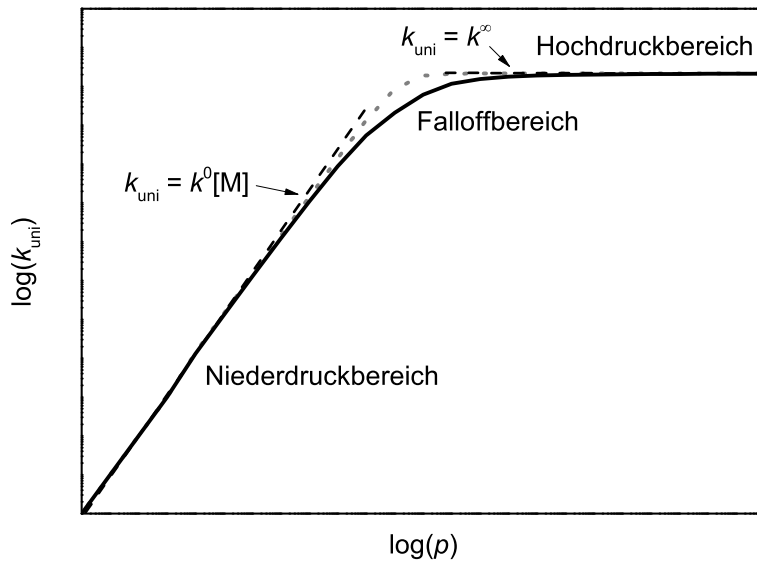


Abbildung 2.2: Allgemeine Fall-off Kurve; durchgezogene schwarze Linie: experimentell beobachtbare Druckabhängigkeit; graue gepunktete Linie: Druckabhängigkeit mit den selben k^0 und k^∞ nach dem Lindemann-Mechanismus berechnet (Gleichung 2.25).

Um das Fall-off-Verhalten adäquat zu beschreiben sowie für die Modellierung von Reaktionsmechanismen eine geeignete Parametrisierung der Druckabhängigkeit zu haben, wird häufig die sogenannte Troe-Parametrisierung verwendet.²⁶ Hierzu wird ein Verbreiterungsfaktor F zu Gleichung 2.25 hinzugefügt.

$$k = \frac{k^0[M]k^\infty}{k^0[M] + k^\infty} F \quad (2.26)$$

F hängt vom Quotienten aus $k^0[\text{M}]$ und k^∞ ab:

$$F = F_c \left(1 + \left[\frac{\log(k^0[\text{M}]/k^\infty)}{0,75 - 1,27 \log F_c} \right]^2 \right)^{-1} \quad (2.27)$$

Der Parameter F_c gibt die Abweichung des Lindemann-Modells vom realen Verlauf an. Wenn er zusammen mit den Geschwindigkeitskonstanten des Hoch- und Niederdruckgrenzwertes temperaturabhängig bekannt ist, kann die Druckabhängigkeit meist sehr gut beschrieben werden.

2.3.3 Simulation von Konzentrations-Zeit-Profilen

Um gemessene Konzentrations-Zeit-Profile zu interpretieren, muss man diese mit Simulationsergebnissen auf Basis von Reaktionsmechanismen vergleichen. Ein Mechanismus besteht im Allgemeinen aus N_R Elementarreaktionen. Für jede dieser Reaktionen lässt sich ein differentielles Geschwindigkeitsgesetz aufstellen. Da die Konzentration einer Spezies i meist von mehr als einer Reaktion abhängt, sind die Differentialgleichungen miteinander gekoppelt. Um die zeitliche Veränderung der Konzentration (c) der Spezies i zu berechnen, muss daher über alle N_R Reaktionen summiert werden:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{r=1}^{N_R} \left(\nu_{r,i} k_r \prod_{m=1}^{N_E} c_m^{|\nu_m|} \right) \quad (2.28)$$

N_E entspricht hierbei der Anzahl aller beteiligten Reaktanten und ν deren stöchiometrischer Faktor.

Mathematisch liegt hier ein gekoppeltes nichtlineares Differentialgleichungssystem vor. Üblicherweise ist es das Ziel einer Simulation, aus einer Anfangskonzentration $c_{i,0}$ auf die Konzentrationen c_i zu späteren Zeitpunkten zu schließen. Man spricht daher typischerweise auch von einem Anfangswertproblem. Dieses lässt sich nur für Reaktionen erster Ordnung analytisch lösen. Bei komplexeren Mechanismen muss auf numerische Integrationsverfahren zurückgegriffen werden. Die mathematischen Grundlagen hierzu sind in der Literatur beschrieben.²⁰

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Programme verwendet, in die numerische Verfahren zum Lösen dieser Differentialgleichungssysteme implementiert sind. In diese mussten lediglich die Anfangsbedingungen sowie die Parameter zur

Beschreibung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten eingegeben werden. Rückreaktionen wurden über das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts (vgl. Ref. [27]) aus der Geschwindigkeitskonstanten der Vorwärtsreaktion sowie thermodynamischen Daten berechnet. Diese Daten wurden aus Datenbanken entnommen.^{28,29} Eine Auflistung der verwendeten Programme findet sich in Kapitel 3.3.

2.3.4 Analyse von Reaktionsmechanismen

Um Reaktionsmechanismen an kinetische Messergebnisse anzupassen, ist es oft zweckmäßig, den Mechanismus zunächst zu analysieren, um Informationen zu erhalten, welche Anpassungen sinnvoll sind. Hierzu stehen einem vor allem zwei Mittel zur Verfügung, die Sensitivitätsanalyse und die Reaktionsflussanalyse.

Die Sensitivitätsanalyse bestimmt die Empfindlichkeit (Sensitivität) der Änderung der Konzentration der Spezies i auf die Änderung der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion j . Dazu wird ein Sensitivitätskoeffizient definiert:

$$S_{i,j} = \frac{\partial c_i}{\partial k_j} \quad (2.29)$$

Da die Geschwindigkeitskonstante bei Reaktionen unterschiedlicher Reaktionsordnung unterschiedliche Einheiten hat, ist es sinnvoll, einen dimensionslosen relativen Sensitivitätskoeffizienten zu definieren:

$$S_{i,j}^{\text{rel}} = \frac{k_j}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_j} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_j} \quad (2.30)$$

Der Sensitivitätskoeffizient kann prinzipiell jeden Wert annehmen. Das Vorzeichen gibt an, ob eine positive Änderung der Geschwindigkeitskonstante eine positive oder negative Änderung der Konzentration zur Folge hat. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Sensitivitätskoeffizienten zusätzlich auf die Reaktion mit der größten Sensitivität in Bezug auf die betrachtete Spezies normiert. Diese ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Mechanismus. In diesem Fall kann die Sensitivität nur Werte zwischen -1 und $+1$ annehmen. Im Allgemeinen muss man zusätzlich noch zwischen lokalen und globalen Sensitivitäten unterscheiden. Lokale Sensitivitäten beziehen sich auf eine bestimmte Reaktionszeit und Parameterkombination, während globale Sensitivitäten einen Mittelwert über die gesamte betrachtete Reaktionszeit bilden.

Die Reaktionsflussanalyse gibt an, welchen Anteil eine Reaktion an der Bildung bzw. dem Verbrauch einer Spezies hat. Dieser Wert wird im Normalfall prozentual angegeben. Hierbei muss zwischen dem integralen und dem lokalen Reaktionsfluss unterschieden werden. Der integrale Reaktionsfluss gibt den Anteil über die gesamte Reaktionszeit integriert an, während der lokale Reaktionsfluss den Anteil zu einer bestimmten Reaktionszeit beschreibt.

2.4 Statistische Theorien uni- und bimolekularer Reaktionen

Zur Validierung experimenteller Daten kann auf statistische Reaktionstheorien zurückgegriffen werden. Für detaillierte Ausführungen zur theoretischen Behandlung von reaktionskinetischen und -dynamischen Fragestellungen sei auf die Literatur verwiesen.^{20,25,27,30-32}

Zur adäquaten Beschreibung der Geschwindigkeitskonstante einer Elementarreaktion mittels statistischer Methoden muss die Reaktion zunächst hinsichtlich ihrer Molekularität klassifiziert werden. Man unterscheidet hierbei zwischen uni- und bimolekularen Reaktionen. Geschwindigkeitskonstanten direkter bimolekularer Reaktionen, die über einen starren Übergangszustand verlaufen, werden im Allgemeinen mit Hilfe der Theorie des Übergangszustands (TST) berechnet. Rekombinationsreaktionen sind oft druckabhängig. Die Geschwindigkeitskonstanten werden hier häufig mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten und der Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Zerfallsreaktion bestimmt. Bei komplexbildenden bimolekularen Reaktionen kann die druckabhängige Geschwindigkeitskonstante mittels Mastergleichung für chemisch aktivierte Prozesse bestimmt werden.

Bei unimolekularen Reaktionen muss man zwei Fälle unterscheiden. Verläuft die unimolekulare Reaktion über einen starren Übergangszustand, wird die Hochdruckgeschwindigkeitskonstante ebenfalls mittels TST bestimmt. Verläuft der unimolekulare Zerfall über einen lockeren Übergangszustand, kann hierzu die kanonische Form des statistischen Modells der adiabatischen Reaktionskanäle (SACM) verwendet werden. Druckabhängige Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen werden im Allgemeinen mit Hilfe der thermischen Mastergleichung berechnet. Hierzu benötigt man spezifische Geschwindigkeitskonstanten $k(E, J)$. Diese erhält man im Falle eines starren Übergangszustands über die RRKM-Theorie. Bei einem lockeren Übergangszustand wird hierfür die mikrokanonische Form der SACM verwendet.

Im Folgenden sollen die einzelnen Theorien erläutert und die Begriffe definiert werden.

2.4.1 Theorie des Übergangszustandes

Die Theorie des Übergangszustandes (*transition state theory*, TST) wurde von Eyring³³ bzw. Evans und Polanyi³⁴ entwickelt. Sie wird für die Berechnung von Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten uni- und bimolekularer

Reaktionen über einen starren Übergangszustand verwendet. Dieser Übergangszustand entspricht dem Sattelpunkt auf einer Potentialfläche entlang der Reaktionskoordinate zwischen Reaktanten und Produkten. Der Begriff des starren Übergangszustandes soll in Kapitel 2.4.2 näher erläutert werden. Eine ausführliche Herleitung und Erläuterung der TST findet sich in der Literatur.²⁰ Im Folgenden soll sie in Grundzügen beschrieben werden.

Zunächst müssen diverse Annahmen getroffen werden:

- Die Bewegung von Elektronen und Kernen kann getrennt behandelt werden.
- Die Besetzung der Zustände von Reaktanten entspricht der Boltzmann-Verteilung.
- Ein Molekül, das den Übergangszustand entlang der Reaktionskoordinate in Richtung der Produkte überschritten hat, kann nicht wieder zum Edukt zurück reagieren.
- Am Übergangszustand kann die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate von anderen Bewegungen separiert betrachtet werden. Sie wird als klassische Translation angenommen.

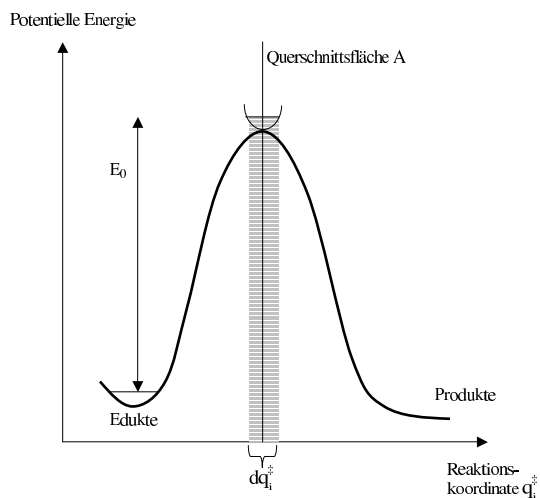


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Theorie des Übergangszustandes nach Steinfeld et al.^{20, 35}

Mit Hilfe dieser Annahmen erhält man folgende Gleichung für die Hochdruckgeschwindigkeitskonstante unimolekularer Reaktionen:

$$k_{\text{uni}}^{\infty}(T) = L \frac{k_{\text{B}}T}{h} \frac{Q^{\ddagger}}{Q} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (2.31)$$

L ist hierbei die Reaktionswegentartung. Diese bildet sich aus den Rotations-symmetriezahlen sowie der Anzahl optischer Isomere von Reaktanten und Übergangszustand (siehe hierzu Ref [27]). k_{B} und R sind die Boltzmannkonstante bzw. die universelle Gaskonstante. h ist das Plancksche Wirkungsquantum. Q entspricht der Einteilchenzustandssumme des Reaktanten und Q^{\ddagger} der des Übergangszustandes. E_0 ist die Schwellenenergie bei 0 K. Sie setzt sich zusammen aus der Differenz zwischen den elektronischen Energien, korrigiert um die Nullpunktsschwingungsenergie (vgl. Abbildung 2.3).

Die Einteilchenzustandssummen lassen sich als Produkt der Zustandssummen der einzelnen Freiheitsgrade (Translation, Rotation, Schwingung und Elektronenbewegung) ausdrücken:

$$Q = Q_{\text{trans}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vib}} Q_{\text{el}} \quad (2.32)$$

Für die Zustandssumme der Translation gilt:

$$Q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k_{\text{B}}T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \quad (2.33)$$

mit der Masse m und dem Volumen V .

Die Rotationsfreiheitsgrade werden normalerweise als starrer Rotator behandelt. In diesem Fall gilt in der Hochtemperaturnäherung für lineare Moleküle:

$$Q_{\text{rot}} = \frac{k_{\text{B}}T}{hcB} \quad (2.34)$$

bzw. für nichtlineare Moleküle:

$$Q_{\text{rot}} = \left(\frac{\pi k_{\text{B}}^3 T^3}{h^3 c^3 ABC}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

mit den Rotationskonstanten A , B und C (in cm^{-1}) und der Lichtgeschwindigkeit c .

Für die Schwingungsfreiheitsgrade wird die Näherung des harmonischen Oszillators verwendet. Es gilt für die Zustandssumme:

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{N_{\text{vib}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_i}{k_{\text{B}}T}\right) \right]^{-1} \quad (2.36)$$

$\tilde{\nu}_i$ ist hierbei die harmonische Wellenzahl der Schwingung i .

Aufgrund der hohen Energiedifferenzen zwischen elektronischen Zuständen spielt die thermische Anregung dieser Zustände meist keine Rolle. In dem Fall entspricht Q_{el} der Entartung des elektronischen Grundzustands. Muss die elektronische Zustandssumme jedoch exakt berücksichtigt werden, ergibt sie sich aus:

$$Q_{\text{el}} = \sum_j^{\infty} g_j \exp\left(-\frac{\epsilon_j}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.37)$$

ϵ_j ist hierbei die Energie des elektronischen Zustands j und g_j dessen Entartungsfaktor. Im Allgemeinen wird hierbei über alle Energien summiert. In der Praxis wird die Summe jedoch abgebrochen, sobald die Besetzung vernachlässigbar ist.

Die thermischen Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten bimolekularer Reaktionen lassen sich analog berechnen. Die Zustandssumme der Reaktanten setzt sich dann als Produkt der Einteilchenzustandssummen der aller Reaktanten zusammen. Zusätzlich werden die Einteilchenzustandssummen durch die Einteilchenzustandssummen pro Volumeneinheit ($q = Q/V$) ersetzt.

Die benötigten Daten für die Rechnung werden heute überwiegend aus quantenchemischen Rechnungen gewonnen. Da diese allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht selbst durchgeführt wurden, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

2.4.2 Spezifische Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$

Für die Berechnung der Druckabhängigkeit unimolekularer thermischer Geschwindigkeitskonstanten müssen zunächst spezifische (mikrokanonische) Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ berechnet werden. Hierzu müssen einige Annahmen getroffen werden.

- Die Umverteilung der Energie zwischen den inneren Freiheitsgraden ist schnell im Vergleich zur Reaktion.
- Die Energie ist statistisch auf die Freiheitsgrade verteilt.
- Es gibt einen Zustand auf der Reaktionskoordinate zwischen Reaktant und Produkt, ab dem ein Zurückfallen in die Eduktkonfiguration nicht mehr möglich ist (Übergangszustand).
- Am Übergangszustand kann die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate von anderen Bewegungen separat als Translation betrachtet werden.

Es gibt nur wenige Beispiele, bei denen die Energie nicht statistisch auf die Freiheitsgrade verteilt ist (z. B. in einer Studie von Hippler et al.³⁶). Dies tritt nur auf, wenn im Bereich der Schwellenenergie eine sehr geringe Zustandsdichte herrscht. In diesem Fall ist die Kopplung zwischen den einzelnen Zuständen zu schwach, um eine hinreichend schnelle Umverteilung zu erreichen. Die spezifische Geschwindigkeitskonstante ist gegeben durch.^{25,27}

$$k(E, J) = L \frac{W'(E, J)}{h\rho(E, J)} \quad (2.38)$$

$W'(E, J)$ ist hierbei die Anzahl der zugänglichen Reaktionskanäle und $\rho(E, J)$ die Zustandsdichte der Reaktanten jeweils bei der Energie E und der Drehimpulsquantenzahl J . Der Quotient $1/h\rho(E, J)$ kann hierbei als Geschwindigkeitskonstante für einen Kanal und das Produkt $LW'(E, J)$ als Anzahl der möglichen Reaktionskanäle aufgefasst werden.

Für die Berechnung der Anzahl der zugänglichen Reaktionskanäle stehen zwei Theorien zur Verfügung, RRKM und SACM. Die Wahl der Methode hängt von der Art des Übergangszustands ab. Hierbei unterscheidet man prinzipiell zwei Typen.³⁷ Diese sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

Weist das Potential auf der Reaktionskoordinate ein ausgeprägtes Maximum auf, spricht man von einem starren Übergangszustand. In diesem Fall lässt sich die spezifische Geschwindigkeitskonstante mit Hilfe der RRKM-Theorie berechnen. Wenn kein ausgeprägtes Maximum vorliegt, spricht man von einem lockeren Übergangszustand. In diesem Fall muss die spezifische Geschwindigkeitskonstante auf Grundlage von SACM berechnet werden.

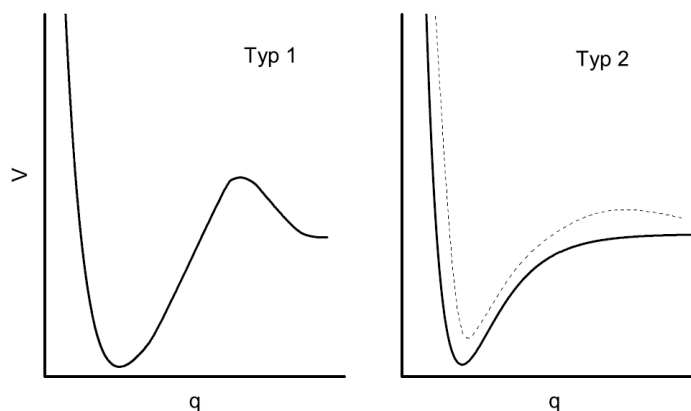


Abbildung 2.4: Schematische Auftragung der potentiellen Energie V gegen die Reaktionskoordinate q für zwei Reaktionstypen; links: Typ 1: starrer Übergangszustand; rechts: Typ 2: lockerer Übergangszustand; gestrichelte Linie: Potential für $J > 0$.⁸

RRKM-Theorie

Die RRK-Theorie wurde von Rice und Ramsperger³⁸ sowie von Kassel^{39,40} entwickelt. Ihre heutige Form erhielt sie, als Marcus sie gut 20 Jahre später weiterentwickelte (seitdem RRKM-Theorie).^{41–43}

Bei der RRKM-Theorie wird angenommen, dass das mikrokanonische Ensemble bei der Reaktion erhalten bleibt. Der Übergangszustand ist ein Maximum, bezogen auf die Reaktionskoordinate. Bezüglich aller anderen Koordinaten stellt er ein Minimum dar. Die zum Übergangszustand gehörende Schwingungsfrequenz ist aufgrund der negativen Krümmung des Potentials imaginär. Die dazugehörige Bewegung wird als Translation behandelt. Aufgrund des starren Übergangszustands wird die Anzahl der zugänglichen Reaktionskanäle mit der Summe der Zustände bei dieser Konfiguration gleichgesetzt ($W' = W^\ddagger(E - E_0, J)$).

Das statistische Modell der adiabatischen Reaktionskanäle (SACM)

Liegt beim Übergang von Reaktant zu Produkt kein deutliches Maximum der potentiellen Energie im Rotationsgrundzustand (Drehimpulsquantenzahl $J = 0$) vor, entspricht dies einem lockeren Übergangszustand. In diesem ist die kritische Konfiguration nicht mehr eindeutig lokalisiert. Dies erschwert das Auszählen der Anzahl zugänglicher Kanäle. Bei höheren Drehimpulsquantenzahlen bilden sich Zentrifugalbarrieren aus. In diesem Fall kann man das statistische Modell der adiabatischen Reaktionskanäle (*statistical adia-*

batic channel model SACM) verwenden, um spezifische Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen.⁴⁴

Hierzu korreliert man Zustände von Reaktant und Produkten miteinander, indem man die Zwischenzustände mit konstruierten Potentialkurven annähert. Diese Kurven entsprechen den adiabatischen Reaktionskanälen. Wird die Gesamtenergie E von einem Kanal entlang der Reaktionskoordinate überschritten, gilt dieser als geschlossen. Nur Kanäle, die über den ganzen Reaktionspfad unterhalb von E bleiben, gelten als offen und tragen zur Reaktion bei. Die Anzahl zugänglicher Kanäle $W'(E, J)$ entspricht der Summe der offenen Kanäle.

Solche Potentialkurven exakt zu berechnen, ist sehr schwierig. Daher bedient man sich einer vereinfachten (*simplified*) Variante des SACM (sSACM).^{45,46} Hierbei wird das Morsepotential zur Korrelation der Reaktant- und Produktzustände verwendet und die Eigenzustände durch eine Exponentialfunktion mit einer Abklingkonstante α interpoliert. Die Energie V_α berechnet sich aus dem Morsepotential $V(q)$ als Funktion der Position auf der Reaktionskoordinate q und einer Interpolationsfunktion $E_\alpha(q)$:

$$V_\alpha = V(q) + E_\alpha(q) \quad (2.39)$$

Das Morsepotential ist gegeben durch:

$$V(q) = D_e [1 - \exp(\beta(q_e - q))]^2 \quad (2.40)$$

Hierbei ist q_e die Ortskoordinate am Minimum des Morsepotentials und D_e die Dissoziationsenergie (Energiedifferenz zwischen Reaktant und Produkt). Unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie E_{ZP} kann die Reaktionsenthalpie bei 0 K aus der Dissoziationsenergie berechnet werden:

$$\Delta H(0 \text{ K}) = D_e + E_{ZP}(\text{Produkte}) - E_{ZP}(\text{Reaktant}) \quad (2.41)$$

Der Morseparameter β hängt von der Kraftkonstanten f am Minimum des Morsepotentials und von der Dissoziationsenergie ab:

$$\beta = \sqrt{\frac{f}{2D_e}} \quad (2.42)$$

Die Interpolationsfunktion $E_\alpha(q)$ (Kanaleigenwert) ergibt sich aus der Interpolation zwischen den Eigenwerten der Reaktantenzustände ($E_\alpha(q_e)$) und denen der Produktzustände $E_\alpha(\infty)$:

$$E_\alpha(q) = E_\alpha(q_e) \exp[-\alpha(q - q_e)] + E_\alpha(\infty) \{1 - \exp[-\alpha(q - q_e)]\} + E_{\text{cent}}(q) \quad (2.43)$$

$E_{\text{cent}}(q)$ steht dabei für die Zentrifugalenergie (vgl. Abbildung 2.4 rechts).

Das Potential der adiabatischen Kanäle wird durch den Quotienten des Interpolationsparameters und des Morseparameters (α/β) charakterisiert. Bei normalen Bindungsbrüchen liegt dieser Quotient meist im Bereich zwischen 0,3 und 0,6.⁴⁷ Je kleiner er wird, desto eduktähnlicher wird der Übergangszustand. Im Grenzfall ($\alpha/\beta \rightarrow 0$) liegt ein starrer Übergangszustand vor. Im Gegenzug wird bei wachsendem α/β der Übergangszustand immer produktähnlicher (lockerer). Dieser Quotient wird meistens genutzt, um die berechneten Geschwindigkeitskonstanten an experimentelle Werte anzupassen.

Neben der mikrokanonischen sSACM hat Troe auch eine kanonische Version entwickelt, um direkt die thermischen Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten $k^\infty(T)$ zu berechnen.⁴⁵

2.4.3 Die Mastergleichung

Um aus spezifischen Geschwindigkeitskonstanten ($k(E)$) druckabhängige thermische Geschwindigkeitskonstanten ($k(T, p)$) zu erhalten, muss die zum System korrespondierende Mastergleichung gelöst werden. Bei dieser handelt es sich um ein System gekoppelter Differentialgleichung, die die Population bzw. Depopulation von Energiezuständen durch Stöße sowie die Depopulation durch chemische Reaktionen berücksichtigt. Thermische Reaktionen können mit folgender Mastergleichung beschrieben werden:

$$\frac{dn(E)}{dt} = -\omega n(E) + \omega \int_0^\infty P(E, E') n(E') dE' - \sum_{i=1}^N k_i(E) n(E) \quad (2.44)$$

Die Energie E steht hierbei für die innere Energie der aktiven Moden (alle Freiheitsgrade, unter denen die Energie frei verteilt werden kann). Diese Gleichung beschreibt die zeitliche Veränderung der Besetzung n eines Niveaus mit der Energie E . Der erste Term beschreibt die Depopulation, der zweite die Population des Niveaus durch Stöße. Hierbei entspricht ω der Stoßhäufigkeit, $n(E)$ und $n(E')$ der Besetzungszahl des Niveaus mit der Energie E bzw. E' und $P(E, E')$ der Wahrscheinlichkeit für einen Übergang von E' nach E . Für $P(E, E')$ gilt folgende Normierungsbedingung:

$$\int_0^\infty P(E, E') dE = 1 \quad (2.45)$$

Der letzte Term gibt die Depopulation des Zustands durch N chemische Reaktionen an. Dieser ist abhängig von der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten $k_i(E)$. Vernachlässigt man die Tunnelwahrscheinlichkeit, beträgt $k_i(E)$ für Energien unterhalb der Schwellenenergie null. Eine Reaktion findet also erst bei Energien oberhalb der kleinsten Schwellenenergie statt.

Als Wert für die Stoßhäufigkeit ω wird häufig die Lennard-Jones-Stoßfrequenz ω_{LJ} genutzt. Diese berechnet sich als Produkt der Lennard-Jones-Stoßzahl Z_{LJ} und der Konzentration des Badgases und ist somit proportional zum Druck.

$$\omega_{LJ} = Z_{LJ}[M] \quad (2.46)$$

Die theoretische Beschreibung der Stoßübergangswahrscheinlichkeit P ist weitaus schwieriger, da hierzu Wechselwirkungen mit kurzer und langer Reichweite korrekt berücksichtigt werden müssten. Die genaue Form von P ist für die Mastergleichung allerdings auch weniger von Bedeutung als die mittlere pro Stoß übertragene Energie. Als eine charakteristische Größe wird häufig die mittlere pro Abwärtsstoß übertragene Energie $\langle \Delta E \rangle_d$ verwendet. Diese ist definiert als:

$$\langle \Delta E \rangle_d = \frac{\int_0^E (E - E') P(E', E) dE'}{\int_0^E P(E', E) dE'} \quad (2.47)$$

In der Praxis wird die Übergangswahrscheinlichkeit für Abwärtsstöße P_d als Produkt eines Normierungsfaktors $c(E')$ und einer Funktion $r_d(E, E')$ dargestellt. Diese Funktion variiert für verschiedene Modelle.^{25,27,31} In der vorliegenden Arbeit wurde das *Stepladder*-Modell verwendet.⁴⁸

Bei diesem Modell sind nur Stoßübergänge einer bestimmten Energie ΔE_{SL} erlaubt. Diese entspricht der mittleren pro Abwärtsstoß übertragenen Energie $\langle \Delta E \rangle_d$. Aufgrund des detaillierten Gleichgewichts

$$P(E', E)f(E) = P(E, E')f(E') \quad (2.48)$$

mit der Boltzmannverteilung $f(E)$ und der Normierungsbedingung

$$P(E_{j-1}, E_j) + P(E_{j+1}, E_j) = 1 \quad (2.49)$$

ist bei einer festgelegten Wahrscheinlichkeit P_d auch die Wahrscheinlichkeit für Aufwärtsstöße P_u eindeutig definiert.

In der Praxis wird ΔE_{SL} als Fitparameter für experimentelle Werte verwendet. Hierbei ist allerdings eine Abhängigkeit vom Stoßpartner zu beachten.

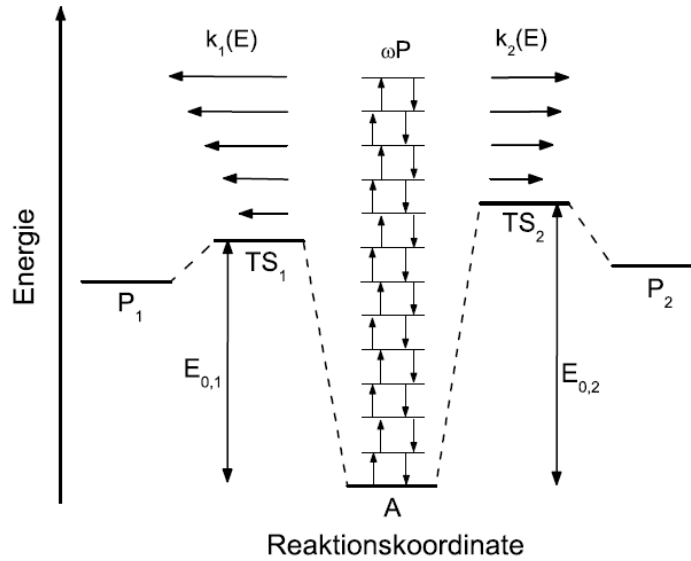


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Vorgänge, die durch die Mastergleichung beschrieben werden.⁸

Die Abläufe, die von der Mastergleichung beschrieben werden, sind in Abbildung 2.5 für ein Molekül A, das zwei verschiedene Reaktionen eingehen kann, schematisch veranschaulicht. Die Energiezustände des Reaktanten sind in Form des *Stepladder*-Modells dargestellt. In der Praxis werden Energiezustände zwischen E und $E+\Delta E$ zusammengefasst. Außerdem wird Gleichung 2.44 diskretisiert und in Matrixschreibweise geschrieben.

$$\frac{d\vec{n}}{dt} = \mathbf{J}\vec{n} \quad (2.50)$$

\mathbf{J} ist eine Matrix, in der alle populierenden und depopulierenden Schritte zusammengefasst sind. Die Eigenwerte λ_i dieser Matrix sind negativ. Für den Fall, dass die Relaxation durch Stöße viel schneller ist als die unimolekulare Reaktion, ist der Betrag eines der Eigenwerte wesentlich kleiner als die der restlichen. Dieser Eigenwert entspricht dann der druckabhängigen, thermischen Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls von A:^{25,27}

$$k(T, p) = |\lambda_0| \quad (2.51)$$

Beim *Stepladder*-Modell wird für jedes durch die Festlegung einer diskreten Schrittweite übersprungene Energieniveau ein kleinster Eigenwert berechnet. Die Geschwindigkeitskonstante wird dann durch Mittelung der Eigenwerte erhalten.

Um anstatt der Bruttogeschwindigkeitskonstante die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Kanäle zu erhalten, muss man die Verteilung $n(E)$ bzw. den Vektor \vec{n} bestimmen. Die thermische Geschwindigkeitskonstante für den Kanal i ergibt sich mittels Integration über alle Energiezustände gemäß Gleichung 2.52.

$$k_i(T, p) = \int_0^\infty k_i(E)n(E)dE \quad (2.52)$$

2.5 Verbrennungsreaktionen

Unter einer Verbrennungsreaktion versteht man die exotherme Reaktion eines Brennstoffs mit einem Oxidationsmittel unter Flammerscheinung. Hierbei unterscheidet man verschiedene Flammentypen, die sich vor allem in Vormisch- und Diffusionsflammen mit laminarer bzw. turbulenter Flammenfront unterteilen. Die Mechanismen von Verbrennungsreaktionen bestehen hauptsächlich aus radikalischen Kettenreaktionen. Einen guten Überblick zu diesem Thema findet sich bei Warnatz und Maas.⁷ Ein typischer Verbrennungsmechanismus soll im Folgenden am Beispiel des Systems aus Wasserstoff als Brennstoff und Sauerstoff als Oxidationsmittel beleuchtet werden.

Der gegenwärtig akzeptierte Mechanismus des Wasserstoff-Sauerstoff-Systems besteht insgesamt aus 37 Reaktionen. Die wichtigsten sollen hier beschrieben werden. Um eine Kettenreaktion zu starten, müssen zunächst erste Radikale gebildet werden. Hierzu reagieren in diesem Fall Brennstoff und Oxidationsmittel miteinander.



Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen können zusätzlich die Abspaltung von Wasserstoffatomen bzw. andere homolytische Bindungsbrüche eine Kettenreaktion starten.

Die gebildeten Radikale können auf drei verschiedene Arten weiter reagieren. Die wichtigsten sind hierbei die Kettenfortpflanzung und die Kettenverzweigung, da sie die Verbrennung aufrecht erhalten. Die dritte Reaktion ist der Kettenabbruch. Dieser kann homogen oder heterogen erfolgen. Bei der Kettenfortpflanzung reagiert ein Radikal mit einem stabilen Molekül unter Bildung eines anderen Radikals:



Bei Kettenverzweigungsreaktionen bilden sich aus einem Radikal und einer stabilen Spezies zwei Radikale, z. B.:



Da sich bei diesem Reaktionstyp die Anzahl der reaktiven Spezies erhöht, beschleunigen sie die Verbrennung. Zum Kettenabbruch kommt es entweder durch eine heterogene Deaktivierung der reaktiven Spezies, zum Beispiel mit der Gefäßwand,



oder durch eine homogenen Gasphasenreaktion:



Generell ist diese Reaktion eine Kettenfortpflanzung. Da diese Reaktion aber die Konkurrenzreaktion zur druckunabhängigen Reaktion $\text{R}_{2.4}$ ist, dominiert bei höheren Drücken die druckabhängige Reaktion $\text{R}_{2.7}$, wodurch das Hydroperoxyradikal stabilisiert wird.

Wie oben beschrieben, sind Kettenverzweigungsreaktionen essentiell für Verbrennungssysteme. Nach Warnatz und Maas kann man hierbei für zwei Temperaturbereiche je eine zentrale Reaktion identifizieren.⁷ Für Temperaturen zwischen 900 und 1100 K ist es die Reaktion des Hydroperoxyradikal mit dem Brennstoff



gefolgt von einem unimolekularen Zerfall des Wasserstoffperoxids:



Bei Temperaturen über 1100 K ist die Reaktion von Wasserstoffatomen mit O_2 zu OH und O (R_{2.4}) die zentrale Reaktion. Die Bedeutung dieser Reaktionen ist relativ brennstoffunspezifisch. Die Bildungs- und Verbrauchsreaktionen von Wasserstoffatomen spielen daher in der Brennstoffchemie oberhalb von 900 K eine ganz zentrale Rolle. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen müssen bei der Etablierung von neuen Brennstoffen gut bekannt sein. Bei Temperaturen unterhalb 900 K muss man meist komplizierte brennstoffspezifische Oxidationsmechanismen beachten.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Stoßrohr

Die Experimente dieser Arbeit wurden an einem Stoßrohr aus Edelstahl mit optischer Detektion durchgeführt. Der Aufbau ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt und wird im Folgenden beschrieben.

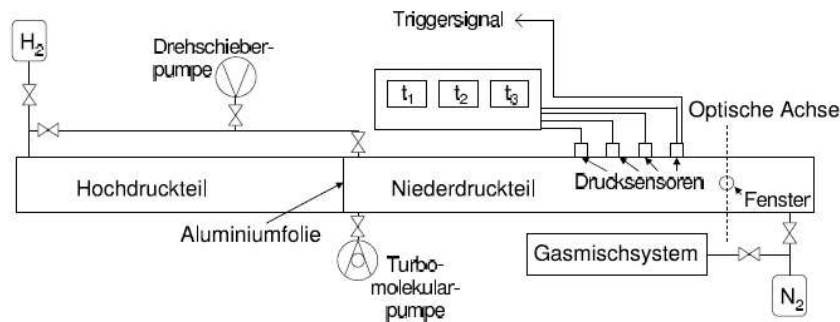


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Stoßwellenapparatur (aus Ref. [8]).

Der Hochdruckteil ist 3,05 m lang und hat bei einer Wandstärke von 1,3 cm einen Innendurchmesser von 9,85 cm. An einem Ende befindet sich eine mit Hebelmutter gesicherte Endplatte. An der anderen Seite ist der Hochdruckteil über einen Schnellverschluss mit dem Niederdruckteil verbunden. Um die Teile trennen zu können, ist der Hochdruckteil auf Rollen gelagert. Der Niederdruckteil ist 4,25 m lang und hat bei einer Wandstärke von 1 cm einen Innendurchmesser von 10 cm. Um Vibrationen während der Messung zu vermeiden, ist der Niederdruckteil auf einem Doppel-T-Träger befestigt, der in zwei Betonblöcken verankert ist. Beide Teile sind innen poliert. Hoch- und Niederdruckteil können mit einer in den Schnellverschluss eingespannten Aluminiummembran voneinander abgetrennt werden. Die Übergänge zur Membran sind mit Vitondichtungsringen versehen. Für die Messung der Stoßwellengeschwindigkeit sind ca. 20 cm vor der Endplatte des Niederdruckteils in jeweils 40 cm Abstand zueinander piezoresistive Drucksensoren (Firma Kistler, Typ 603B) eingelassen. Diese Drucksensoren bestehen aus einer Stahlmembran, die Druckänderungen schnell an eine Siliziummesszelle mit eindiffundierten druckabhängigen Widerständen überträgt. Sie sind mit einer Wheatstone-Messbrücke verbunden, die bei Eintreffen der Stoßwelle verstimmert wird. Das so entstehende elektrische Signal wird in einen TTL-Impuls

umgewandelt und triggert so einen Zeitzähler. Des Weiteren löst der letzte Drucksensor die Detektion aus. Im Stoßrohrkopf sind sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung Magnesiumfluoridfenster (Firma Korth Kristalle GmbH) eingelassen, welche eine ausreichend hohe Transmission im vakuumultravioletten (VUV) Bereich besitzen.

Im Folgenden soll der typische Ablauf eines Stoßwellenexperiments beschrieben werden. Vor jedem Experiment wurde das Stoßrohr auf Drücke unter 5×10^{-6} mbar evakuiert. Zu diesem Zweck wurde es zunächst mit Hilfe einer Drehschieberpumpe (Firma Adixen, Modell Pascal 2021 SD) auf ein Vorvakuum von 5×10^{-2} gebracht und anschließend mit einer Turbomolekularpumpe (Firma Pfeiffer, Modell TMU260), an die eine Drehschieberpumpe (Firma Pfeiffer-Balzers, Typ Duo 004 B) als Vorpumpe angeschlossen ist, auf den gewünschten Druck gebracht. Um die Drücke beider Teile zu kontrollieren, sind in das Stoßrohr vier Druckmessgeräte eingebaut. Das Vorvakuum kann mit einer Pirani-Messröhre (Firma Pfeiffer Vakuum, Modell TPR010) gemessen werden, die einen Druckbereich von 10^{-3} bis 100 mbar abdeckt. Das Vakuum bei geöffneter Turbomolekularpumpe wird mit einer Kaltkathoden-Messröhre (Firma Balzers, Modell IKR020) überwacht. Diese ist hinter dem Ventil der Turbopumpe verbaut. Die Messung des Einfülldrucks erfolgt über ein Baratron-Absolutmessgerät (Firma MKS, Typ 622AX13MDE), das im Niederdruckteil verbaut ist.

Wenn der gewünschte Druck erreicht war, wurde der Hochdruckteil durch das Ventil V1 vom Rest des Systems abgetrennt. Anschließend wurde das Messgas mit dem Druck eingefüllt, der für die gewünschten Messbedingungen abgeschätzt wurde. Die Temperatur T_5 wurde hierbei über den Einfülldruck geregelt, der Druck p_5 hingegen mit Hilfe der Foliendicke eingestellt (z. B. $30 \mu\text{m} \hat{=} 1,6 \text{ bar}$). Nach Einfüllen des Messgases wurden die Ventile V2 und V3 geschlossen und die Trigger für Zeitmessung und Detektion aktiviert. Die Stoßwelle wurde schließlich ausgelöst, indem solange Treibgas in den Hochdruckteil eingefüllt wurde, bis die Membran barst. Hierzu dient ein elektropneumatisches Ventil (Firma B.E.S.T. Fluidsysteme GmbH), das an der Endplatte des Hochdruckteils in das Stoßrohr eingelassen ist. Es besteht aus einem Faltenbalg, der mit Hilfe von Druckluft bewegt wird. Durch Betätigen eines Fußpedals kann das Ventil geöffnet werden. Der Druck im Hochdruckteil wurde hierbei durch ein Baratron-Absolutmessgerät der Firma MKS (Typ 122A) kontrolliert. Im Anschluss an die Messung wurden alle Ventile geöffnet und das Restgas abgepumpt. Um eine neue Messung vorzubereiten, wurde das Stoßrohr mit Stickstoff auf Umgebungsdruck gebracht, die Reste der Folie aus dem Schnellverschluss entfernt, die Endplatte am Hochdruckteil geöffnet

und die Folienreste aus dem Stoßrohr mit einem Stickstoffstrom entfernt. Anschließend wurde eine neue Folie in den Schnellverschluss eingespannt und das Stoßrohr evakuiert. Die Messbedingungen variierten zwischen den einzelnen Messungen durch eine leicht unterschiedliche Stabilität der Membran. Die exakten Bedingungen konnten anschließend mit Hilfe der oben beschriebenen Gleichungen 2.8 - 2.14 berechnet werden.

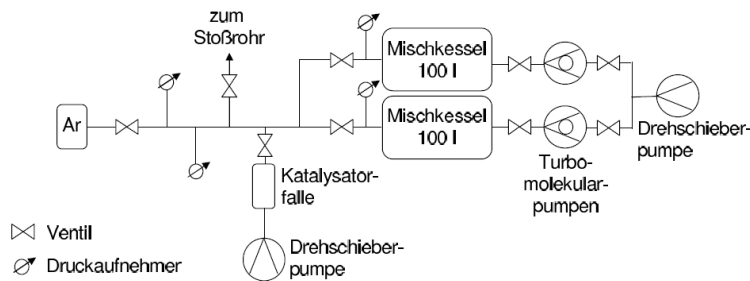


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten Gasmischsystems (aus Ref. [8]).

Die Messgasmischungen wurden in einem Gasmischsystem hergestellt. Dieses ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Es besteht aus einem ca. 35 cm langen Edelstahlrohr, das sieben mit Kleinflanschen versehene Ausgänge hat. Zwei dieser Ausgänge sind normalerweise mit je einem Edelstahlkessel mit einem Volumen von 100 l verbunden. Des Weiteren sind zwei Baratron-Absolutmessgeräte (Firma MKS Typ: 626AX02MDE bzw. 626AX13MDE) angeschlossen, um einen Druckbereich von 10^{-4} bis 1000 mbar mit einer Genauigkeit von 0,25% im Bezug auf den Messwert detektieren zu können. An einem Ausgang ist eine Drehschieberpumpe (Firma Adixen, Modell Pascal 2021 SD) angeschlossen. Zwischen dem Gasmischsystem und der Pumpe befindet sich eine Katalysatorfalle (Firma Balzers, Typ URB 025), um die Diffusion von Öl in das Gasmischsystem sowie das Festsetzen von Verunreinigungen in der Pumpe zu vermeiden. Der sechste Ausgang ist meist an eine Argongasflasche angeschlossen. Er wird aber allgemein zum Befüllen der Kessel oder des Stoßrohres mit Gas genutzt. Der letzte Ausgang ist mit dem Stoßrohr verbunden.

Vor der Herstellung einer Mischung wurde der jeweilige Kessel für mehrere Stunden auf einen Druck unterhalb 10^{-5} mbar evakuiert, um Rückstände vollständig zu entfernen. Hierzu diente eine Turbopumpe (Firma Pfeiffer-Balzers,

Typ TPU 170 bzw. Firma Edwards, Typ EXT255H), die mit einer Drehschieberpumpe (Firma Edwards, Typ RV8) als Vorpumpe versehen ist. Der Druck wurde hierbei direkt in den Kesseln mit einer kombinierten Kaltkathoden-Pirani-Messröhre (Firma Pfeiffer Vakuum, Typ PKR 251), die einen Druckbereich von 10^{-9} bis 1 mbar abdeckt, gemessen. Nach dem Evakuieren wurde Messgas und Argon in der gewünschten Zusammensetzung gemischt. Der Anteil in der Mischung wurde hierbei über die Partialdruckmethode bestimmt. Vor der ersten Messung wurde das Gas mindestens 12 h ruhen gelassen, um eine homogene Mischung zu garantieren.

3.2 Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie

Als optische Detektion wurde im Rahmen dieser Arbeit Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie (ARAS) verwendet. Der Aufbau hierfür lässt sich grob in eine Lampen- und eine Detektionseinheit unterteilen, die an gegenüberliegenden Seiten an der optischen Achse des Stoßrohrs angebracht sind. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

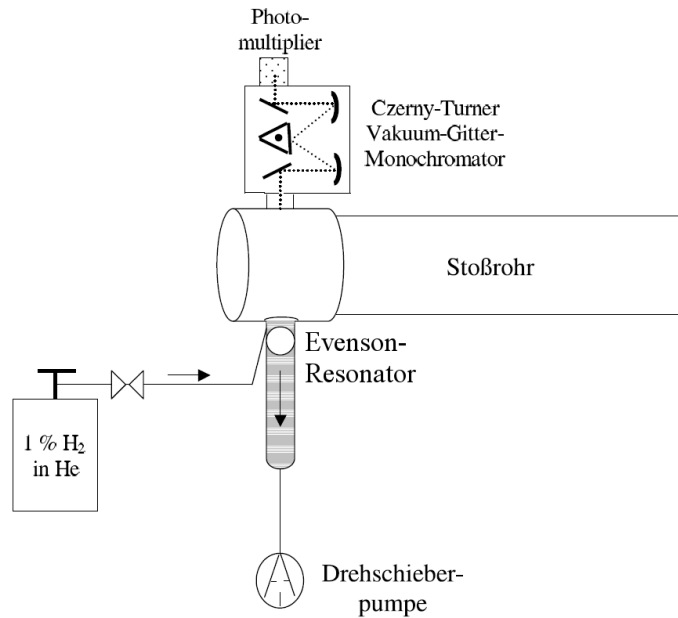


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten ARAS-Apparatur (aus Ref. [35]).

Die Lampe besteht hauptsächlich aus einer Quarzröhre, die auf der einen Seite in einen Edelstahlsockel eingebettet ist, der direkt an das Stoßrohr angebracht ist. Auf der anderen Seite ist die Quarzröhre an eine Drehschieberpumpe (Firma Pfeiffer Vakuum, Typ Duo 005M) angeschlossen. Das Lampengas (in dieser Arbeit 1% H₂ in He) wird in einem Kessel aufbewahrt. Dieser ist über eine Leitung mit dem Edelstahlsockel der Quarzröhre verbunden. Mit Hilfe der Pumpe wird das Lampengas durch die Quarzröhre gepumpt. Der Durchflussdruck kann mit einem Nadelventil eingestellt und mit einem Druckmessgerät (Firma Pfeiffer Vakuum, Typ TPG 621) gemessen werden. Der ideale Druck beträgt zwischen 12 und 15 mbar. Die Mikrowellenentladung wurde mit Hilfe eines Evenson-Resonators generiert, der an einen Mikrowellengenerator (Firma Muegge, MW-GPR YJ 1511-300-01) angeschlossen ist. Dieser erzeugt Mikrowellenstrahlung mit einer Frequenz von

2,45 GHz bei einer Leistung von ungefähr 150 W. Die Quarzröhre wurde mit Druckluft gekühlt.

Die Detektionseinheit besteht aus einem Czerny-Turner Vakuum-Gitter-Monochromator (Firma Acton Research Corporation, Typ Spectra Pro VM-504) und einem Photoelektronenvervielfacher (PMT) (Firma Hamamatsu, Typ R 1259) mit einer Hochspannungsversorgung (Firma Stanford Research System, Typ PS325). Die ganze Einheit wird mit einer Turbopumpe (Firma Pfeiffer Vakuum, Typ HIPace 80) mit einer angeschlossenen Membranpumpe (Firma Pfeiffer Vakuum, Typ MVP-015-4) als Vorpumpe bei einem Druck unterhalb 10^{-5} mbar gehalten. Das Ausgangssignal des PMT wird mit einem Oszilloskop (Firma Tektronix, Typ 5104B) aufgezeichnet.

Tabelle 3.2: Mechanismus der Reaktion von Distickstoffmonoxid mit Wasserstoff für die Kalibrierung von H-ARAS-Messungen, Parametrisierung nach Gleichung 2.21.

Reaktion	B	n	E'_A/R	Lit.
$\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$	$6,6 \times 10^{-10}$	0,00	28480	[49]
$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$8,5 \times 10^{-20}$	2,67	3160	[50]
$\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{M}$	$1,0 \times 10^{-5}$	-1,10	52290	[51]
$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$1,9 \times 10^{-30}$	-1,00	0	[51]
$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2,3 \times 10^{-26}$	-2,00	0	[50]
$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1,7 \times 10^{-16}$	1,60	1660	[50]
$\text{N}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$	$3,7 \times 10^{-10}$	0,00	8430	[52]
$\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$1,7 \times 10^{-10}$	0,00	14070	[53]
$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$2,8 \times 10^{-31}$	-1,00	0	[54]
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$2,5 \times 10^{-15}$	1,14	51	[50]
$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$2,4 \times 10^{-11}$	0,00	352	[50]

Einheiten: s^{-1} , cm^3 , K

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben wurde, müssen gemessene Absorbanzen mit Hilfe von Kalibrierungsmessungen in Konzentrationen umgerechnet werden. Üblicherweise macht man hierzu ein Stoßwellenexperiment mit einer Mischung, deren Wasserstoffkonzentration zu jedem Zeitpunkt gut bekannt ist. Temperatur und Druck werden so gewählt, dass die Messbedingungen denen während der Messung ähnlich sind. Bei Temperaturen unterhalb 2000 K wird für die Kalibrierung von H-ARAS-Messungen üblicherweise eine Mischung aus Distickstoffmonoxid (N_2O) und Wasserstoff (H_2) in Argon verwendet.^{12,55}

Der Mechanismus beruht darauf, dass N_2O zu Stickstoff und Sauerstoffatomen zerfällt. Diese reagieren anschließend mit den Wasserstoffmolekülen zu OH-Radikalen und Wasserstoffatomen. Der gesamte Mechanismus ist in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Der Anteil der einzelnen Spezies in der Mischung ist abhängig von der Temperatur während der Kalibrierungsmessung. Bei niedrigen Temperaturen wird mit mehr N_2O gearbeitet, um eine große Menge an Sauerstoffatomen zu generieren, während bei höheren Temperaturen mehr H_2 verwendet wird, um pro Sauerstoffatom quantitativ zwei Wasserstoffatome zu erhalten.

Mit Hilfe dieses Mechanismus kann für eine Kalibrierungsmessung ein Wasserstoffatomkonzentrations-Zeit-Profil simuliert werden. Vergleicht man die gemessenen Absorbanzen zu jedem Zeitpunkt mit der simulierten Wasserstoffatomkonzentration zum selben Zeitpunkt, erhält man ein Konzentrations-Absorbanz-Diagramm. Die Werte dieses Diagramms werden nun mit einem Polynom n -ter Ordnung ($2 \leq n \leq 10$) angepasst. Somit steht eine Funktion für die Umrechnung von Absorbanzen in Konzentrationen zur Verfügung. Ein typisches Konzentrations-Absorbanz-Diagramm ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Man erkennt deutlich die Abweichung vom Lambert-Beer-Gesetz.

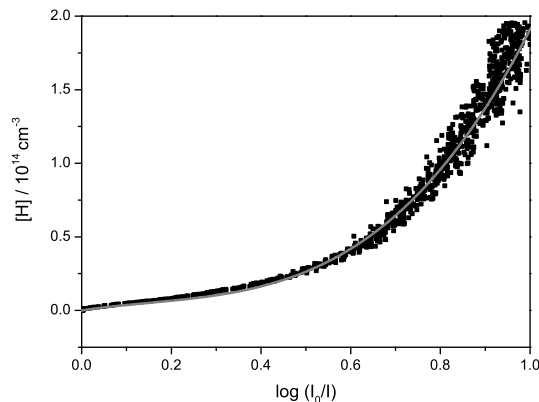


Abbildung 3.4: Beispiel für eine H-ARAS-Kalibrierungskurve.

3.3 Verwendete Rechenprogramme

Die Datenanalyse fand im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit dem Programm Origin in den Versionen 6.0 von Microcal und 8.0 von der OriginLab Corporation statt. Die Messdaten wurden mit dem Programm TekScope Version 2.0.8 der Firma Tectronix aufgezeichnet. Die Zustandsdaten hinter der Stoßwelle wurden mit dem MathCAD-Programm der Firma Mathsoft berechnet. Dieses wurde auch für die TST-Rechnungen verwendet. Die Kalibrierungskurven wurden mit dem Programm ARAS-Kalib⁵⁶ erstellt.

Für die Simulation von Konzentrations-Zeit-Profilen sowie der Analyse der Mechanismen (Reaktionsflussanalyse und Sensitivitätsanalyse) wurden zwei verschiedene Programme verwendet. Für Mechanismen, die im Homrea-Format (siehe unten) vorlagen, wurde das Programm VisHom⁵⁷ verwendet. Hierbei handelt es sich um eine graphische Oberfläche für das Modellierungsprogramm Homrea.⁵⁸ Bei Mechanismen, die im Chemkin-Format vorlagen (in dieser Arbeit die Mechanismen von Somers et al.⁵⁹ und Sirjean et al.⁶⁰), wurden die Konzentrations-Zeit-Profile und Reaktionsflussanalysen mit dem Programmpaket Opensmoke durchgeführt.⁶¹

Die Mastergleichungsrechnungen wurden mit dem Programmpaket eigvss⁶² durchgeführt. Die Daten für die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten mittels RRKM-Rechnungen wurden mit den Programmen sumejp⁶³ (Summe der Zustände) und densejp⁶⁴ (Zustandsdichte) erhalten. Für mikrokanonische und kanonische SACM-Rechnungen wurde das Programmpaket sacm⁶⁵ verwendet.

4 Thermischer Zerfall von Iodethan in einem großen Temperaturbereich

4.1 Einleitung

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben wurde, sind Wasserstoffatome bei Verbrennungsreaktionen wichtige Kettenträger. Daher ist es erforderlich, die genaue Kinetik von Bildungs- sowie Verbrauchsreaktionen zu kennen. Hierbei ist vor allem die Reaktion der Wasserstoffatome mit dem Kraftstoff selbst von Interesse, weil diese in Konkurrenz zu der wichtigen Kettenverzweigungsreaktion $R_{2,4}$ steht.

Um eine bekannte Anfangskonzentration an Wasserstoffatomen während der Reaktion zu gewährleisten, benötigt man einen Vorläufer, dessen Zerfallskinetik gut bekannt ist. Da elementarer Wasserstoff erst bei Temperaturen über 2000 K nennenswert zerfällt, die meisten Kraftstoffe allerdings schon bei bedeutend niedrigeren Temperaturen verbrennen, muss ein Vorläufer gefunden werden, der schon ab einer Temperatur von ca. 900 K hinreichend schnell zerfällt.

Ein guter Kandidat ist hierbei Iodethan (EtI), welches kommerziell erhältlich und einfach im Umgang ist. Außerdem ist bekannt, dass Iodethan bei Temperaturen oberhalb von 1150 K unterhalb der Zeitauflösung eines typischen H-ARAS-Experiments Wasserstoffatome mit einer Ausbeute von ca. 85% freisetzt.^{66,67} Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei $R_{4,1}$:



Das gebildete Ethylradikal zerfällt anschließend schnell gemäß $R_{4,2}$:



Der wichtigste Konkurrenzkanal zur Wasserstoffabspaltung ist der molekulare Kanal:⁶⁸



Erste kinetische Untersuchungen zum thermischen Zerfall von Iodethan in der Gasphase wurden 1934 von X. Ogg vorgestellt.⁶⁹ In dieser Studie wurde in

einem Temperaturbereich zwischen 523 und 593 K und bei Drücken zwischen 60 und 140 mbar zeitabhängig mittels Kolorimetrie die Konzentration von Iod verfolgt. Hierdurch wurde ein Mechanismus für die Reaktion von Iodethan mit Iodwasserstoff aufgestellt, der unter anderem erste Arrheniusparameter für $R_{4.1}$ enthielt ($k_{R_{4.1}} = 1,82 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \exp(21653 \text{ K}/T)$). Die Daten von Ogg wurden 1961 von Sullivan neu interpretiert⁷⁰, da neuere Studien^{68,71-73} nahegelegt hatten, dass die von Ogg angenommene C-I-Bindungsenergie um ca. 50 kJ zu niedrig war. Sullivan stellte anhand der gesammelten Daten einen neuen Mechanismus auf, um die von Ogg gemessenen Daten zu beschreiben. Für $R_{4.1}$ berechnete er unter Annahme der neuen Bindungsenergie Geschwindigkeitskonstanten. Arrheniusparameter wurden von Sullivan für diese Reaktion nicht bestimmt, da diese Reaktion in dem von X. Ogg untersuchten Temperaturbereich keine Bedeutung hat. T. Bentz bestimmte in seiner Dissertation aus den von Sullivan berechneten Geschwindigkeitskonstanten und der dazugehörigen Aktivierungsenergie die zu dieser Studie gehörenden Arrheniusparameter ($k_{R_{4.1}} = 1,45 \times 10^{16} \text{ s}^{-1} \exp(-26150 \text{ K}/T)$).³⁵ Somit ist die Geschwindigkeitskonstante bei 540 K in der neuen Interpretation um einen Faktor von 5 kleiner als bei Ogg.

Der molekulare Kanal $R_{4.3}$ wurde zum ersten Mal 1943 von Butler und Polany postuliert.⁶⁸ Während dieser bei Ogg und Sullivan noch vernachlässigt wurde, stellte er bei später aufgestellten Mechanismen den wichtigsten Konkurrenzkanal zur direkten I-Abspaltung dar.⁷⁴⁻⁷⁷

Eine der wichtigsten Studien über die Eignung von Iodethan als Vorläufer für Wasserstoffatome über einen großen Temperaturbereich (946 - 2046 K) stellten Kumaran et al. 1996 vor.⁷⁶ In dieser Arbeit wurden mittels I- und H-ARAS hinter der reflektierten Stoßwelle Konzentrations-Zeit-Profile gemessen. Arrheniusparameter für $R_{4.1}$ wurden in einem Temperaturbereich von 946 - 1303 K bestimmt ($k_{R_{4.1}} = 6,34 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \exp(-15894 \text{ K}/T)$). Die gemessenen H- und I-Atom-Profile wurden mittels Simulation verifiziert. Hierzu wurden neben $R_{4.1}$ und $R_{4.3}$ auch die Reaktion von Wasserstoffatomen mit HI



eingeführt. Die Reaktion von Wasserstoffatomen mit Iodethan



wurde aufgrund der geringen Reaktantenkonzentrationen (ca. 1 ppm in Kr) ausgeschlossen.

Im Jahr 2012 stellten Yang und Tranter eine Studie über den Zerfall von Iodethan bei niedrigen Drücken vor.⁷⁸ Mittels Laser-Schlieren-Spektroskopie wurden hier Arrheniusparameter für die Reaktionen $R_{4.1}$ und $R_{4.2}$ bei Drücken von 73 bzw. 164 mbar bestimmt. Der Temperaturbereich lag bei 1150 - 1870 K. Es wurde ein konstantes Verzweigungsverhältnis (Anteil der I-Abspaltung am gesamten Zerfall des Iodethan) nach Kumaran et al.⁷⁶ von 0,87 angenommen. Yang und Tranter fanden heraus, dass bei diesen Drücken der unimolekulare Zerfall ein starkes Fall-off-Verhalten zeigt. Mit Hilfe von RRKM- und Mastergleichungsrechnungen wurden die gemessenen Arrheniusparameter reproduziert sowie eine Hochdruckgeschwindigkeitskonstante bestimmt.

Tabelle 4.3: Zerfallsmechanismus von Iodethan nach Bentz et al.⁷⁷ und Varga et al.⁷⁹

Reaktion	A^{77}	E_A/R^{77}	A (optimiert) ⁷⁹	E_A/R (optimiert) ⁷⁹
$R_{4.1}$	$9,9 \times 10^{12}$	23200	$4,5 \times 10^{13}$	24422
$R_{4.2}$	$1,7 \times 10^{-6}$	16800	$1,7 \times 10^{-6}$	16800
$R_{4.3}$	$1,7 \times 10^{13}$	26680	$3,3 \times 10^{13}$	27110
$R_{4.4}$	$7,9 \times 10^{-11}$	330	$1,1 \times 10^{-10}$	492
$R_{4.5}$	$7,0 \times 10^{-9}$	3940	$1,7 \times 10^{-9}$	2594

$k = A \times \exp(-E_A/RT)$, Einheiten: $s^{-1} \text{ cm}^3, \text{ K}$

Im Jahr 2011 stellten Bentz et al. einen weiteren globalen Mechanismus für einen Temperaturbereich zwischen 950 und 1200 K vor.⁷⁷ Arrheniusparameter für $R_{4.1}$ wurden experimentell mittels H- und I-ARAS-Messungen hinter reflektierten Stoßwellen gemessen und durch quantenchemische Rechnungen verifiziert. Es wurde gezeigt, dass sich $R_{4.1}$ bei dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Druck (1 bar) im Hochdruckbereich befindet. Zusätzlich wurden $R_{4.3}$ und $R_{4.5}$ mittels quantenchemischer und statistischer Methoden parametrisiert. Hierbei wurde gezeigt, dass bei höheren Konzentrationen (>1 ppm) $R_{4.5}$ eine bedeutende Rolle spielt. Der gesamte Mecha-

nismus enthielt 5 Reaktionen und 7 Spezies. Dieser ist in Tabelle 4.3 zusammengefasst. In seiner Dissertation verifizierte T. Bentz den Mechanismus bis zu einer Temperatur von 1400 K.³⁵

Der von Bentz et al. aufgestellte Mechanismus wurde 2013 von Varga et al. mit Hilfe mathematischer Methoden optimiert.⁷⁹ Hierzu wurden 29 H- und I-ARAS-Messungen mit dem Mechanismus verglichen. Zusätzlich flossen 13 Messungen der Rückreaktion von $R_{4,4}$ von Michael et al.⁸⁰ in die Optimierung ein. Die optimierten Arrheniusparameter von Varga et al. sind ebenfalls in Tabelle 4.3 dargestellt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Mechanismus aufzustellen, der die Wasserstoffkonzentration über einen großen Temperaturbereich adäquat beschreibt. Als Grundlage für diesen Mechanismus wurde der Zerfallsmechanismus von Varga et al.⁷⁹ gewählt, da dieser mit Hilfe von Daten der in dieser Arbeit genutzten Stoßwellenapparatur aufgestellt und optimiert wurde. Der Mechanismus sollte im Rahmen dieser Arbeit über einen großen Temperaturbereich mit mittels H-ARAS gemessenen Konzentrations-Zeit-Profilen verglichen und gegebenenfalls erweitert bzw. modifiziert werden.

4.2 Durchführung

Die Wasserstoff-Konzentrations-Zeit-Profile wurden hinter der reflektierten Stoßwelle mittels zeitaufgelöster Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie gemessen (vgl. Kapitel 3.1). Es wurden 48 Messungen in einem Temperaturbereich von 890 - 2600 K bei Drücken zwischen 1,2 und 1,6 bar durchgeführt. Die Konzentration des EtI wurde zwischen $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ und $5,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ variiert. Dies entsprach einem Mischungsverhältnis von 1,9 bzw. 3,7 ppm Iodethan in Argon als Badgas.

Die gemessenen Absorbanzen wurden mittels Kalibrierungsmessungen, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, in Konzentrationen umgerechnet. Bei Temperaturen unterhalb 2000 K wurde hierzu eine Mischung von N_2O und H_2 in Argon und bei Temperaturen über 2000 K Mischungen aus reinem H_2 in Argon verwendet. Für die Simulation der für die Kalibrierung notwendigen Konzentrations-Zeit-Profile wurden für die $\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Mischung ($T < 2000 \text{ K}$) der Mechanismus aus Tabelle 3.2 und für den Zerfall von H_2 ($T > 2000 \text{ K}$) die kinetischen Daten aus Ref. [81] verwendet. Die so erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profile des Iodethans wurden mit simulierten Profilen verglichen.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

Es wurden H-ARAS-Experimente in einem Temperaturbereich zwischen 890 K und 2583 K durchgeführt. Der Temperaturbereich wurde nach unten von der Stabilität des Iodethans begrenzt. Unterhalb von 900 K wurden fast keine Wasserstoffatome detektiert (vgl. Abbildung 4.1). Die obere Grenze wurde auf Grundlage des in dieser Arbeit entwickelten Mechanismus festgelegt und wird an späterer Stelle diskutiert.

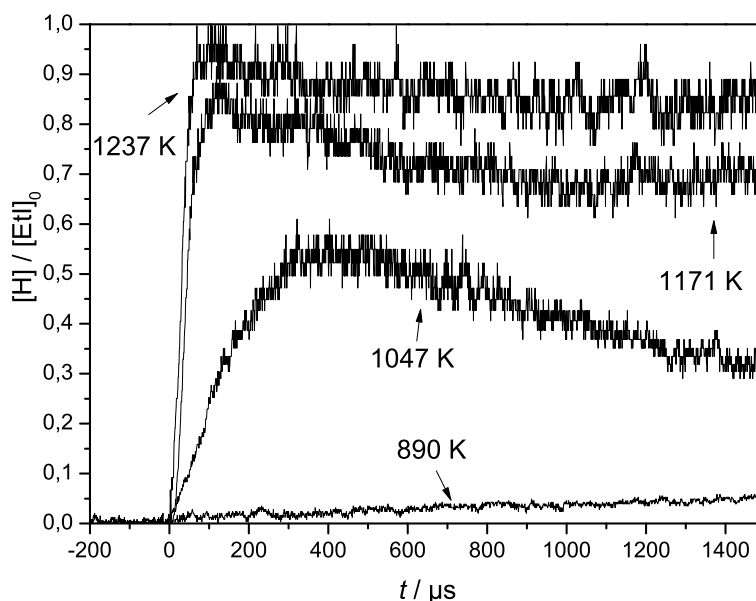


Abbildung 4.1: Normierte Konzentrations-Zeit-Profile des thermischen Zerfalls von Iodethan bei verschiedenen Temperaturen mit $p \approx 1,6$ bar.

In Abbildung 4.1 sind typische Konzentrations-Zeit-Profile des thermischen Zerfalls von Iodethan in dem von Varga et al.⁷⁹ untersuchten Temperaturbereich dargestellt. Man erkennt deutlich, dass bei Temperaturen unterhalb 1150 K ein zeitaufgelöster Anfangsanstieg der Wasserstoffkonzentration zu erkennen ist. Oberhalb dieser Temperatur steigt die relative Wasserstoffkonzentration weiter an. Die Kinetik des Zerfalls von Iodethan lässt sich bei diesen Temperaturen mit der verwendeten Apparatur nicht mehr auflösen. Ab ca. 1200 K bleibt der Verlauf der Wasserstoffkonzentration, bezogen auf die Anfangskonzentration des Iodethan, über einen sehr großen Temperaturbereich (1200 K - 1900 K) relativ konstant (vgl. auch Abbildung 4.2). Sie liegt zu Beginn der Reaktion ungefähr bei 90 - 95%. Im Verlauf der Reaktion sinkt die relative Wasserstoffkonzentration auf ca. 85% ab.

Diese beobachteten relativen Wasserstoffkonzentrationen lassen sich gut mit dem Mechanismus von Varga et al. beschreiben.⁷⁹ Ein ausführlicher Vergleich der Messungen mit diesem Mechanismus folgt später in dieser Arbeit. Die beobachteten Maxima der relativen Wasserstoffkonzentrationen stimmen gut mit denen von Kumaran et al. (85 ± 7)% überein.⁷⁶ T. Bentz unterschätzt die Wasserstoffausbeute mit einem Wert von (73 ± 15)% deutlich.³⁵ Die gemessenen Werte stimmen allerdings innerhalb der Fehlergrenzen mit denen von T. Bentz überein. Während der Verlauf der Wasserstoffkonzentration bei Kumaran et al. im gesamten Temperaturbereich (946 - 2046 K) annähernd keine Temperaturabhängigkeit zeigt, beschreibt T. Bentz denselben starken Abfall bei niedrigen Temperaturen ($T < 1100$ K), der in den Messungen dieser Arbeit beobachtet wurde.

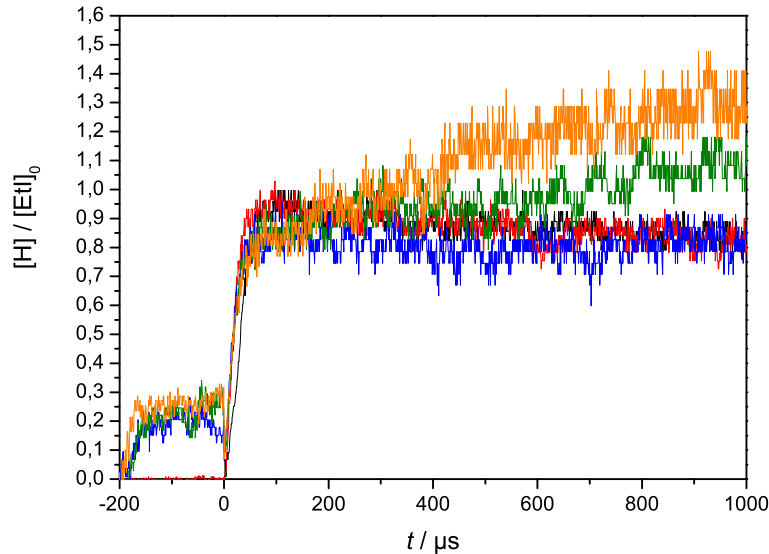


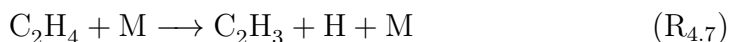
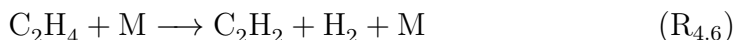
Abbildung 4.2: Normierte Konzentrations-Zeit-Profile des thermischen Zerfalls von Iodethan bei verschiedenen Temperaturen (schwarz: $T = 1237$ K; rot: $T = 1506$ K; blau: $T = 2323$ K; olivgrün: $T = 2470$ K; orange: $T = 2583$ K) und $p \approx 1,4$ bar.

Wie in Abbildung 4.2 zu erkennen ist, steigt bei Temperaturen oberhalb 2400 K die Wasserstoffkonzentration im weiteren Reaktionsverlauf ($t > 100 \mu\text{s}$) deutlich an. Dies weist darauf hin, dass bei hohen Temperaturen die während des Zerfalls von Iodethan gebildeten Produkte unter Freisetzung von Wasserstoffatomen weiter zerfallen. Des Weiteren zeigen die Profile in Abbildung 4.2 eine deutliche Wasserstoffkonzentration vor Ankunft der reflektierten Stoßwelle an der Detektorebene ($-200 \mu\text{s} \leq t \leq 0 \mu\text{s}$). Deshalb ist davon auszugehen, dass in diesen Fällen die Temperatur hinter der ein-

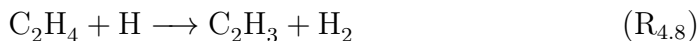
fallenden Stoßwelle ausreicht, um Iodethan thermisch zu zersetzen. Dieser Effekt wird in Kapitel 4.3.4 diskutiert.

Da im Mechanismus von Varga et al. der Zerfall von Ethylradikalen $R_{4.2}$ der einzige wasserstoffbildende Reaktionsschritt ist, muss die Ursache des weiteren Anstiegs der Wasserstoffkonzentration in Folgereaktionen der beim Zerfall von Iodethan gebildeten Produkte liegen. Wasserstoffhaltige Produkte in diesem Mechanismus sind Ethen (C_2H_4), Iodwasserstoff (HI) und molekularer Wasserstoff (H_2). Die Reaktionen dieser Produkte werden im Folgenden diskutiert und sind in Tabelle 4.4 in Kapitel 4.4 zusammengefasst.

Ethen kann in diesem Mechanismus auf 3 Arten reagieren. Thermisch kann es zum einen über den molekularen 1,1-Eliminierungskanal und anschließender schneller Umlagerung ($R_{4.6}$) und zum anderen unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms ($R_{4.7}$) reagieren.



Die dritte mögliche Folgereaktion ist die H-Abstraktion durch ein Wasserstoffatom.



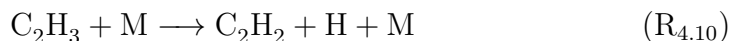
Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen sind sehr gut bekannt. In ihrem Übersichtsartikel von 2005 gaben Baulch et al. Arrheniusparameter für diese Reaktionen an, die aufgrund der Zuhilfenahme mehrerer Quellen für große Temperaturbereiche optimiert sind.⁸¹ Für die Geschwindigkeitskonstante von $R_{4.6}$ und $R_{4.7}$ wurden vier experimentelle Arbeiten analysiert.⁸²⁻⁸⁵ Da alle analysierten Geschwindigkeitskonstanten gut übereinstimmen, wurde die globale Geschwindigkeitskonstante von Baulch et al. durch Mittelung erhalten. Die so erhaltene Bruttogeschwindigkeitskonstante wurde mit Hilfe des Wertes für $k_{R_{4.7}}$, basierend auf den Daten von Just et al.⁸³, in die beiden Kanäle $R_{4.6}$ und $R_{4.7}$ aufgespalten. Des Weiteren wurde von Just und Troe festgestellt, dass $R_{4.7}$ eine starke Abhängigkeit vom Badgas aufweist.⁸⁶ Da die Geschwindigkeitskonstante von Baulch et al. auf Messungen in Argon basieren, kann dies in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt werden. Für die Geschwindigkeitskonstante des Abstraktionskanals $R_{4.8}$ wurden von

Baulch et al. 7 experimentelle Studien analysiert.^{83,87-92} Hierzu wurde aus den gegebenen Werten eine 3-Parameter-Anpassung durchgeführt.

Auch die Produkte dieser Kanäle müssen auf ihren Einfluss auf die Bildung von Wasserstoffatomen überprüft werden. Aufgrund der hohen Temperaturen bei den vorliegenden Messungen kann für das C_2H_3 -Radikal die Rekombination sowie eine Abstraktion gemäß

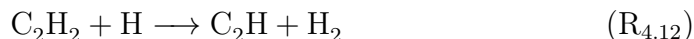
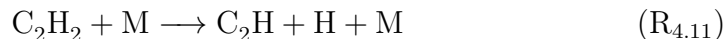


ausgeschlossen werden. Somit wird als einzige Folgereaktion die schnelle Wasserstoffabspaltung



angenommen. Für diese Reaktion geben Baulch et al. je eine Niederdruckgeschwindigkeitskonstante mit Stickstoff und Helium als Badgas an.⁸¹ In dieser Arbeit wurde die Geschwindigkeitskonstante mit Stickstoff als Stoßpartner gewählt, da der Stoßquerschnitt bzw. die mittlere pro Stoß übertragene Energie von Stickstoff besser mit der von Argon übereinstimmt als der von Helium (vgl. Ref [93]). Des Weiteren zeigen die Geschwindigkeitskonstanten beider Badgase eine sehr gute Übereinstimmung (Abweichung < Faktor 2).

Die möglichen Folgereaktionen des in $R_{4.6}$ und $R_{4.10}$ gebildeten Ethins sind die Abspaltung eines Wasserstoffatoms ($R_{4.11}$) sowie die Abstraktionsreaktion durch ein Wasserstoffatom ($R_{4.12}$). Die molekulare Wasserstoffabspaltung spielt beim Ethin keine Rolle, weil keine 1,1-Eliminierung möglich ist.



Die Geschwindigkeitskonstante für $R_{4.11}$ wurde aus einem Artikel von J. Warnatz übernommen.⁵⁴ Für diese Arrheniusparameter wurden von Warnatz vier Studien zugrunde gelegt.⁹⁴⁻⁹⁷ Die Geschwindigkeitskonstante für $R_{4.12}$ wurde aus dem Übersichtsartikel von Baulch et al. übernommen.⁸¹ Diese wurde mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten und Messungen der Rückreaktion bestimmt.

H₂ zerfällt gemäß



zu zwei H-Atomen. Die Arrheniusparameter wurden ebenfalls aus der Datensammlung von Baulch et al. übernommen.⁸¹ Sie wurden mit Hilfe von 5 experimentellen Studien in einem Temperaturbereich von 2500 - 8000 K mit Argon als Badgas bestimmt.⁹⁸⁻¹⁰²

Die Geschwindigkeitskonstante für den thermischen Zerfall von HI gemäß



ist weniger gut bekannt. Hierfür wurde in dieser Arbeit die Geschwindigkeitskonstante aus der Dissertation von K. Wintergerst verwendet.⁷⁵

Aufgrund der Beobachtung aus den Abbildungen 4.1 und 4.2 lässt sich die Pyrolyse von Iodethan in drei Temperaturbereiche einteilen. Im ersten Temperaturbereich von 900 - 1200 K zerfällt Iodethan langsam auf der hier relevanten Zeitskala. Im zweiten Bereich von 1200 - 2300 K zerfällt Iodethan instantan mit einer Wasserstoffausbeute von 90%. Im dritten Bereich (2300 - 2600 K) steigt die Wasserstoffkonzentration nach dem schnellen Anfangsanstieg langsam weiter an.

Im Folgenden sollen die einzelnen Temperaturbereiche diskutiert werden. Hierbei ist zu beachten, dass mit zwei verschiedenen Mechanismen gearbeitet wird. Der eine von Varga et al. wird im Folgenden als früherer Mechanismus bezeichnet. Der Mechanismus, der im Rahmen dieser Arbeit auf der Grundlage des Mechanismus von Varga et al., ergänzt durch Geschwindigkeitskonstanten für die Pyrolyse der Produkte, aufgestellt wurde, wird erweiterter Mechanismus genannt. Dieser Mechanismus ist in Tabelle 4.4 in Kapitel 4.4 zusammengefasst.

4.3.1 Temperaturbereich 900 - 1200 K

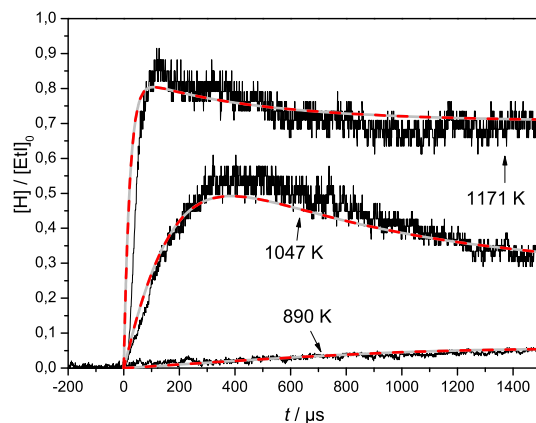


Abbildung 4.3: Normierte Konzentrations-Zeit-Profile des thermischen Zerfalls von Iodethan bei verschiedenen Temperaturen mit $p \approx 1,5$ bar (schwarze Linien: gemessene Profile; graue Linien: Simulation nach Varga et al.⁷⁹; rote gestrichelte Linien: Simulation mit erweitertem Mechanismus).

In diesem Temperaturbereich zerfällt Iodethan mit einer in der Stoßwellenapparatur messbaren Zeitaufösung (zwischen $50 \mu\text{s}$ und 2ms). Da der Mechanismus von Varga et al. für diese Temperaturen optimiert wurde⁷⁹, war es das Ziel, mit dem im Rahmen dieser Arbeit aufgestellten Mechanismus die gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile weiterhin adäquat zu beschreiben. Die neu eingeführten Reaktionen dürften daher über die gesamte Messzeit keinen Einfluss auf die Wasserstoffkonzentration haben. Wie Abbildung 4.3 zeigt, entspricht der neue Mechanismus dieser Zielsetzung.

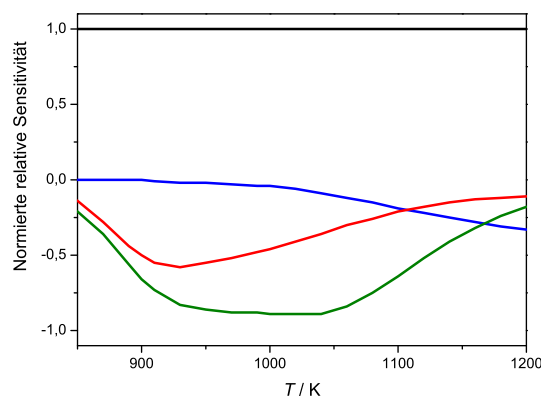
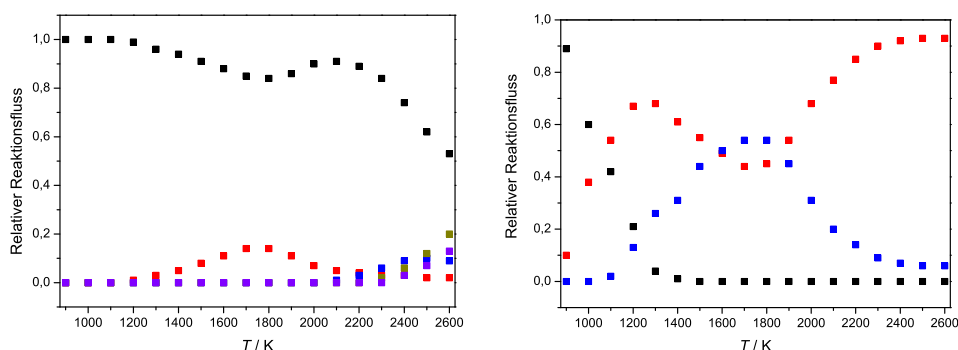


Abbildung 4.4: Normierte relative temperaturabhängige globale Sensitivitätsanalyse bei $p = 1,5$ bar. Schwarze Linie: $R_{4,1}$; blaue Linie: $R_{4,3}$; rote Linie: $R_{4,4}$; grüne Linie: $R_{4,5}$.

Unterstützt wird diese Annahme durch die Sensitivitätsanalyse in Abbildung 4.4. Hier sind die Sensitivitäten aller Reaktionen gezeigt, deren Betrag im Rahmen der bestimmten Genauigkeit größer als null ist. Die Analyse zeigt im vorliegenden Temperaturbereich keinen Einfluss anderer Reaktionen auf die Wasserstoffkonzentration als die von Varga et al. postulierten Reaktionen.⁷⁹ Die dominierende Reaktion für die Bildung von Wasserstoffatomen ist über den gesamten Temperaturbereich die Reaktion $R_{4.1}$. Der Verbrauch von Wasserstoffatomen wird durch die Abstraktionsreaktionen $R_{4.4}$ und $R_{4.5}$ bestimmt. Die molekulare Abspaltung von Iodwasserstoff spielt erst bei Temperaturen über 1000 K eine Rolle. Bis 1200 K steigt die negative Sensitivität auf die Wasserstoffkonzentration an. Oberhalb 1150 K wird diese Reaktion wichtiger als beide Abstraktionskanäle.



(a) Temperaturabhängiger, relativer Reaktionsfluss für die Bildung von Wasserstoffatomen bei $p = 1$ bar; schwarze Quadrate: $R_{4.2}$; rote Quadrate: $R_{4.10}$; blaue Quadrate: $R_{4.14}$; dunkelgelbe Quadrate: $R_{4.11}$; violette Quadrate: $-R_{4.12}$.

(b) Temperaturabhängiger, relativer Reaktionsfluss für den Verbrauch von Wasserstoffatomen bei $p = 1$ bar; schwarze Quadrate: $R_{4.5}$; rote Quadrate: $R_{4.4}$; blaue Quadrate: $R_{4.8}$.

Abbildung 4.5: Temperaturabhängiger Reaktionsfluss in Bezug auf Wasserstoffatome

Um den Einfluss der Folgereaktionen der Produkte genauer zu untersuchen, wird die Reaktionsflussanalyse zu Rate gezogen. Abbildung 4.5(a) zeigt den temperaturabhängigen normierten Reaktionsfluss der Bildung von Wasserstoffatomen. Es ist zu erkennen, dass bei Temperaturen unter 1200 K Wasserstoffatome ausschließlich durch den Zerfall von Ethylradikalen entstehen. Da diese nur durch den direkten Zerfall von Iodethan entstehen, wird durch diese Beobachtung die These gestützt, dass die im neuen Mechanismus hinzugefügten Reaktionen im hier untersuchten Temperaturbereich keinen Einfluss auf die Bildung von Wasserstoffatomen hat. Eine andere Möglichkeit,

dass die Messungen durch den neuen Mechanismus nicht adäquat beschrieben werden könnten, ist der Einfluss bimolekularer Reaktionen mit Wasserstoffatomen. Wie Abbildung 4.5(b) zeigt, spielen bei Temperaturen unter 1200 K nur die im alten Mechanismus⁷⁹ berücksichtigten Reaktionen eine Rolle.

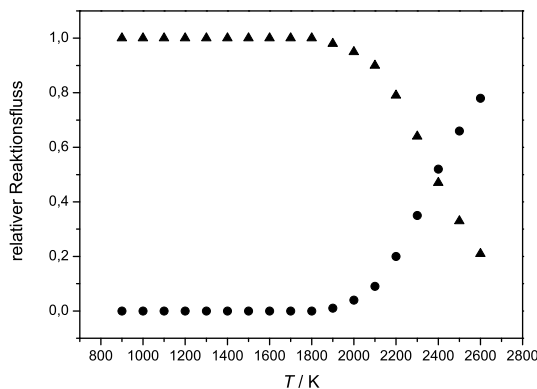


Abbildung 4.6: Temperaturabhängiger relativer Reaktionsfluss für den Verbrauch von Iodwasserstoff bei $p = 1$ bar; Dreiecke: $R_{4,4}$; Kreise: $R_{4,14}$.

Abbildung 4.6 zeigt den relativen Reaktionsfluss in Bezug auf den Verbrauch von HI. Es ist zu erkennen, dass HI bei Temperaturen unter 1200 K zu 100% über den Abstraktionskanal $R_{4,4}$ verbraucht wird. Da dieser Kanal von Varga et al.⁷⁹ berücksichtigt wurde, kann ein zusätzlicher Einfluss durch Folgereaktionen des Iodwasserstoffs auf die Wasserstoffkonzentration in diesem Temperaturbereich ausgeschlossen werden.

4.3.2 Temperaturbereich 1200 - 2300 K

In diesem Temperaturbereich zerfällt Iodethan instantan unter Freisetzung von Wasserstoffatomen. Die Wasserstoffausbeute beträgt hierbei ungefähr 90%. Im Folgenden soll überprüft werden, ob der neue Mechanismus diese Beobachtung im gesamten Temperaturbereich voraussagt oder ob gegebenenfalls Reaktionen der Produkte eine Rolle in der Folgekinetik spielen.

Betrachtet man die Reaktionsflussanalyse der Wasserstoffatome (Abbildung 4.5), erkennt man, dass ab 1200 K der Zerfall des C_2H_3 -Radikals $R_{4,10}$ einen signifikanten Einfluss auf die Bildung von Wasserstoffatomen hat. Gleichzeitig steigt aber auch der prozentuale Verbrauch von Wasserstoffatomen durch die Abstraktion an Ethenmolekülen ($R_{4,8}$) an. Der Grund für diesen parallelen Effekt lässt sich in der Reaktionsflussanalyse für den Verbrauch

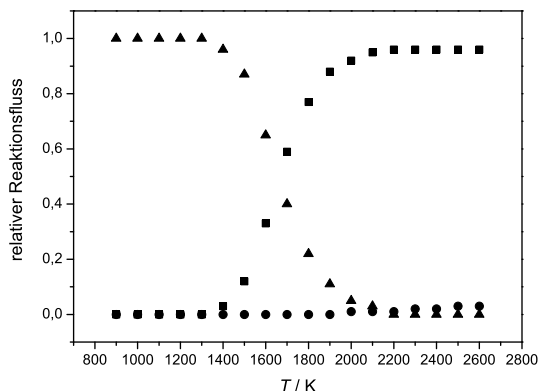
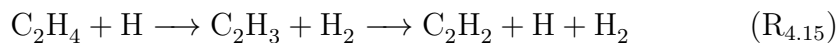


Abbildung 4.7: Temperaturabhängiger relativer Reaktionsfluss für den Verbrauch von Ethen bei $p = 1$ bar; Dreiecke: $R_{4.8}$; Quadrate: $R_{4.6}$; Kreise: $R_{4.7}$.

von Ethen (Abbildung 4.7) erkennen. Dort sieht man, dass bis zu einer Temperatur von 1400 K Ethen ausschließlich über den Abstraktionskanal $R_{4.8}$ reagiert. Die einzige andere Quelle für C_2H_3 -Radikale ist der unimolekulare Zerfall von Ethen. Solange dieser nicht stattfindet, bildet sich exakt ein Wasserstoffatom aus dem Zerfall von C_2H_3 für jedes Wasserstoffatom, das bei der Abstraktion verbraucht wird. Die Ausbeute der Reaktionssequenz



im Bezug auf Wasserstoffatome beträgt demnach null. Erst bei Temperaturen oberhalb 1400 K sinkt der Anteil der Abstraktion am Ethenverbrauch (vgl. Abbildung 4.7). Gleichzeitig steigt der Anteil des 1,1-Eliminierungskanals $R_{4.6}$ an. Die Produkte dieses Kanals sind molekularer Wasserstoff und Ethin. Da beide Produkte in dem hier diskutierten Temperaturbereich thermisch stabil sind, hat dieser Wechsel des Verzweungsverhältnisses keinen Einfluss auf die Konzentration von Wasserstoffatomen. Ab 1700 K dominiert der Eliminierungskanal den Verbrauch von Ethen. Daher sinkt ab dieser Temperatur die Bedeutung der Abstraktionssequenz bei Wasserstoffbildung und -verbrauch. Der Konkurrenzkanal zur Eliminierung ist die direkte Abspaltung eines Wasserstoffatoms von Ethen ($R_{4.7}$). Dieser Kanal trägt allerdings erst ab Temperaturen über 2000 K zur Wasserstoffatomkonzentration bei, weil der Eliminierungskanal mit einem Verzweungsverhältnis von 97% der dominierende Kanal ist.

Iodwasserstoff reagiert bis 1900 K ausschließlich über den Abstraktionskanal ($R_{4.4}$). Oberhalb dieser Temperatur gewinnt der thermische Zerfall ($R_{4.14}$) an Bedeutung. In dem in diesem Kapitel betrachteten Temperaturbereich bleibt

die Abstraktion dominant. Trotzdem sieht man in der Reaktionsflussanalyse zur Bildung von Wasserstoffatomen einen leichten Einfluss durch diese Reaktion. Dieser Wechsel von einem H verbrauchenden zu einem H bildenden Kanal sollte zu einem Anstieg der Wasserstoffkonzentration führen.

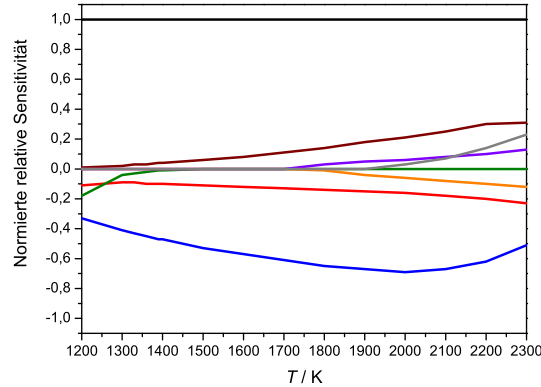


Abbildung 4.8: Normierte relative temperaturabhängige Sensitivitätsanalyse für die Konzentration von Wasserstoffatomen bei $p = 1,5$ bar. Schwarze Linie: $R_{4.1}$; blaue Linie: $R_{4.3}$; rote Linie: $R_{4.4}$; grüne Linie: $R_{4.5}$; braune Linie: $R_{4.2}$; violette Linie: $R_{4.7}$; graue Linie: $R_{4.14}$; orange Linie: $R_{4.6}$.

Die Sensitivitätsanalyse für diesen Temperaturbereich ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Wasserstoffbildung bleibt $R_{4.1}$. Allerdings steigt die Sensitivität von $R_{4.2}$ an. Der Grund hierfür liegt in der mit steigender Temperatur kleiner werdenden Differenz der Geschwindigkeitskonstanten von $R_{4.1}$ und $R_{4.2}$. Die Abstraktion am Iodethan ($R_{4.5}$) spielt ab 1400 K keine Rolle mehr (vgl. hierzu auch Abbildung 4.5(b)). Wichtigster Konkurrenzkanal zur Wasserstoffbildung bleibt über den gesamten Temperaturbereich die direkte Abspaltung von Iodwasserstoff ($R_{4.3}$). Der Betrag der Sensitivität dieses Kanals steigt bis ca. 1900 K an und fällt bei höheren Temperaturen ab. Der Grund für den Abfall lässt sich an der gleichzeitig ansteigenden Sensitivität des Zerfalls von Iodwasserstoff ($R_{4.14}$) erkennen. Bei Temperaturen über 1700 K gewinnt die direkte Wasserstoffatomabspaltung des Ethen ($R_{4.7}$) an Bedeutung. Gleichzeitig steigt der Betrag der negativen Sensitivität für die Abspaltung von molekularem Wasserstoff aus Ethen ($R_{4.6}$) an.

4 THERMISCHER ZERFALL VON IODETHAN IN EINEM GROSSEN TEMPERATURBEREICH

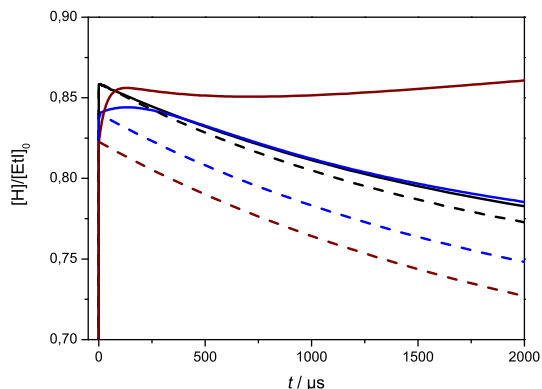


Abbildung 4.9: Simulierte normierte Konzentrations-Zeit-Profile bei verschiedenen Temperaturen und $p = 1,5$ bar; durchgezogene Linien: erweiterter Mechanismus; gestrichelte Linien: Mechanismus nach Varga et al.⁷⁹ bei 1800 K (schwarz), 2000 K (blau) und 2200 K (braun).

Die Sensitivitätsanalyse zeigt für diesen Temperaturbereich deutliche Veränderungen im Mechanismus. Während im vorherigen Temperaturbereich die erste Produktgeneration thermisch stabil war, fangen diese Stoffe bei Temperaturen zwischen 1700 und 2000 K an zu zerfallen. Aus diesem Grund kann man die Pyrolyse von Ethen und Iodwasserstoff in diesem Temperaturbereich nicht länger vernachlässigen. In Abbildung 4.9 ist der Vergleich von simulierten Konzentrations-Zeit-Profilen des neuen mit dem früheren Mechanismus bei verschiedenen Temperaturen und einem Druck von 1,5 bar dargestellt. Zur übersichtlichen Gestaltung wird nur der Konzentrationsbereich gezeigt, in dem sich die Folgekinetik abspielt. Es zeigt sich deutlich, dass sich die vorhergesagten H-Konzentrationen des früheren Mechanismus deutlich von denen des neuen unterscheiden. Im früheren Mechanismus nimmt die relative Konzentration mit steigender Temperatur kontinuierlich ab. Dies widerspricht der Beobachtung aus Kapitel 4.3, dass die Konzentrationen bis 2300 K annähernd konstant bleiben. Der Grund für diese Abweichung liegt in der Nichtberücksichtigung des Zerfalls von Iodwasserstoff sowie der direkten Abspaltung von Wasserstoffatomen von Ethen und dem daraus folgenden C_2H_3 -Zerfall im früheren Mechanismus, da diese Reaktionen im von Varga et al. untersuchten Temperaturbereich keine Rolle spielen.⁷⁹ Die Abnahme der relativen Konzentration ist begründet durch eine leichte Verschiebung des Verzweungsverhältnisses zwischen $R_{4.1}$ und $R_{4.3}$. Bei 1400 K hat die Abspaltung von Iodwasserstoff einen Anteil von 9% am Zerfall von Iodethan. Bei 2200 K ist dieser auf 18% angewachsen. Diese Verschiebung wird im neuen Mechanismus durch den Zerfall von Iodwasserstoff und Ethen ausgeglichen. Diese drei neu hinzugefügten Wasserstoff-Quellen tragen bei 2200 K mit einem Anteil von 9% signifikant zu der Bildung von Wasserstoffatomen bei.

Im neue Mechanismus fällt die relative Konzentration bis 2000 K in gleicher Geschwindigkeit auf denselben Wert ab. Oberhalb dieser Temperatur steigt die Konzentration zu späteren Zeiten leicht an, bleibt allerdings bis 2200 K ungefähr auf dem Wert nach dem instantanen Anstieg der Konzentration zu Beginn der Reaktion.

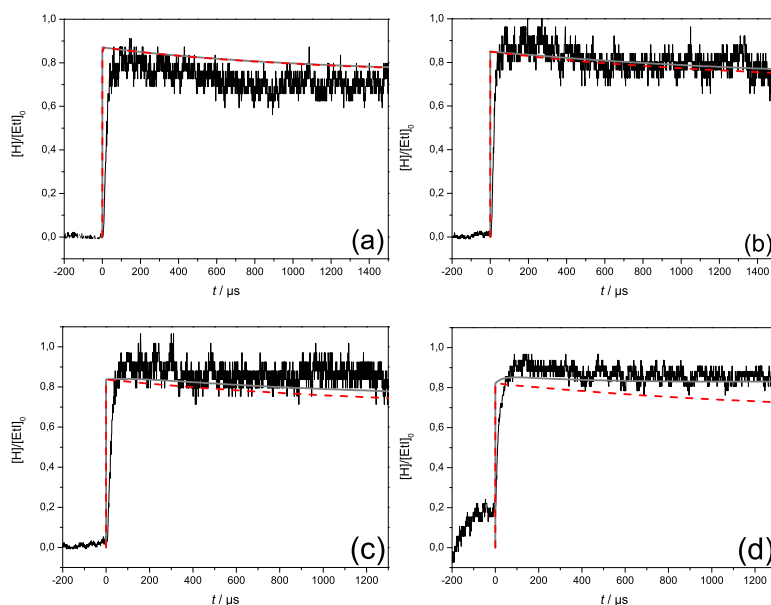
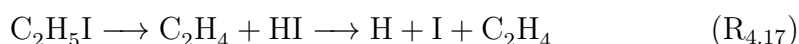
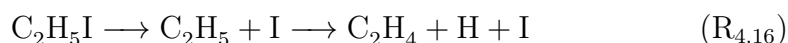


Abbildung 4.10: Normierte Konzentrations-Zeit-Profile bei (a) $T = 1685$ K, $p = 1,6$ bar; (b) $T = 1895$ K, $p = 1,4$ bar; (c) $T = 2030$ K, $p = 1,4$ bar; (d) $T = 2214$ K, $p = 1,4$ bar; schwarze Linie: Messung; graue Linie: erweiterter Mechanismus; rote gestrichelte Linie: Mechanismus nach Varga et al.⁷⁹.

Vergleicht man die simulierten Profile mit den gemessenen, erkennt man, dass der neue Mechanismus die Messungen gut beschreibt. In Abbildung 4.10 ist dieser Vergleich für vier Temperaturen dargestellt. Während bei 1685 K beide Mechanismen noch denselben Konzentrationsverlauf zeigen, unterscheidet sich der Verlauf bei 1895 K schon leicht. Je größer die Temperatur wird, umso größer wird dieser Unterschied. Beachtet man das Signal-Rausch-Verhältnis des Experiments, lässt sich im Übergangsbereich nicht eindeutig ermitteln, welcher der Mechanismen die Messwerte besser beschreibt. Bei Abbildung 4.10(d) zeigt sich allerdings eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem neuen Mechanismus als mit dem früheren.⁷⁹ Des Weiteren erkennt man in Abbildung 4.10(d) deutlich, dass bei höheren Temperaturen die Temperatur hinter der einfallenden Stoßwelle ausreicht, um Iodethan zu zersetzen. Dieser Effekt wird in Kapitel 4.3.4 diskutiert.

4.3.3 Temperaturbereich 2300 - 2600 K

In diesem Temperaturbereich steigt die Wasserstoffkonzentration im Verlauf der beobachteten Reaktionszeit stetig an (vgl. Abbildung 4.2). Der Molenbruch der Wasserstoffatome im Bezug auf die Anfangskonzentration von Iodethan steigt nach 1 ms auf Werte bis zu 1,4 an. Dies deutet darauf hin, dass bei hohen Temperaturen die Folgekinetik durch andere Kanäle dominiert wird als dem Zerfall von Iodwasserstoff und Ethen. Die aus den Folgereaktionen $R_{4.16}$ und $R_{4.17}$ gebildete Wasserstoffkonzentration kann nicht größer sein als die Anfangskonzentration von Iodethan.



Des Weiteren hat die direkte Abspaltung von Wasserstoffatomen so einen geringen Anteil am Zerfall des Ethens (3%), dass ein derartig starker Effekt auch hierüber nicht erklärbar ist. Daher sollte der hier beobachtete Anstieg der Wasserstoffkonzentration auf den Zerfall von Ethin und/oder molekularem Wasserstoff zurückzuführen sein.

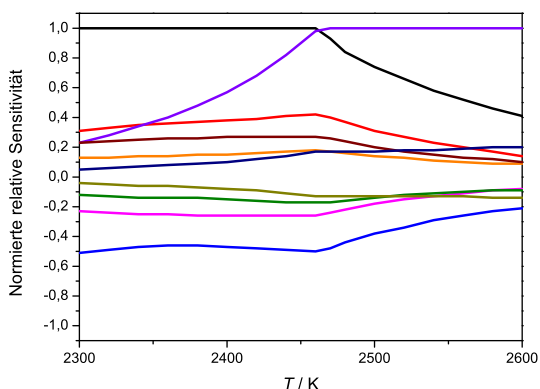


Abbildung 4.11: Normierte relative temperaturabhängige Sensitivitätsanalyse bei $p = 1,5$ bar. Schwarze Linie: $R_{4.1}$; blaue Linie: $R_{4.3}$; rote Linie: $R_{4.2}$; grüne Linie: $R_{4.6}$; braune Linie: $R_{4.14}$; violette Linie: $R_{4.11}$; dunkelblaue Linie: $-R_{4.12}$; orange Linie: $R_{4.7}$; dunkelgelbe Linie: $R_{4.12}$; magenta Linie: $R_{4.4}$.

Diese Annahme bestätigt sich in der Reaktionsflussanalyse über die Bildung von Wasserstoffatomen (Abbildung 4.5(a)). Im hier beschriebenen Temperaturbereich sinkt der Anteil des C_2H_5 -Zerfalls von der Bildung an Was-

serstoffatomen bis auf 53% ab. Gleichzeitig steigt der Anteil verschiedener Folgereaktionen stark an. Neben dem Zerfall von Iodwasserstoff, Ethen und C_2H_3 -Radikalen gewinnen der Zerfall von Ethin sowie die Reaktion von C_2H -Radikalen mit molekularem Wasserstoff (Rückreaktion von $R_{4.12}$) an Bedeutung. Der thermische Zerfall von molekularem Wasserstoff spielt keine Rolle. Der Anteil an der Bildung von Wasserstoffatomen beträgt bei 2600 K 1%.

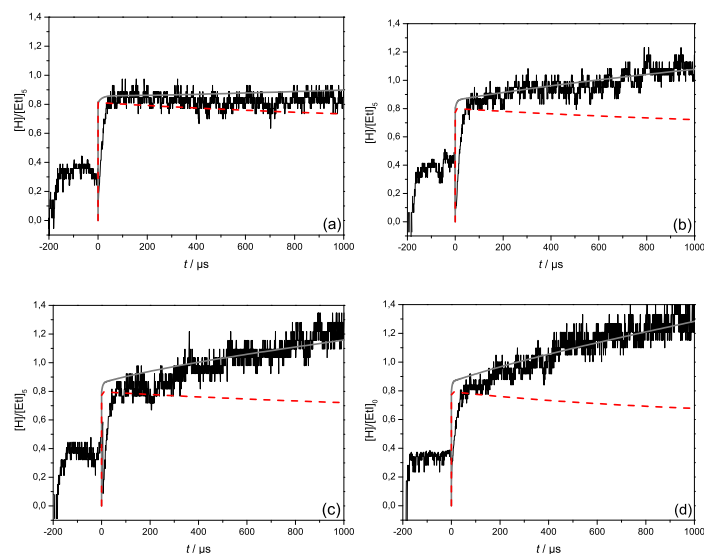


Abbildung 4.12: Normierte Konzentrations-Zeit-Profile bei (a) $T = 2323$ K, $p = 1,3$ bar; (b) $T = 2470$ K, $p = 1,3$ bar; (c) $T = 2519$ K, $p = 1,3$ bar; (d) $T = 2583$ K, $p = 1,2$ bar; schwarze Linie: Messung; graue Linie: eigener Mechanismus; rote gestrichelte Linie: Mechanismus nach Varga et al.⁷⁹.

Abbildung 4.11 zeigt die normierte temperaturabhängige relative Sensitivitätsanalyse in Bezug auf Wasserstoffatome. In diesem Temperaturbereich wird der Mechanismus sehr komplex. Bei ca. 2450 K wechselt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vom unimolekularen Zerfall von Iodethan zu dem von Ethin. Die Ursache hierfür liegt in der sehr schnellen Reaktionsgeschwindigkeit von $R_{4.1}$ und dem gleichzeitigen Einsetzen eines signifikanten Zerfalls von Ethin. Diese Tatsache bekräftigt die Annahme, dass der Anstieg der Wasserstoffkonzentration auf den Zerfall von Ethin zurückzuführen ist. Des Weiteren steigt die Sensitivität der Rückreaktion der Abstraktion am Ethin an ($-R_{4.12}$), wodurch zum einen direkt ein Wasserstoffatom gebildet wird und zum anderen das dabei entstehende Ethinmolekül ebenfalls unter Freisetzung eines Wasserstoffatoms zerfällt. Parallel zum Abfall der Sensitivität von $R_{4.1}$ fallen auch die Sensitivitäten der anderen Reaktionen aus dem alten Mechanismus von Varga et al.⁷⁹ sowie die der Zerfallsreaktionen des Ethen.

Vergleicht man die gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile mit der Simulation, stellt man fest, dass die Messungen gut beschrieben werden (vgl. Abbildung 4.12). Man sieht deutlich den Wechsel im Mechanismus von der Dominanz des Zerfalls von Iodethan zu dem von Ethin. Unterhalb 2450 K (Abbildung 4.12(a)) bleibt die Wasserstoffkonzentration nach dem anfänglichen Anstieg konstant bei einer relativen Wasserstoffkonzentration von 0,9. Des Weiteren ist die Abweichung zum früheren Mechanismus von Varga et al.⁷⁹ in diesem Temperaturbereich noch gering. Oberhalb dieser Temperatur steigt die Wasserstoffkonzentration über die gesamte Reaktionszeit weiter an. Bei diesen Temperaturen weichen die Messungen stark von dem alten Mechanismus ab. Der neue Mechanismus hingegen gibt die Messungen gut wieder. Erneut fällt auf, dass bereits hinter der einfallenden Stoßwelle signifikante Mengen Iodethan zerfallen. Darauf wird im nächsten Kapitel eingegangen.

4.3.4 Einfluss der einfallenden Stoßwelle auf die Wasserstoffkonzentration hinter der reflektierten Stoßwelle

Im Folgenden soll der Einfluss des Zerfalls von Iodethan hinter der einfallenden Stoßwelle auf die Wasserstoffkonzentration hinter der reflektierten Stoßwelle untersucht werden. Dieser Effekt ist zu beachten, da normalerweise die Simulation von Konzentrations-Zeit-Profilen bei der Anfangskonzentration der Edukte startet. Zerfällt das Iodethan allerdings bereits hinter der einfallenden Stoßwelle, liegen bereits bei Eintreffen der reflektierten Stoßwelle nennenswerte Konzentrationen der Produkte vor, was zu einer Verschiebung der Folgekinetik zu früheren Zeiten führen kann. Es muss daher geprüft werden, ob diese Veränderung der Startbedingungen zu einer signifikanten Abweichung in der Wasserstoffkonzentration führt.

Bei der Simulation der einfallenden Stoßwelle muss man einige wichtige Punkte berücksichtigen. Zum Beispiel wurden die Arrheniusparameter für Reaktion $R_{4,1}$ von Bentz et al. bei einem Druck von 1,3 bis 4,4 bar bestimmt und von Varga et al. ebenfalls mittels dieser Messwerte optimiert.^{77,79} Hinter der einfallenden Stoßwelle ist der Druck allerdings lediglich bei ca. 300 mbar. Nach Yang et al. ist die Reaktion bei einem Druck von 160 mbar noch im Fall-off-Bereich.⁷⁸ Daher ist darauf zu achten, dass die Geschwindigkeitskonstante für die niedrigen Drücke sinnvoll angepasst wird. Aufgrund des kleinen Temperaturbereichs war es wichtig, dass die Geschwindigkeitskonstante für alle Temperaturen mit dem gleichen Faktor angepasst wurde. Über den Vergleich mit den Fall-off-Geschwindigkeitskonstanten von Yang et al. und der Hochdruckgeschwindigkeitskonstante von Varga et al. wurde

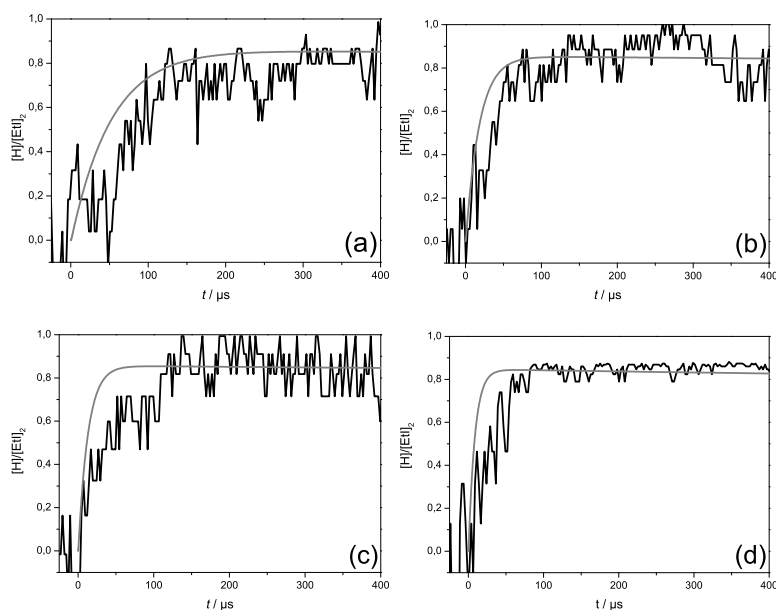


Abbildung 4.13: Normierte Konzentrations-Zeit-Profile hinter der einfallenden Stoßwelle bei $p = 0,3$ bar und (a) $T = 1161$ K; (b) $T = 1222$ K; (c) $T = 1243$ K; (d) $T = 1269$ K; schwarze Linie: Messung; graue Linie: eigener Mechanismus.

dieser Faktor auf 0,5 festgelegt. Des Weiteren ist bei der Simulation der Profile hinter der einfallenden Stoßwelle zu beachten, dass sich das Gas durch die Stoßwelle nicht in Ruhe befindet. Daher muss die Zeitkompression (vgl. Kapitel 2.1) berücksichtigt werden.

In Abbildung 4.13 sind vier Konzentrations-Zeit-Profile hinter der einfallenden Stoßwelle abgebildet. Die Zeitkompression ist hier in die Zeitskala der Messung eingerechnet. Wie man sieht, beschreibt der Mechanismus mit der für kleine Drücke angepassten Geschwindigkeitskonstante für $R_{4,1}$ den Verlauf der Messungen sehr gut. Aufgrund der geringen Konzentration von Iodethan hinter der einfallenden Stoßwelle ist nur bei sehr hohen Temperaturen eine Wasserstoffkonzentration hinter der einfallenden Stoßwelle messbar. Diese Messungen sollen genutzt werden, um eine allgemeingültige Aussage über den Einfluss der einfallenden Stoßwelle auf die Konzentrationen hinter der reflektierten zu treffen. Zu diesem Zweck werden aus den Simulationen der einfallenden Stoßwelle zum Zeitpunkt des Eintreffens der reflektierten die Konzentrationen aller Spezies abgelesen und als Startkonzentrationen für die Simulation der Profile hinter der reflektierten Stoßwelle verwendet. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Zeitkompression wurde in diesem Fall zur besseren Übersichtlichkeit in die Zeitskala der Simulation ein-

4 THERMISCHER ZERFALL VON IODETHAN IN EINEM GROSSEN TEMPERATURBEREICH

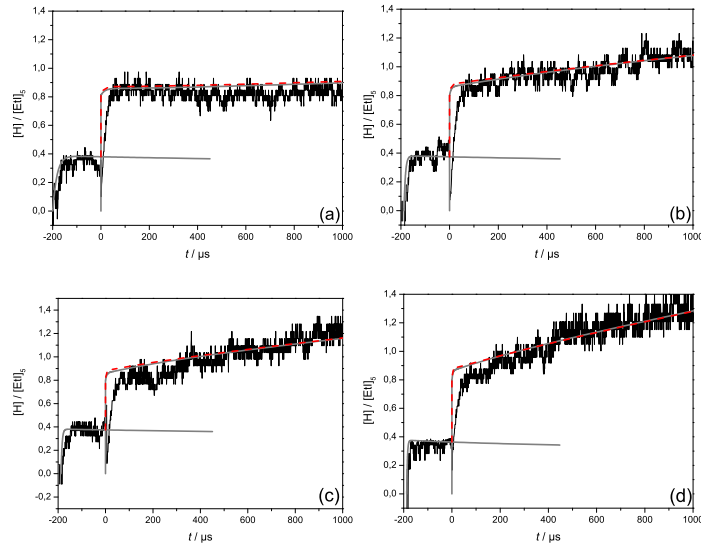


Abbildung 4.14: Auf $[\text{EtI}]_0$ normierte Konzentrations-Zeit-Profile bei (a) $T_2 = 1161 \text{ K}$, $p_2 = 0,3 \text{ bar}$, $T_5 = 2323 \text{ K}$, $p_5 = 1,3 \text{ bar}$; (b) $T_2 = 1222 \text{ K}$, $p_2 = 0,3 \text{ bar}$, $T_5 = 2470 \text{ K}$, $p_5 = 1,3 \text{ bar}$; (c) $T_2 = 1243 \text{ K}$, $p_2 = 0,3 \text{ bar}$, $T_5 = 2519 \text{ K}$, $p_5 = 1,3 \text{ bar}$; (d) $T_2 = 1269 \text{ K}$, $p_2 = 0,3 \text{ bar}$, $T_5 = 2583 \text{ K}$, $p_5 = 1,2 \text{ bar}$; schwarze Linie: Messung; graue Linie: erweiterter Mechanismus, ausgehend von der Anfangskonzentration von Iodethan hinter der reflektierten Stoßwelle ohne vorherige Reaktion; rote gestrichelte Linie: erweiterter Mechanismus, ausgehend von den Konzentrationen hinter der einfallenden Stoßwelle bei Eintreffen der reflektierten Stoßwelle.

gerechnet. Vergleicht man die Simulationen der reflektierten Stoßwelle unter Vernachlässigung der einfallenden Stoßwelle mit der unter Berücksichtigung der einfallenden Stoßwelle, erkennt man, dass diese keinen signifikanten Einfluss auf die Wasserstoffkonzentration hinter der reflektierten Stoßwelle hat.

4.4 Zusammenfassung

Tabelle 4.4: Erweiterter Mechanismus zur Pyrolyse von Iodethan

Nr.	Reaktion	B	n	E'_A/R	Ref
R _{4.1}	$C_2H_5I \rightarrow C_2H_5 + I$	$4,5 \times 10^{13}$	0,00	24422	[79]
R _{4.2}	$C_2H_5 + M \rightarrow C_2H_4 + H + M$	$1,7 \times 10^{-6}$	0,00	16 800	[79]
R _{4.5}	$C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + HI$	$3,3 \times 10^{13}$	0,00	27110	[79]
R _{4.4}	$H + HI \rightarrow H_2 + I$	$1,1 \times 10^{-10}$	0,00	492	[79]
R _{4.5}	$C_2H_5I + H \rightarrow C_2H_5 + HI$	$1,7 \times 10^{-9}$	0,00	2594	[79]
R _{4.6}	$C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_2 + H_2 + M$	$3,4 \times 10^{-7}$	0,00	39391	[81]
R _{4.7}	$C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_3 + H + M$	$4,3 \times 10^{-7}$	0,00	48593	[81]
R _{4.8}	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$	$3,9 \times 10^{-22}$	3,62	5670	[81]
R _{4.10}	$C_2H_3 + M \rightarrow C_2H_2 + H + M$	$4,2 \times 10^3$	-3,40	18020	[81]
R _{4.11}	$C_2H_2 + M \rightarrow C_2H + H + M$	$6,0 \times 10^{-6}$	0,00	53596	[54]
R _{4.12}	$C_2H_2 + H \rightleftharpoons C_2H + H_2$	$1,7 \times 10^{-14}$	1,64	15251	[81]
R _{4.13}	$H_2 + M \rightarrow 2 H + M$	$3,7 \times 10^{-10}$	0,00	48352	[81]
R _{4.14}	$HI + M \rightarrow H + I + M$	$8,3 \times 10^{-9}$	0,00	41003	[75]

Einheiten: s^{-1} , cm^3 , K

Parametrisierung: $k = BT^n \exp(E'_A/RT)$

In Tabelle 4.4 ist der in dieser Arbeit erstellte Mechanismus zusammengefasst. Zu dem Mechanismus von Varga et al.⁷⁹ wurden zusätzlich Zerfalls- und Abstraktionsreaktionen der in der ersten und zweiten Generation gebildeten Produkte berücksichtigt. Dieser Mechanismus wurde für einen Temperaturbereich zwischen 900 und 2600 K für einen Druck von ca. 1,5 bar aufgestellt und verifiziert. Bei niedrigeren Temperaturen zerfällt Iodethan nicht nennenswert. Bei 2600 K ist die Kinetik der Wasserstoffbildung stark von Folgereaktionen beeinflusst. Die Wasserstoffkonzentration steigt nach dem instantanen Anstieg stetig weiter an. Des Weiteren ist bei hohen Temperaturen hinter der reflektierten Stoßwelle auch die Temperatur hinter der einfallenden Stoßwelle ausreichend hoch, um Iodethan instantan zu zersetzen. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen, dass dieser vorzeitige Zerfall von Iodethan bei reinen Mischungen keinen Einfluss auf die Wasserstoffkonzentration hinter der reflektierten Stoßwelle hat. Da Iodethan allerdings als Vorläufer für Reaktionen mit Wasserstoffatomen von Interesse ist, kann ein frühzeitiger Start der Reaktion nicht ausgeschlossen werden. In dem Fall muss die Eignung von Iodethan als Wasserstoffvorläufer bei sehr hohen Temperaturen kritisch betrachtet werden.

Die Annahme von Kumaran et al., dass sich der Zerfall von Iodethan bis zu Temperaturen von 2046 K mit den Reaktionen $R_{4.1}$ - $R_{4.3}$ beschreiben lässt⁷⁶, konnte für den in dieser Arbeit untersuchten Konzentrationsbereich nicht bestätigt werden. Es konnte hingegen gezeigt werden, dass für den Bereich niedriger bis mittlerer Temperaturen (bis 1900 K), wie von Bentz et al.⁷⁷ und Varga et al.⁷⁹ postuliert wurde, die Abstraktionsreaktionen ($R_{4.5}$; $R_{4.4}$) einen Einfluss auf die Wasserstoffkonzentration haben. Bei Temperaturen über 1900 K muss zusätzlich noch die direkte Wasserstoffabspaltung vom Ethen sowie der HI-Zerfall berücksichtigt werden.

Die Annahme von Yang et al., dass sich $R_{4.1}$ bei Drücken von 170 mbar im Fall-off-Bereich befindet⁷⁸, kann mit Hilfe der Ergebnisse dieser Arbeit unterstützt werden. Dasselbe Verhalten wurde auch bei einem Druck von 300 mbar gefunden. Weitere Untersuchungen der Druckabhängigkeit von $R_{4.1}$ waren aufgrund des experimentellen Aufbaus nicht möglich, da niedrigere Drücke als 300 mbar nicht realisierbar sind. Die Druckabhängigkeit sollte Gegenstand zukünftiger Forschung sein.

5 Pyrolysereaktionen von 2,5-Dimethylfuran

5.1 Einleitung

Im Zuge der befürchteten Rohölknappheit gewinnen sogenannte Biokraftstoffe immer mehr an Bedeutung. Unter den Biokraftstoffen zweiter Generation gilt 2,5-Dimethylfuran (25DMF) als wichtiger Kandidat. Die Struktur von 25DMF und die der wichtigsten Produktspezies sind mit den hier verwendeten Abkürzungen in Abbildung 5.1 dargestellt. 25DMF lässt sich einfach, preiswert und in großem Maßstab durch katalytische und enzymatische Zersetzung von Biomasse gewinnen.¹⁰³⁻¹⁰⁶ Ein schematischer Mechanismus hierfür ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

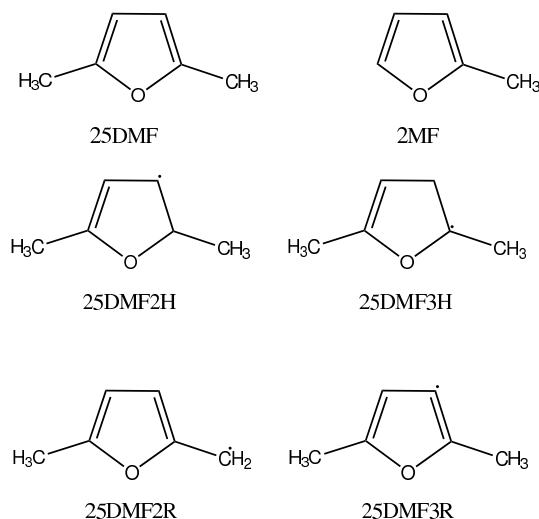


Abbildung 5.1: Strukturen und Benennung von 2,5-Dimethylfuran und weiterer wichtiger Spezies.

Als Biokraftstoff bietet 25DMF viele Vorteile gegenüber dem bisherigen Marktführer Ethanol. So besitzt es eine um 40% höhere Energiedichte, hat einen hohen Siedepunkt von 94°C, ist unlöslich in Wasser und weist eine hohe Oktanzahl auf (RON = 119).⁶

Trotz der großen Bedeutung gab es lange Zeit nur wenige Untersuchungen zu den Verbrennungseigenschaften von 25DMF. Im Jahre 1985 stellten Grela et al. eine Studie zum thermischen Zerfall von 25DMF bei sehr niedrigen Drücken ($p \approx 1 \times 10^{-3}$ mbar) vor, welche für einen Temperaturbereich von

1050 bis 1270 K die Öffnung des Rings durch Spaltung der C-O-Bindung als dominierende Zerfallsreaktion angibt.¹⁰⁷

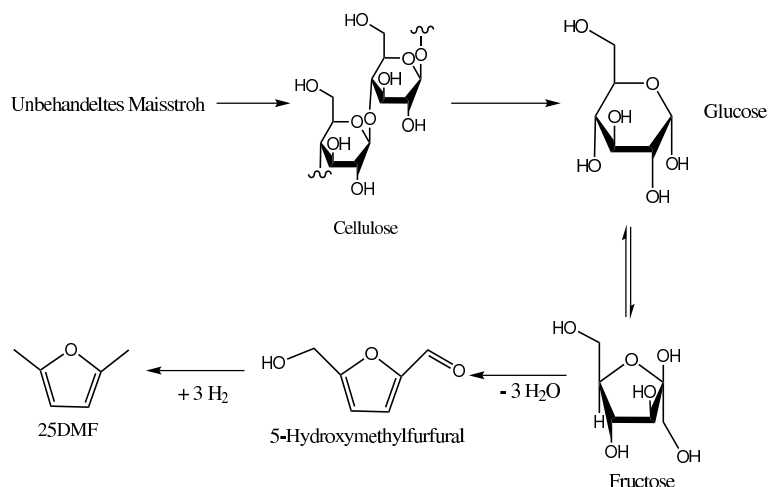


Abbildung 5.2: Reaktionsschema zur Herstellung von 25DMF aus Lignocellulose (nach Binder und Raines¹⁰⁴).

1998 veröffentlichten Lifshitz et al. den ersten globalen Mechanismus.¹⁰⁸ Dieser bestand aus 181 Reaktionen, deren Geschwindigkeitskonstanten für die direkten Zerfallskanäle aus *single-pulse* Stoßwellenuntersuchungen bestimmt wurden. Die Daten zur Folgekinetik wurden abgeschätzt bzw. aus einer älteren Veröffentlichung zum thermischen Zerfall von 2-Methylfuran übernommen.¹⁰⁹ In dieser Studie wurde die Wanderung einer Methylgruppe mit anschließender Abspaltung von CO als dominierender Zerfallskanal angegeben. Aber auch radikalbildenden Reaktionen, wie der Abspaltung eines Wasserstoffatoms an der Methylgruppe (vgl. R_{5.1}) und dem Zerfall zu CH₃CO und C₄H₅, wird eine wichtige Rolle zugeschrieben.

Erst 10 Jahre später, im Rahmen der Suche nach geeigneten Biokraftstoffen, wurde die Forschung an 25DMF wieder aufgenommen. Innerhalb von vier Jahren wurden mehrere theoretische und experimentelle Studien zum thermischen Zerfall von 25DMF sowie den Verbrennungseigenschaften in Motoren und Flammen vorgestellt.^{6,59,60,110–123} Im Folgenden soll der Schwerpunkt auf die Studien über den thermischen Zerfall gelegt werden.

Im Jahr 2012 stellten Djokic et al. eine Studie vor, in der der thermische Zerfall von 25DMF untersucht wurde.¹¹⁰ Die Untersuchungen wurden in einem Durchflussreaktor bei Temperaturen zwischen 873 und 1098 K durch-

geführt. Es wurden drei verschiedene gaschromatographische Methoden eingesetzt, um eine möglichst große Anzahl an Produkten zu detektieren. Die Verweilzeit im Reaktor betrug 300 - 400 ms. Der Umsatz stieg im vorliegenden Temperaturbereich von 1% (bei 873 K) auf 99,7% (bei 1098 K) an. Analog zur Studie von Lifshitz et al.¹⁰⁸ wurde bei vollständiger Pyrolyse CO als ein Hauptprodukt detektiert. Als zweites Hauptprodukt wurde Methan gefunden. Kleinere Anteile an der Produktverteilung nehmen Ethen, Wasserstoff und Benzol ein. Alle anderen Produkte wurden zu weniger als 1% gebildet. Bei kleineren Umsätzen wurden zusätzlich 1,3-Cyclopentadien, 2-Methylfuran und Phenol detektiert. Dies weist darauf hin, dass diese Spezies als Zwischenprodukte gebildet werden.

Detaillierte chemische Modelle zur Pyrolyse und Oxidation von 2,5-Dimethylfuran wurden in den letzten Jahren vor allem von Prof. John M. Simmie und seinen Mitarbeitern (u. a. W. K. Metcalfe und K. Somers) (NUI Galway) und Prof. René Fournet mit B. Sirjean (CNRS, Nancy Universität, ENSIC) entwickelt. Diese Mechanismen sollen im Folgenden vorgestellt und später mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden.

Simmie und Curran stellten im Jahr 2009 eine theoretische Studie über die Bindungsdissoziationsenthalpien in verschiedenen Furanderivaten vor.¹¹¹ Im Bezug auf das 25DMF-Molekül wurde dargestellt, dass die beiden verschiedenen C-H-Bindungen bei 298,15 K eine stark unterschiedliche Bindungsdissoziationsenthalpie (BDE) aufweisen. Während die Bindung am Ring mit einem Wert von $\Delta H > 500$ kJ/mol zu den stärksten Bindungen dieser Art gehört, besitzt die Bindung an der Methylgruppe eine sehr geringe BDE ($\Delta H = 357,8 \pm 5,8$ kJ/mol). Ausgehend von dieser Studie lässt sich $R_{5,1}$ als dominanter Initiierungskanal des thermischen Zerfalls von 25DMF annehmen.



Basierend auf diesen BDE stellten Simmie und Metcalfe 2011 eine theoretische Studie zum unimolekularen Zerfall von 2,5-Dimethylfuran sowie zu uni- und bimolekularen Folgereaktionen vor.¹¹² Als dominante Zerfallskanäle werden hier die Wasserstoffabspaltung von der Methylgruppe ($R_{5,1}$) sowie die Bildung von Carbenen durch eine intramolekulare Wasserstoff- bzw. Methylübertragung diskutiert. Für das bei $R_{5,1}$ entstehende Radikal 25DMF2R werden mehrere Zerfallsreaktionen angegeben. Als eine Möglichkeit wird ei-

ne weitere Wasserstoffabspaltung an der anderen Methylgruppe unter Bildung des 2,5-Dimethylen-2,5-dihydrofuran angegeben. Als andere Reaktionen werden eine Ringöffnung bzw. eine Ringvergrößerung diskutiert. Die Carbene zerfallen laut Simmie und Metcalfe unter Ringöffnung zu kleineren Kohlenwasserstoffen bzw. Ketenen. Als bimolekulare Reaktionen werden vor allem die Wasserstoffabstraktion durch OH-Radikale sowie die Wasserstoffabstraktion bzw. -addition durch Wasserstoffatome beschrieben. Letztere werden später in diesem Kapitel genauer diskutiert. Ausgehend von diesen und den Daten über den unimolekularen Zerfall von Sirjean und Fournet¹¹⁹ stellten Somers et al. im Jahr 2013 einen umfangreichen Pyrolyse- und Oxidationsmechanismus vor.⁵⁹ Dieser enthält 2768 Reaktionen und 545 Spezies. Er wurde anhand fünf verschiedener experimenteller Methoden verifiziert. Neben der Pyrolyse wurde er für Zündverzugszeiten in verdünnten und unverdünnten Mischungen sowie für laminare Flammgeschwindigkeiten optimiert. Außerdem wurde die Produktverteilung mit Hilfe eines Strömungsreaktors verifiziert.

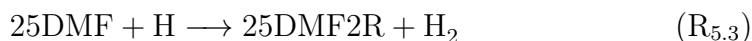
R. Fournet stellte zusammen mit B. Sirjean in den letzten Jahren mehrere Studien zum thermischen Zerfall und der Oxidation von 2,5-Dimethylfuran vor.^{60,117–119} Ausgehend von einer theoretischen Arbeit über die Reaktion von 25DMF mit H-Atomen, welche später in diesem Kapitel genauer erläutert wird, stellten Sirjean und Fournet 2012 mögliche Zerfallskanäle für das Radikal 25DMF2R vor, da dieses als wichtiges Produkt der Abstraktionskanäle gilt.¹¹⁸ Als wichtigster Kanal wurde hierbei die Ringöffnung durch einen C-O-Bindungsbruch, gefolgt von einer Ringvergrößerung zu Cyclohexadienon und H, gefunden. Dieses isomerisiert zu Phenol oder zerfällt zu Cyclopentadien und CO. In einer weiterführenden Studie stellten Sirjean und Fournet theoretische Untersuchungen zum unimolekularen Zerfall von 2,5-Dimethylfuran vor.¹¹⁹ Für typische Verbrennungsbedingungen wurden hier zwei Hauptkanäle gefunden. Als dominanter Kanal wurde mit einem Anteil von 70% eine 3,2-Wasserstoffübertragung gefunden. Das dabei intermediär gebildete Carben lagert zu Hexa-3,4-dien-2-on um. Dieses zerfällt zu CH₃CO und einem C₄H₅-Radikal, welches schnell unter Bildung eines Wasserstoffatoms und Vinylacetylen zerfällt. Als weiterer Zerfallskanal wurde die direkte Wasserstoffabspaltung an der Methylgruppe des 25DMF (R_{5.1}) gefunden. Diese macht laut der Studie von Sirjean und Fournet allerdings nur 30% des unimolekularen Zerfalls aus. Aus den hier beschriebenen Daten und weiterführenden theoretischen und experimentellen Ergebnissen entwickelten Sirjean et al. einen umfassenden Zerfalls- und Oxidationsmechanismus.⁶⁰ Dieser enthält 1458 Reaktionen und 294 Spezies. Hiervon sind 209 Reaktionen speziell eingefügte Reaktionskanäle zur Beschreibung primärer und sekundärer Re-

aktionen des 2,5-Dimethylfuranzerfalls. Die weiteren Reaktionen beschreiben den Zerfall kleinerer Kohlenwasserstoffe (C₁-C₄) sowie Zerfallsmechanismen von Toluol und Benzol. Diese wurden von Sirjean et al. aus verschiedenen Quellen in den Mechanismus übernommen. Der so aufgestellte Mechanismus wurde mit gemessenen Zündverzugszeiten sowie mit den Produktausbeuten von Lifshitz et al.¹⁰⁸ verglichen.

Durch R_{5.1} bildet sich eine hohe Konzentration an Wasserstoffatomen. Daher nimmt die Reaktion



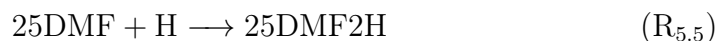
eine wichtige Rolle in der Folgekinetik ein. Ausgehend von der Struktur des 25DMF sind vier verschiedene Kanäle für diese Reaktion möglich. Neben den Abstraktionskanälen



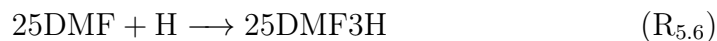
und



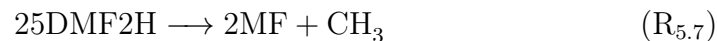
sind auch die Additionsreaktionen



und



möglich. Analog zur Reaktion von Toluol mit Wasserstoffatomen (vgl. Ref. [124]) ist in Folge von R_{5.5} eine Abspaltung der Methylgruppe unter Bildung von 2-Methylfuran (2MF) möglich.



Diese Reaktionssequenz wird im Folgenden als Additions-Eliminierungs-Kanal bezeichnet:

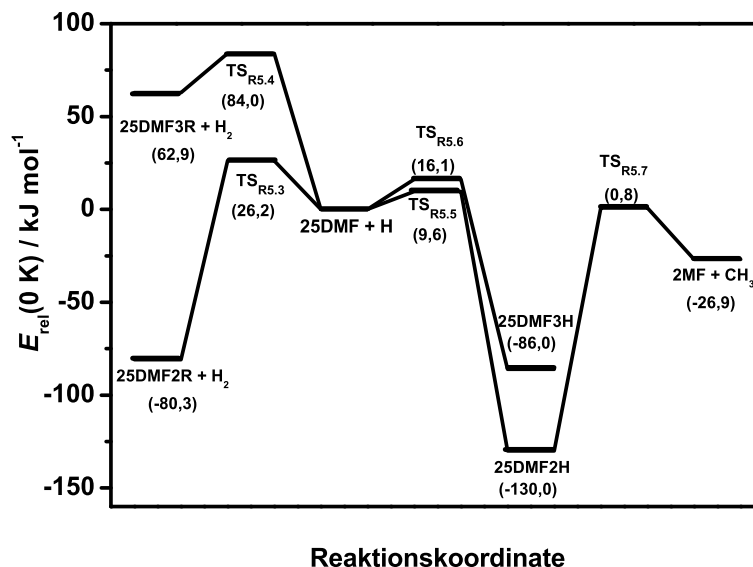


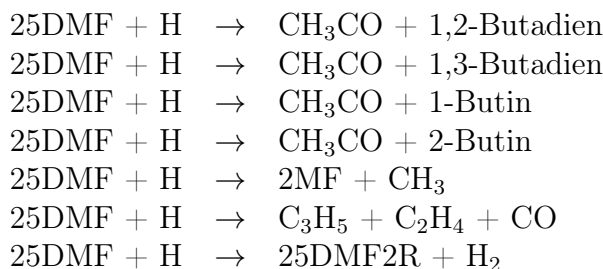
Abbildung 5.3: Potentialdiagramm der verschiedenen Reaktionskanäle von $\text{R}_{5.2}$, normiert auf die Energie der Reaktanten (modifiziert aus Ref. [125]).

In Abbildung 5.3 ist das Potentialdiagramm dieser Reaktionskanäle dargestellt.¹²⁵ Da die Reaktion $\text{R}_{5.4}$ eine viel höhere Reaktionsbarriere besitzt als die restlichen Kanäle, sollte sie für die Bruttogeschwindigkeitskonstante von Reaktion $\text{R}_{5.2}$ vernachlässigbar sein. Die Übergangszustände der Reaktionen $\text{R}_{5.3}$, $\text{R}_{5.5}$ und $\text{R}_{5.6}$ liegen in einem Energieintervall von 20 kJ/mol und sollten daher alle für die Bruttogeschwindigkeitskonstante relevant sein. Die Reaktion $\text{R}_{5.3}$ ist eine direkte Abstraktion. Daher ist sie druckunabhängig. Auch für die Reaktion $\text{R}_{5.6}$ wird die Hochdruckgeschwindigkeitskonstante verwendet. Diese gibt den maximalen Beitrag dieses Kanals an der Bruttogeschwindigkeitskonstante an. Sollte das 25DMF3H-Radikal über eine niedrige Barriere weiter reagieren, befindet sich die Addition des Wasserstoffatoms im Hochdruckbereich. Wenn so ein Kanal nicht existiert, handelt es sich bei $\text{R}_{5.6}$ um eine Kombinationsreaktion. Diese befindet sich unter den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen wahrscheinlich im Fall-off-Bereich. In diesem Fall wäre die Geschwindigkeitskonstante leicht niedriger. Da die Folgekinetik des 25DMF3H im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht wurde, wird lediglich der maximale Beitrag des Kanals zur Brutto-

geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Die Reaktion $R_{5,5}$ hingegen muss auf seine Druckabhängigkeit untersucht werden, da die Übergangszustände der Rückreaktion und der Abspaltung der Methylgruppe ($R_{5,7}$) nah beieinander liegen und somit das Verzweungsverhältnis dieser Reaktionen entscheidend von der durch Stöße mit dem Badgas übertragene Energie abhängig ist. Die druckabhängige thermische Geschwindigkeitskonstante von $R_{5,8}$ lässt sich daher aus dem Produkt der Hochdruckgeschwindigkeitskonstante der Addition eines Wasserstoffatoms in ipso-Position ($R_{5,5}$) und einem Ausbeutefaktor berechnen. Dieser Ausbeutefaktor gibt an, welcher Anteil der gebildeten 25DMF2H-Radikale unter Abspaltung der Methylgruppe zerfällt. Die Bruttogeschwindigkeitskonstante $k_{R_{5,2}}$ wurde daher nach folgender Beziehung berechnet:

$$k_{R_{5,2}}(T, P) = k_{R_{5,3}}(T) + k_{R_{5,6}}^{\infty}(T) + k_{R_{5,5}}^{\infty}(T) \times \frac{k_{R_{5,7}}(T, P)}{k_{-R_{5,5}}(T, P) + k_{R_{5,7}}(T, P)} \quad (5.1)$$

In ihrem Mechanismus teilten Lifshitz et al. diese Reaktion in 7 Kanäle auf.¹⁰⁸



Wie oben erwähnt, wurde $R_{5,2}$ von Simmie und Metcalfe in ihrer theoretischen Studie von 2011 ebenfalls diskutiert.¹¹² Hierbei wurde der Fokus auf die Elementarkinetik der in dieser Arbeit untersuchten Kanäle gelegt. Für diese wurden Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Außerdem wurde analog zu $R_{5,8}$ ein Additions-Eliminierungs-Kanal für 2-Methylfuran postuliert.

Weitere Kanäle wurden 2012 von Sirjean und Fournet vorgeschlagen.¹¹⁷ In dieser theoretischen Arbeit wurde versucht, die möglichen Elementarreaktionen der Reaktion von 25DMF mit H-Atomen mit den von Lifshitz et al. gemessenen Produkten¹⁰⁸ zu verknüpfen und so eine Erklärung für die beobachteten Kanäle zu finden. Des Weiteren wurden für die wichtigsten Kanäle Geschwindigkeitskonstanten sowie eine Bruttogeschwindigkeitskonstante berechnet.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mittels Stoßwellentechnik und Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie temperatur- und druckabhängige Bruttogeschwindigkeitskonstanten für die H-bildenden-,



und H-verbrauchenden Reaktionen ($\text{R}_{5.2}$) zu bestimmen. Die Herkunft der bei $\text{R}_{5.9}$ gemessenen Wasserstoffatome sollte durch Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Mechanismen analysiert sowie die gemessenen Daten mittels statistischer Theorien (RRKM, TST und Mastergleichung) auf Basis quantenchemischer Rechnungen verifiziert und das Verzweigungsverhältnis von $\text{R}_{5.2}$ bestimmt werden.

5.2 Durchführung

Die Geschwindigkeitskonstanten von $R_{5,9}$ und $R_{5,2}$ wurden an einem Edelstahlstoßrohr mittels H-Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie bestimmt (vgl. Kapitel 3.1). Zur Bestimmung von $k_{R_{5,1}}$ wurden 58 Experimente hinter reflektierten Stoßwellen in einem Temperaturbereich von 1270 bis 1520 K bei Drücken von $\sim 1,6$ bar bzw. $\sim 4,8$ bar durchgeführt. Die Konzentration des 2,5-Dimethylfurans im Badgas (Argon) wurde von 3×10^{13} bis $5.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ variiert. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden mittels linearer Anpassung des Anfangsanstiegs der gemessenen Konzentrations-Zeit-Profile gemäß der Beziehung

$$k_{R_{5,1}} = \frac{1}{[25\text{DMF}]_0} \times \frac{d[\text{H}]}{dt} \quad (t \rightarrow 0) \quad (5.2)$$

bestimmt. Bei Variation der Konzentration wurde keine signifikante Abweichung der Geschwindigkeitskonstante bei konstanter Temperatur festgestellt. Dies lässt darauf schließen, dass die Annahme der Unimolekularität zu Beginn des Zerfalls richtig ist. Mit Hilfe der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten wurde mittels linearer Anpassung der Arrheniusgleichung

$$\ln(k) = \ln(A) + \frac{E_A}{R} \times \frac{1}{T} \quad (5.3)$$

die Temperaturabhängigkeit von Reaktion $R_{5,1}$ parametrisiert.

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{R_{5,2}}$ wurden mit Hilfe von Simulationen gemessener Konzentrations-Zeit-Profile bestimmt. Zu diesem Zweck wurden 71 Messungen hinter reflektierten Stoßwellen durchgeführt. Als Wasserstoffvorläufer wurde Iodethan verwendet. Die Simulation der H-Konzentrations-Zeit-Profile erfolgte mit Hilfe des in dieser Arbeit erweiterten Zerfallsmechanismus des Vorläufers (vgl. Kapitel 4).

Für die Messungen wurden Mischungen aus ca. $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ EtI und $1,2 \times 10^{14} - 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 25DMF in Argon verwendet. Das Mischungsverhältnis betrug hierbei 1 : 3 bzw. 1 : 10.

Da $R_{5,2}$ ohne den Einfluss des thermischen Zerfalls untersucht werden sollte, wurde der Temperaturbereich so gewählt, dass keine messbare Konzentration an Wasserstoffatomen durch den unimolekularen Zerfall von 25DMF gebildet wird, jedoch eine ausreichende Menge an Wasserstoffatomen durch den Zerfall des Vorläufermoleküls zur Verfügung steht. Daher wurde in einem Temperaturbereich zwischen 950 und 1250 K gemessen. Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit wurden Messungen bei $p \approx 1.6$ bar und $p \approx 4.8$ bar durchgeführt.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Thermischer Zerfall von 2,5-Dimethylfuran

Typische Konzentrations-Zeit-Profile der Wasserstoffatombildung bei der Pyrolyse von 25DMF sind in Abbildung 5.4 dargestellt. In allen Profilen ist ersichtlich, dass die Wasserstoffkonzentration zunächst ansteigt. Ab einer Zeit von ca. 400 μs flachen die Kurven bei Temperaturen oberhalb 1300 K deutlich ab. Zu späten Reaktionszeiten sinkt die Wasserstoffkonzentration wieder ab. Daher ist anzunehmen, dass zu dieser Zeit die Folgereaktionen gegenüber dem unimolekularen Zerfall dominiert. Des Weiteren ist erkennbar, dass bei steigender Temperatur der relative Anteil der Wasserstoffatome im Bezug auf die Anfangskonzentration des 25DMF ansteigt. Die Geschwindigkeitskonstante von $R_{5.1}$ wurde über den Anfangsanstieg der Konzentrations-Zeit-Profile (rote Linien) bestimmt.

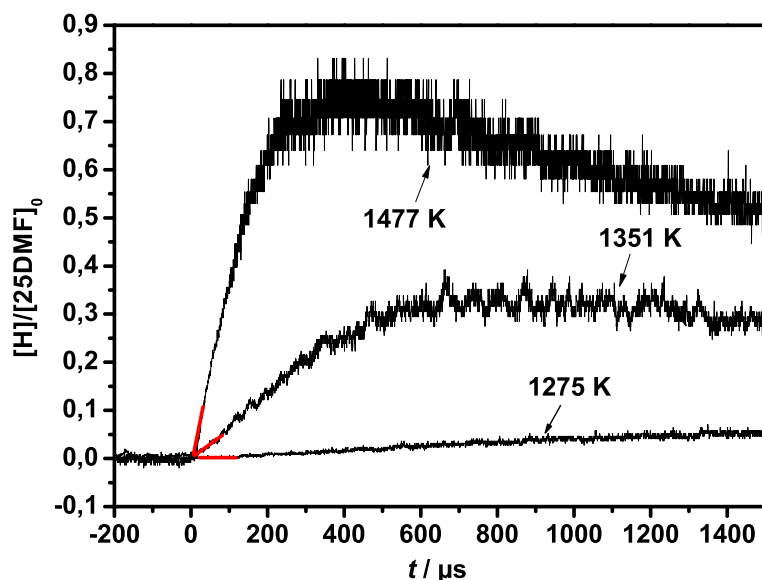


Abbildung 5.4: Normierte H-Konzentrations-Zeit-Profile des thermischen Zerfalls von 2,5-Dimethylfuran bei verschiedenen Temperaturen $p_5 \approx 1,7$ bar (schwarz) mit lineare Anpassungen des Anfangsanstiegs (rot).

Um die Temperaturabhängigkeit zu parametrisieren, wurde eine Arrheniusauftragung gemäß Gleichung 5.3 durchgeführt. Diese ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Es zeigt sich eine ausgeprägte, positive Temperaturabhängigkeit. Des Weiteren sieht man eine schwach positive Druckabhängigkeit. Es wurden folgende Arrheniusgleichungen ermittelt:

$$k(T)_{1,7\text{bar}} = 3,9 \times 10^{16} \text{ s}^{-1} \times \exp\left(\frac{-43180 \text{ K}}{T}\right) \quad (5.4)$$

$$k(T)_{4,8\text{bar}} = 1,4 \times 10^{16} \text{ s}^{-1} \times \exp\left(\frac{-41376 \text{ K}}{T}\right) \quad (5.5)$$

Die für 1,6 bar bestimmte Aktivierungsenergie von 359 kJ/mol stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der von Simmie und Curran bestimmten BDE ($\Delta H = 357,8 \pm 5,9 \text{ kJ/mol}$) überein.¹¹¹ Dieses kann als starker Hinweis gesehen werden, dass es sich bei $R_{5,1}$ tatsächlich um den dominierenden Zerfallskanal handelt.¹²⁶

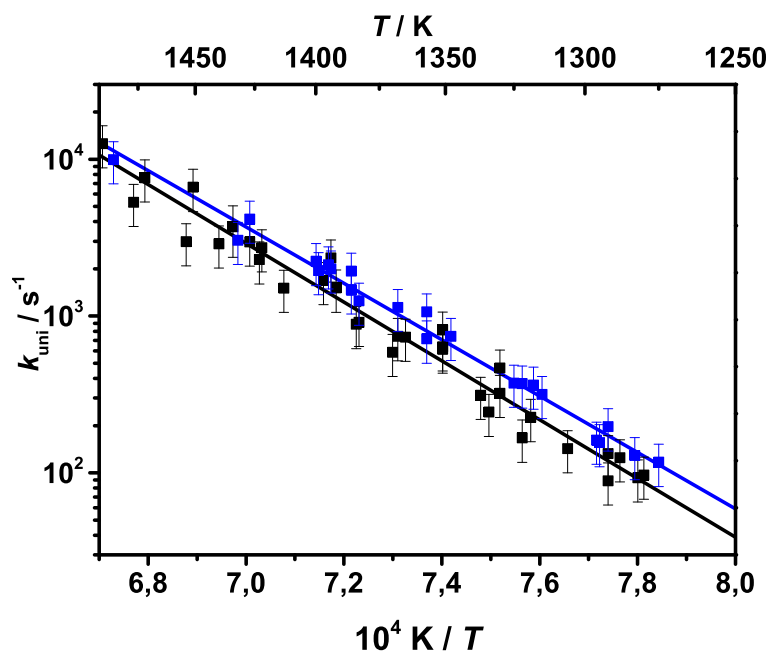


Abbildung 5.5: Arrheniusauftragung der Geschwindigkeitskonstanten von $R_{5,1}$. Quadrate: Experimente bei $p \approx 1,7$ bar (schwarz) und $p \approx 4,8$ bar (blau); Linien: Lineare Anpassung bei ca. 1,6 bar (schwarz) und ca. 4,8 bar (blau)

Wie in Abbildung 5.5 zu erkennen ist, lässt sich die Druckabhängigkeit mit Hilfe der hier verwendeten Detektionsmethode nicht eindeutig auflösen. Daher wurden auf Basis quantenchemischer Daten von Prof. J. Simmie (NUI Galway, Irland)¹²⁷ SACM- und Mastergleichungsrechnungen durchgeführt. Die Geschwindigkeitskonstanten $k(T, p)$ wurden hierbei auf Grundlage von Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten aus der kanonischen Form der SACM

berechnet. Diese wurden mit einem Quotienten aus der druckabhängigen Geschwindigkeitskonstante und der Hochdruckgeschwindigkeitskonstante aus der Mastergleichung gewichtet. Diese Methode wurde gewählt, da bei der kanonischen Variante des SACM eine thermische Verteilung der Rotationsenergie und damit des Gesamtdrehimpulses der Reaktanten berücksichtigt ist. Es ergibt sich:

$$k(T, p) = k_{\text{SACM}}^{\infty}(T) \times \frac{k_{\text{Mastergleichung}}(T, p)}{k_{\text{Mastergleichung}}(T, p \rightarrow \infty)} \quad (5.6)$$

Die Lennard-Jones-Parameter wurden im Fall des 25DMF mit Hilfe der Näherung von Stiel und Thodos¹²⁸ aus den kritischen Daten von Alvarez et al.¹²⁹ berechnet. Die Parameter für Argon wurden aus Ref. [93] entnommen. Die Rechnungen zeigten, dass die BDE von 358 kJ/mol auf 365 kJ/mol angepasst werden musste, um die gemessene Temperaturabhängigkeit adäquat beschreiben zu können. Durch Anpassung der berechneten Geschwindigkeitskonstante an die gemessenen wurde der Wert für ΔE_{SL} (vgl. Kapitel 2.4) auf 250 cm^{-1} abgeschätzt. Sämtliche für die Rechnungen notwendigen Daten sind im Anhang zusammengefasst.

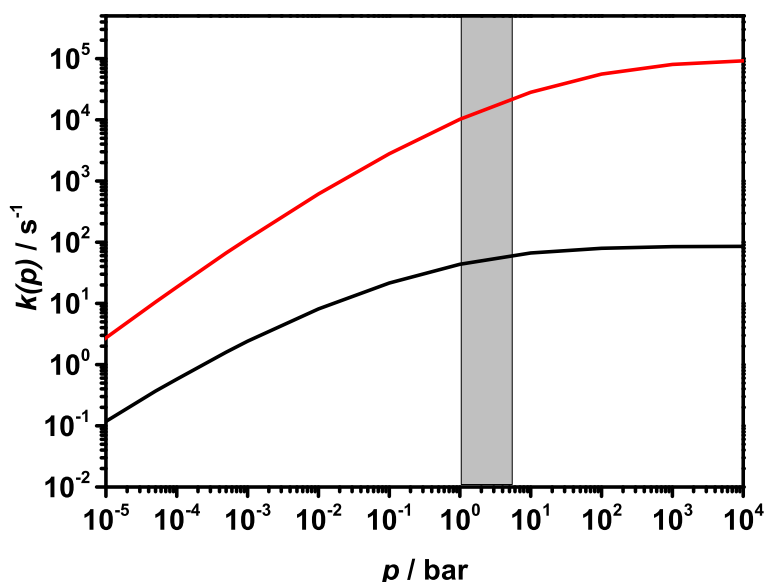


Abbildung 5.6: Berechnete druckabhängige Geschwindigkeitskonstanten für $R_{5,1}$ bei 1250 K (schwarze Linie) und 1550 K (rote Linie); grauer Kasten: untersuchter Druckbereich.

In Abbildung 5.6 ist die druckabhängige Geschwindigkeitskonstante für zwei Temperaturen gezeigt. Diese sind so gewählt, dass sie die obere und die untere Grenze des Temperaturbereichs der Experimente repräsentieren. Der graue Bereich gibt den in dieser Arbeit untersuchten Druckbereich an. Es zeigt sich, dass Reaktion $R_{5,1}$ im gesamten Temperaturbereich im Fall-off-Bereich der Druckabhängigkeit ist.

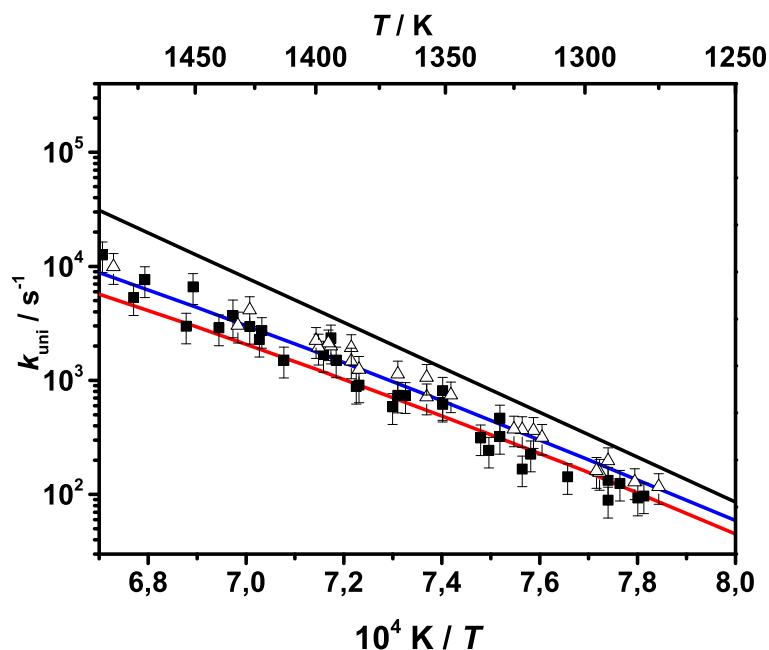


Abbildung 5.7: Arrheniusauftragung der Geschwindigkeitskonstanten von $R_{5,1}$. Quadrate: Experimente bei $p = 1,7$ bar (schwarz) und $p = 4,8$ bar (blau); Linien: Geschwindigkeitskonstanten aus Mastergleichungsrechnungen bei ca. 1,6 bar (schwarz) und ca. 4,8 bar (blau) sowie Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten aus SACM (grau).

In Abbildung 5.7 ist die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante gezeigt. Man erkennt, dass die gemessene Druckabhängigkeit gut mit den Rechnungen übereinstimmt. Auch die Temperaturabhängigkeit ist nach der oben beschriebenen Anpassung der BDE in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Die Hochdruckgeschwindigkeitskonstante konnte auf Grund der SACM-Rechnungen wie folgt parametrisiert werden:

$$k^\infty(T) = 4,6 \times 10^{17} \text{s}^{-1} \times \exp\left(-\frac{45258 \text{ K}}{T}\right) \quad (5.7)$$

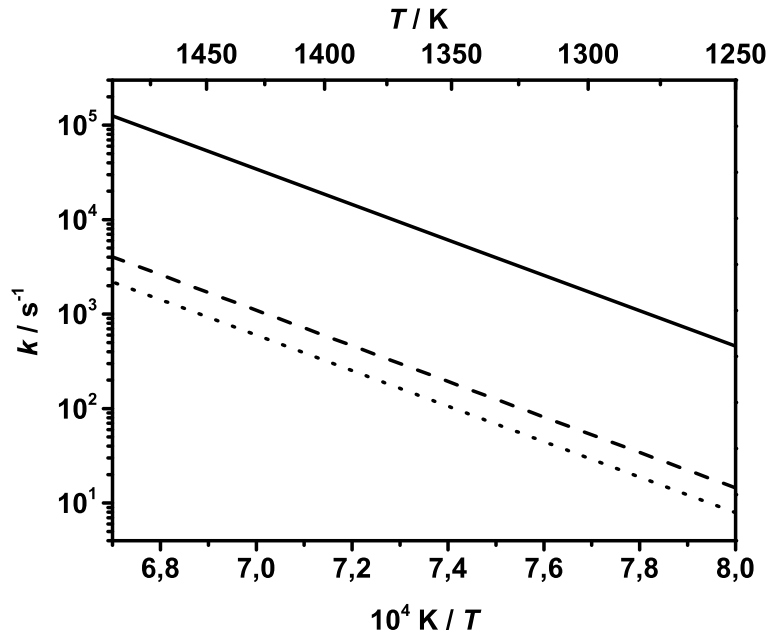


Abbildung 5.8: Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten, berechnet in dieser Arbeit (durchgehende Linie), von Lifshitz et al.¹⁰⁸ (gestrichelte Linie) und von Sirjean und Fournet¹¹⁹ (gepunktete Linie).

Der Vergleich dieser Hochdruckgeschwindigkeitskonstante mit den aus der Literatur bekannten Geschwindigkeitskonstanten von $R_{5,1}$ ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl Lifshitz et al.¹⁰⁸ als auch Sirjean und Fournet¹¹⁹ eine niedrigere Geschwindigkeitskonstante angeben, als die Rechnungen dieser Arbeit ergaben. Diese Diskrepanz ist auf einen hohen präexponentiellen Faktor zurückzuführen. Die Aktivierungsenergien stimmen gut mit denen in dieser Arbeit bestimmten überein. Die Geschwindigkeitskonstanten von Lifshitz et al. und Sirjean und Fournet stimmen untereinander gut überein.

Im Folgenden sollen die Messungen dieser Arbeit mit Mechanismen aus der Literatur verglichen werden. Hierdurch sollen zum einen die Mechanismen verifiziert und zum anderen die Herkunft der gemessenen Wasserstoffatome geklärt werden.

Zunächst soll der Mechanismus von Lifshitz et al. analysiert werden.¹⁰⁸ In Abbildung 5.9 sind Messungen bei drei repräsentativen Temperaturen, verglichen mit dem Modell von Lifshitz et al.¹⁰⁸, dargestellt. Es zeigt sich, dass das Modell die Wasserstoffatomkonzentration relativ gut beschreibt. Beim Vergleich des zeitlichen Verlaufs zeigen sich allerdings Diskrepanzen. Bei frü-

hen Reaktionszeiten steigt die Wasserstoffkonzentration bei Lifshitz et al. zu schnell an. Da die Geschwindigkeitskonstante der unimolekularen Wasserstoffatomabspaltung bei Lifshitz et al. kleiner ist als die in dieser Arbeit gemessene Geschwindigkeitskonstante, muss schon zu frühen Zeiten die Folgekinetik eine Rolle spielen. Zu späteren Zeiten flacht bei niedrigen Temperaturen das simulierte Profil stark ab. Hierdurch wird die Wasserstoffkonzentration zu späten Zeiten unterschätzt. Bei 1477 K fällt die gemessene Wasserstoffkonzentration nach dem anfänglichen Anstieg stark ab. Dieser Effekt kann vom Mechanismus nicht beschrieben werden.

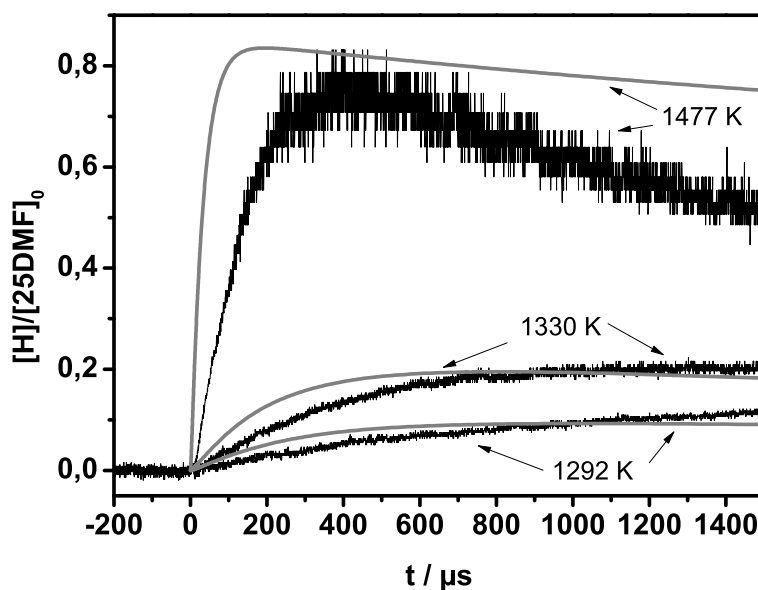


Abbildung 5.9: Normierte Konzentrations-Zeit-Profile bei verschiedenen Temperaturen und $p = 1,6$ bar; schwarze Linien: eigene Messungen; graue Linien: Simulationen nach dem Mechanismus von Lifshitz et al.¹⁰⁸.

Um den Grund für diese Abweichung zu ergründen, wurde eine Reaktionsflussanalyse in Bezug auf Wasserstoffatome durchgeführt. Die Initiierung der Wasserstoffatombildung findet durch die direkte Wasserstoffabspaltung von der Methylgruppe ($R_{5,1}$) statt. Doch bereits nach $1 \mu\text{s}$ ist der Anteil dieser Reaktion an der Wasserstoffatombildung auf unter 50% gesunken. Stattdessen spielt hier die Folgekinetik bereits eine wichtige Rolle. Die wichtigsten Wasserstoffatomquellen (Anteil $> 10\%$) zu dieser Reaktionszeit sind in Abbildung 5.10 zusammengefasst.

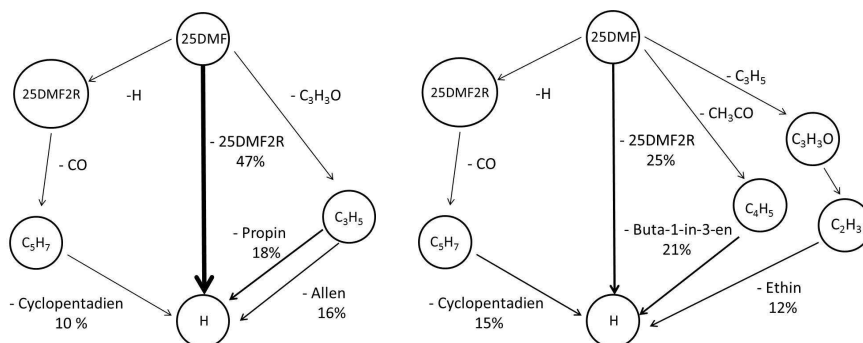


Abbildung 5.10: Reaktionsflussanalyse zur Bildung von H-Atomen nach dem Mechanismus von Lifshitz et al.¹⁰⁸ bei $T = 1250$ K (links) und $T = 1500$ K (rechts) und $p = 1,5$ bar, $[25DMF]/[Ar] \approx 4$ ppm nach einer Reaktionszeit von $t = 1 \mu\text{s}$.

In der Abbildung zeigt sich, dass der Anteil der unimolekularen Wasserstoffatomabsplattung an der Bildung von Wasserstoffatomen bei einer Reaktionszeit von $1 \mu\text{s}$ mit steigender Temperatur sinkt. Bei höheren Temperaturen macht diese nur noch 25% des Reaktionsflusses der Wasserstoffbildung bei den für den Anfangsanstieg relevanten Zeiten aus. Stattdessen bilden sich Wasserstoffatome aus Produkten. Bei niedrigen Temperaturen ist vor allem der Zerfall von C₃H₅-Radikalen zu Propin und Allen (Propadien) von Bedeutung. Eine kleinere, aber dennoch signifikante Rolle spielt der Zerfall des 2,4-Pentadien-1-yl-Radikals (C₅H₇) mit anschließender Ringbildung zu Cyclopentadien + H. Bei diesen Reaktionssequenzen zeigt sich allerdings auch eine der größten Schwächen des Mechanismus von Lifshitz et al. Das C₅H₇-Radikal bildet sich direkt aus 25DMF2R unter CO-Abspaltung. Dies ist wahrscheinlich keine Elementarreaktion. Ebenso verhält es sich mit der Abspaltung von C₃H₃O aus 25DMF unter Bildung des C₃H₅-Radikals. Daher hat eine Analyse der Reaktionswege der Wasserstoffatombildung mit diesem Mechanismus nur begrenzten Aussagewert. Bei höheren Temperaturen verschiebt sich der Anteil der Wasserstoffbildung deutlich in Richtung der Folgekinetik. In diesem Temperaturbereich stammen lediglich noch 25% der Wasserstoffatome aus dem unimolekularen Zerfall. Der Zerfall des 2-Butin-1-yl-Radikals (C₄H₅) trägt mit 21% fast ebenso stark zur Wasserstoffatombildung bei. Außerdem sind der C₅H₇-Zerfall und der Zerfall des Ethenylradikals (C₂H₃) unter Bildung von Ethin von Bedeutung. Der Anteil des C₅H₇-Zerfalls steigt im hier untersuchten Temperaturbereich von 10% auf 15% an. Der Anteil des C₂H₃-Zerfalls verdoppelt sich von 6% (1250K) auf 12%. Der Wasserstoffverbrauch wird vom Additions-Eliminierungs-Kanal dominiert (40%). Da im Rahmen dieser Arbeit in hochverdünnter Mischung gearbeitet wurde und zu dieser Reaktionszeit noch keine hohe Konzentration an Wasserstoffatomen entstanden ist, können diese Reaktionen vernachlässigt werden.

Die Mechanismen von Sirjean et al.⁶⁰ und Somers et al.⁵⁹ basieren beide auf der Anfangskinetik von Sirjean und Fournet¹¹⁹ und unterscheiden sich lediglich in der Folgekinetik. Deshalb sollen diese Mechanismen zusammen diskutiert werden. In Abbildung 5.11 sind Messungen bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zu mit den Mechanismen simulierten Profilen gezeigt. Es zeigt sich, dass der Mechanismus von Sirjean et al. die gemessenen Daten bis zu einer Zeit von ca. 800 μs gut beschreibt. Zu späteren Zeiten unterschätzt der Mechanismus die gemessenen H-Konzentrationen. Obwohl der Mechanismus von Somers et al. auf der selben Anfangskinetik basiert, unterschätzt er die gemessene Wasserstoffkonzentration schon zu frühen Reaktionszeiten deutlich. Dies lässt darauf schließen, dass dieser Mechanismus den Verbrauch von Wasserstoffatomen im Vergleich zu ihrer Bildung stark überschätzt. Nur bei hohen Temperaturen passt dieser Mechanismus zu späten Zeiten besser zu den gemessenen Werten als der von Sirjean et al.

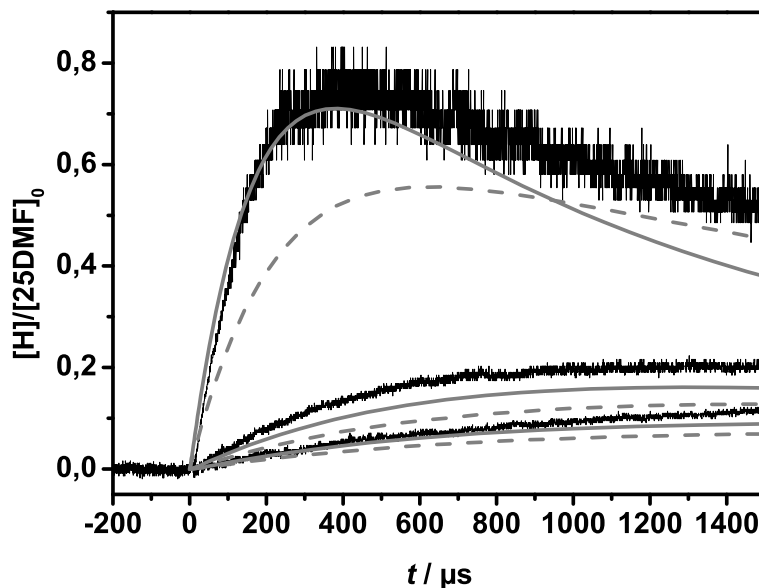


Abbildung 5.11: Normierte Konzentrations-Zeit-Profile bei verschiedenen Temperaturen und $p = 1,6$ bar; schwarze Linien: eigene Messungen; graue, durchgezogene Linien: Simulationen nach Sirjean et al.⁶⁰; graue, gestrichelte Linie: Simulationen nach Somers et al.⁵⁹.

Auch für diese Mechanismen soll die Herkunft der Wasserstoffatome mittels Reaktionsflussanalysen erklärt werden. Diese sind in Abbildung 5.12 und 5.13 dargestellt. Obwohl beide Mechanismen auf den gleichen kinetischen Daten für den unimolekularen Zerfall basieren, sieht man schon nach einer Reaktionszeit von 1 μs deutliche Unterschiede. Bei Somers et al. bilden sich Wasserstoffatome über den gesamten untersuchten Temperaturbereich nur

über eine Reaktionssequenz. Ausgehend von einer Ringöffnung durch einen C-O-Bindungsbruch bildet sich 3,4-Hexadien-2-on (h34de2o). Dieses spaltet CH_3CO ab und bildet das 1-Butin-3-yl-Radikal (C_4H_5), welches unter Wasserstoffabspaltung zu Buta-1-in-3-en (C_4H_4) zerfällt.

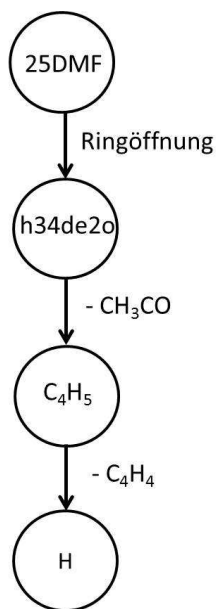


Abbildung 5.12: Reaktionsflussanalyse zur Bildung von H-Atomen nach dem Mechanismus von Somers et al.⁵⁹ bei $T = 1250\text{ K} - 1500\text{ K}$ und $p = 1,5\text{ bar}$, $[\text{25DMF}]/[\text{Ar}] \approx 4\text{ ppm}$ nach einer Reaktionszeit von $t = 1\text{ }\mu\text{s}$.

Im Mechanismus von Sirjean et al. werden bei niedrigen Temperaturen 90% der Wasserstoffatome durch die unimolekulare Wasserstoffatomabspaltung gebildet. Dies entspricht den Erwartungen dieser Arbeit. Die restlichen 10% verteilen sich auf mehrere Folgekanäle. Bei höheren Temperaturen sinkt wie bei Lifshitz et al.¹⁰⁸ die Bedeutung dieses Kanals stark. Bei 1500 K hat er lediglich noch einen Anteil von 32% an der Wasserstoffatombildung. Der wichtigste Kanal wird bei steigender Temperatur der von Somers et al. als einziger wasserstoffatombildender Kanal angenommene Ringöffnungskanal (47%). Der dritte wichtige Kanal für die Wasserstoffatombildung bei höheren Temperaturen ist die Ringöffnung des 25DMF2R. Das Produkt bildet unter Umlagerung und Ringschluss ein Cyclohexa-1-yl-2-en-4-on-Radikal (R3C6H7O), welches unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms Cyclohexa-1,3-dien-5-on ($\text{c-C}_6\text{H}_6\text{O}$) bildet. Dieser Kanal trägt mit einem Anteil von 15% zur Wasserstoffatombildung bei.

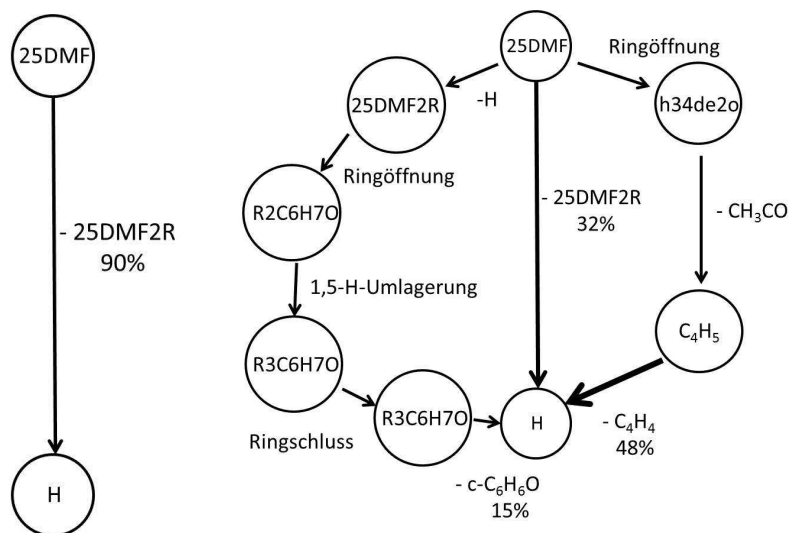


Abbildung 5.13: Reaktionsflussanalyse zur Bildung von H-Atomen nach dem Mechanismus von Sirjean et al.⁶⁰ bei $T = 1250\text{ K}$ (links) und $T = 1500\text{ K}$ (rechts) und $p = 1,5\text{ bar}$, $[\text{25DMF}]/[\text{Ar}] \approx 4\text{ ppm}$ nach einer Reaktionszeit von $t = 1\ \mu\text{s}$.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle in der Literatur zu findenden Mechanismen die Herkunft der Wasserstoffatome anders beschreiben. Bei Lifshitz et al. bildet sich bei einer Reaktionszeit von $1\ \mu\text{s}$ schon über die Hälfte der Wasserstoffatome aus Folgereaktionen. Dies könnte eine Erklärung für den zu schnellen Anstieg der Wasserstoffatomkonzentration zu Beginn des Zerfalls sein (vgl. Abbildung 5.9). Bei Sirjean et al. ist diese Reaktion bei niedrigen Temperaturen die einzige Wasserstoffquelle im Bereich des Anfangsanstiegs.⁶⁰ Erst bei höheren Temperaturen gewinnen andere Kanäle an Bedeutung für die Wasserstoffatombildung. Die Reaktionssequenzen dieser Folgekinetik verlaufen vor allem über Ringöffnungsreaktionen von 25DMF und 25DMF2R. Erstere ist bei Somers et al. über den gesamten Temperaturbereich die einzige Wasserstoffquelle.⁵⁹ Hier könnte der Grund liegen, wieso der Mechanismus von Somers et al. die gemessene Wasserstoffbildung stark unterschätzt. Allgemein kann man sagen, dass der Mechanismus von Sirjean et al. die Messungen adäquat beschreibt. Deshalb ist davon auszugehen, dass die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten bei niedrigen Temperaturen die Geschwindigkeitskonstante der unimolekularen Wasserstoffatomabspaltung ($R_{5.1}$) gut widerspiegelt. Bei höheren Temperaturen wurde möglicherweise eine Bruttogeschwindigkeitskonstante aus mehreren Reaktionskanälen gemessen.

5.3.2 Die Reaktion 2,5-Dimethylfuran + H

In Abbildung 5.14 ist ein typisches Konzentrations-Zeit-Profil der Reaktion von 2,5-Dimethylfuran mit Wasserstoffatomen dargestellt. Zunächst sieht man einen starken Anstieg der Wasserstoffkonzentration, gefolgt von einem Abfall. Der Anstieg lässt sich mit dem schnellen Zerfall des Vorläufermoleküls begründen. Wie das Profil allerdings auch zeigt, ist der EtI-Zerfall innerhalb des gewählten Temperaturintervalls langsamer als die Zeitauflösung des Experiments. Aus diesem Grunde wurde die in Kapitel 5.2 beschriebene Auswertungsmethode mittels Simulation gewählt und die Geschwindigkeitskonstante an die gemessene Kurve angepasst. Das simulierte Konzentrations-Zeit-Profil ist ebenfalls in der Abbildung dargestellt. Wie man sieht, wird die Messung sehr gut durch die Simulation beschrieben.

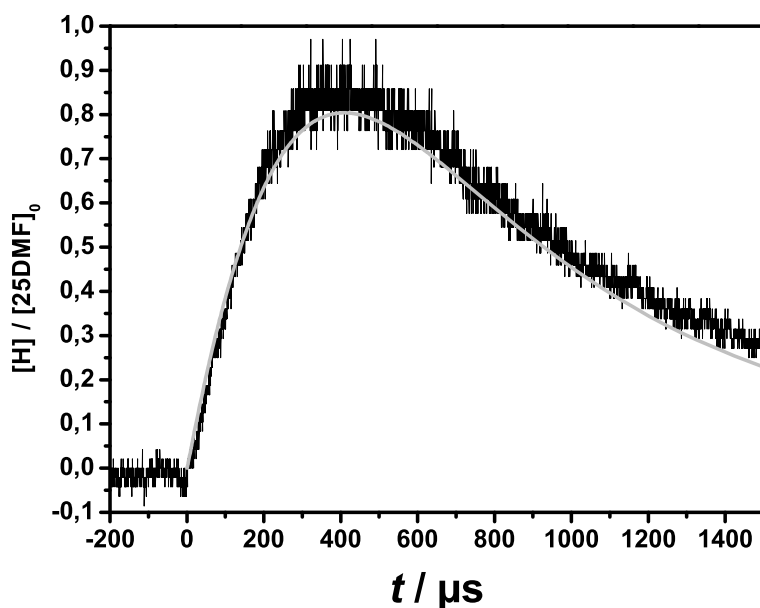


Abbildung 5.14: H-Konzentrations-Zeit-Profil aus der Messung von $R_{5,2}$ (schwarz) bei $T = 1002 \text{ K}$, $p = 1,8 \text{ bar}$, $[\text{EtI}]_0 = 5,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und $[25\text{DMF}]_0 = 1,55 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Graue Linie: Modell.

Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit wurden die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten gemäß Gleichung 5.3 aufgetragen. Dieses Diagramm ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Es zeigt sich, dass Reaktion $R_{5,2}$ nur eine schwache, positive Temperaturabhängigkeit aufweist. Außerdem ist eine schwache, negative Druckabhängigkeit zu erkennen. Diese befindet sich allerdings innerhalb des Fehlers des Experiments und spiegelt, wie später in diesem Kapitel gezeigt wird, nicht die Kinetik wider, sondern ist auf ex-

perimentelle Unsicherheiten zurückzuführen. Die Geschwindigkeitskonstante wurde wie folgt parametrisiert:

$$k_{R_{5,2}}(T) = 4,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \exp\left(-\frac{1180 \text{ K}}{T}\right) \quad (5.8)$$

Um eine Aussage über die Druckabhängigkeit sowie das Verzweigungsverhältnis machen zu können, wurden auf Basis quantenchemischer Rechnungen TST- und Mastergleichungsrechnungen durchgeführt. Die Energien, Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten wurden von Prof. J. Simmie (NUI Galway) zur Verfügung gestellt.¹²⁵ Der Wert für ΔE_{SL} wurde aufgrund der Ähnlichkeit der Strukturen von 25DMF und 25DMF2H aus Kapitel 5.3.1 übernommen. Die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten wurden mittels RRKM-Theorie berechnet.

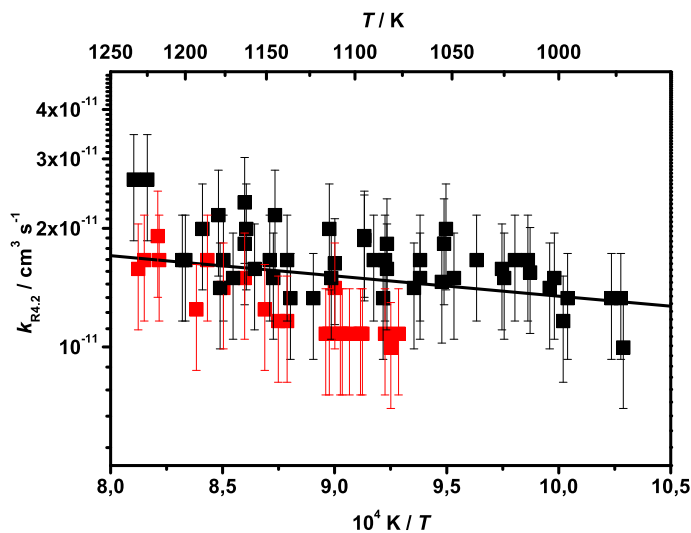


Abbildung 5.15: Arrheniusauftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion DMF + H bei $p = 1,6$ bar (schwarze Quadrate) und $p = 4,8$ bar (rote Quadrate) mit linearer Anpassung der Daten (schwarze Linie).

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die entsprechenden Arrheniusparameter aus dieser Arbeit sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Addition-Eliminierungs-Sequenz der dominante Kanal ist. Er trägt mit 70% zur Bruttogeschwindigkeitskonstanten bei. Die Kanäle $R_{5,6}$ und $R_{5,3}$ haben mit 21 bzw. 7% ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die nach Gleichung 5.1 berechnete Gesamtgeschwindigkeitskonstante. Die Summe dieser drei Kanäle beschreibt die aus den Messungen resultierenden Werte sehr gut. Die Geschwindigkeitskonstante

von Kanal $R_{5.4}$ liegt mehrere Größenordnungen unterhalb der anderen Kanäle ($k_{R_{5.4}} \approx 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Dies ist auf die hohe BDE zurückzuführen, die von Simmie und Curran auf Basis quantenchemischer Rechnungen mit über 500 kJ/mol angegeben wird.¹¹¹ Daher kann davon ausgegangen werden, dass diese Reaktion keinen signifikanten Einfluss auf die Gesamtreaktion hat.

Tabelle 5.2: Arrheniusparameter der aus TST-Rechnungen erhaltenen Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten in einem Temperaturintervall von 950 - 1250 K

Reaktion	A^∞	$\frac{E_A^\infty}{R}$ / K
$R_{5.5}$	$5,0 \times 10^{-11}$	1756
$-R_{5.5}$	$6,3 \times 10^{13}$	17428
$R_{5.7}$	$5,0 \times 10^{14}$	16995
$R_{5.6}$	$1,6 \times 10^{-11}$	2044
$R_{5.3}$	$2,5 \times 10^{-11}$	3644
$R_{5.4}$	$6,3 \times 10^{-11}$	10717

Einheiten: $\text{cm}^3, \text{s}^{-1}, \text{K}$

Um die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln, wurden Mastergleichungsrechnungen für den Additions-Eliminierungs-Kanal ($R_{5.8}$) durchgeführt. Die anderen Kanäle wurden, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, als druckunabhängig angesehen. Die Reaktionssequenz $R_{5.8}$ muss hingegen wegen der dicht beieinander liegenden Übergangszustände des Zerfalls des Intermediats 25DMF2H sowie des stark exothermen Charakters der Wasserstoffaddition an das 25DMF ($R_{5.5}$) auf seine Druckabhängigkeit untersucht werden. Bei der Reaktion handelt es sich um ein chemisch aktiviertes System. Wie in Tabelle 5.3 zu sehen ist, sind die mittleren Lebensdauern (τ) deutlich kleiner als die Zeitauflösung des Experiments (ca. 40 μs). Daher können in guter Näherung die thermischen Geschwindigkeitskonstanten zur Beschreibung der Bruttogeschwindigkeitskonstante ($k_{R_{5.8}}$) genutzt werden (vgl. die Diskussion in der Studie von Bentz et al.¹³⁰). Die druck- und temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante berechnet sich dann gemäß Gleichung 5.9 aus der Hochdruckgeschwindigkeitskonstante der H-Addition und einem Ausbeutefaktor der Folgereaktion.

$$k_{R_{5.8}}(T, p) = k_{R_{5.5}}^\infty(T) \times \frac{k_{R_{5.7}}(T, p)}{k_{-R_{5.5}}(T, p) + k_{R_{5.7}}(T, p)} \quad (5.9)$$

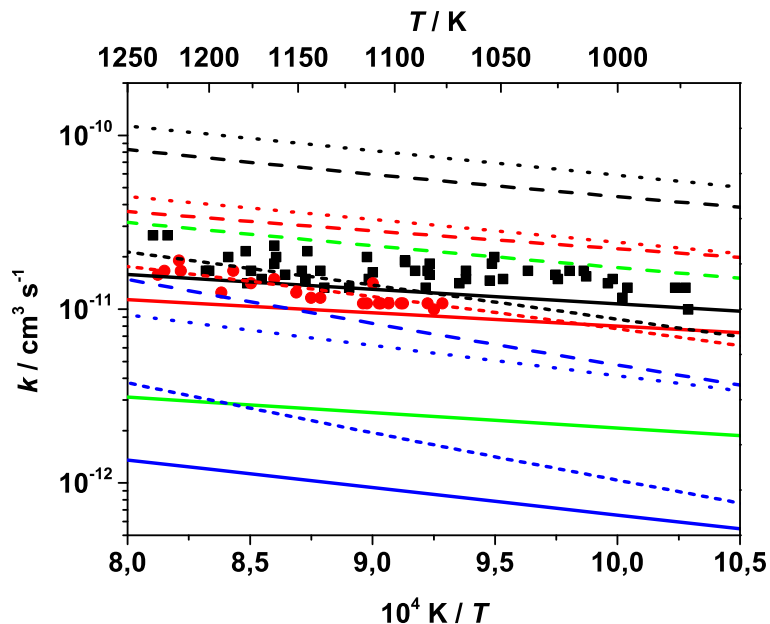


Abbildung 5.16: Vergleich der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit den berechneten und Vergleich mit der Literatur; Symbole: gemessene Werte bei $p \approx 1,6$ bar (schwarze Quadrate) und bei $p \approx 4,8$ bar (rote Kreise); Linien: berechnete Geschwindigkeitskonstanten für $R_{5.3}$ (blau), $R_{5.6}$ (grün), $R_{5.8}$ (rot) und $R_{5.2}$ (schwarz); durchgezogene Linien: Werte dieser Arbeit; lang gestrichelte Linie: Werte aus dem Mechanismus von Somers et al.⁵⁹; gepunktete Linie: Werte aus dem Mechanismus von Lifshitz et al.¹⁰⁸; kurz gestrichelte Linie: Werte aus dem Mechanismus von Sirjean et al.⁶⁰.

In Tabelle 5.3 sind die Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von 25DMF2H dargestellt. Leichte Abweichungen zu den veröffentlichten Werten aus Ref. [125] begründen sich hierbei auf einer Variation der maximalen Energie, die in der Mastergleichung berücksichtigt wurde. Es zeigt sich, dass die Geschwindigkeitskonstanten beider Kanäle im betrachteten Temperatur- und Druckbereich im Fall-off-Bereich liegen. Der Ausbeutefaktor hingegen zeigt lediglich eine leicht negative Druckabhängigkeit. Diese ist allerdings nicht groß genug, um den beobachteten Effekt zu erklären. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich die Geschwindigkeitskonstante dieses Kanals bei den gegebenen Messbedingungen im Hochdruckbereich befindet.

Vergleicht man die berechneten Geschwindigkeitskonstanten dieser Arbeit mit Werten aus der Literatur, fallen einige Abweichungen auf, wobei alle Studien analog zu dieser Arbeit die direkte H-Abstraktion am Ring $R_{5.4}$ vernachlässigen. Bei Lifshitz et al. stimmen nur zwei der angegebenen Kanäle mit den Elementarreaktionen dieser Arbeit überein (die H-Abstraktion von der Methylgruppe ($R_{5.3}$) und der Additions-Eliminierungs-

Tabelle 5.3: Berechnete Geschwindigkeitskonstanten der Zerfallskanäle von 25DMF2H und mittlere Lebensdauer als Funktion von Temperatur und Druck

T/K	p/bar	$k_{-R_{5.5}} / \text{s}^{-1}$	$k_{R_{5.7}} / \text{s}^{-1}$	$\frac{k_{R_{5.7}}}{(k_{-R_{5.5}} + k_{R_{5.7}})}$	$\tau / \mu\text{s}$
950	1,6	$4,71 \times 10^4$	$1,31 \times 10^6$	0,965	0,76
	4,8	$9,62 \times 10^4$	$2,50 \times 10^6$	0,963	0,39
1100	1,6	$1,30 \times 10^5$	$3,51 \times 10^6$	0,964	0,27
	4,8	$3,03 \times 10^5$	$7,61 \times 10^6$	0,962	0,13
1250	1,6	$2,30 \times 10^5$	$6,13 \times 10^6$	0,964	0,16
	4,8	$5,78 \times 10^5$	$1,43 \times 10^7$	0,961	0,068

Kanal ($R_{5.8}$). Die Geschwindigkeitskonstante, die Lifshitz et al. für $R_{5.8}$ angeben, ist um einen Faktor 2 größer als die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmte Bruttogeschwindigkeitskonstante. Für den Abstraktionskanal wird eine Konstante angegeben, die um einen Faktor 6 größer ist als die aus der vorliegenden Arbeit. Addiert man die Werte der sieben von Lifshitz et al. angegebenen Kanäle, ergibt sich eine Abweichung um einen Faktor von 5.

Sirjean und Fournet berücksichtigen zwei der hier vorgestellten Kanäle.¹¹⁷ Die Addition an die C_3 -Position wird als vernachlässigbar eingestuft. Die Geschwindigkeitskonstante des Additions-Eliminierungs-Kanals entspricht bei Sirjean und Fournet ungefähr der dieser Arbeit. Lediglich die Temperaturabhängigkeit wird in dieser Studie leicht überschätzt. Die Werte für Kanal $R_{5.3}$ liegen leicht über denen der vorliegenden Arbeit. Addiert man diese beiden Kanäle, stimmen die gemessenen Werte dieser Arbeit und die berechneten von Sirjean und Fournet gut überein.

Die theoretische Studie von Simmie und Metcalfe berücksichtigt alle im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Kanäle.¹¹² Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Kanäle überschätzen die entsprechenden Werte der vorliegenden Arbeit deutlich. Die Abweichung der Bruttogeschwindigkeitskonstanten liegt bei einem Faktor von 4.

Allgemein lässt sich sagen, dass die Ergebnisse dieser Arbeit ein konsistentes Bild der Reaktion $25\text{DMF} + \text{H}$ zeigen. Die gemessenen und berechneten Geschwindigkeitskonstanten stimmen gut überein. Der Vergleich mit Daten aus der Literatur zeigt teilweise gute Übereinstimmungen, aber auch Abweichungen.

5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der Arrheniusparameter der gemessenen und berechneten Reaktionen

Nr.	Reaktion	T/K	p/bar	A	$\frac{E_A}{R}$
R _{5.9}	25DMF→H + Produkte	1280 - 1520	1,6	$3,9 \times 10^{16}$	43180
			4,8	$1,4 \times 10^{16}$	41376
R _{5.2}	25DMF+H→ Produkte	950 - 1250	1,5 - 5,2	$4,4 \times 10^{-11}$	1180
R _{5.3}	25DMF+H→25DMF2R	950 - 1250	Hochdruck	$2,5 \times 10^{-11}$	3644
R _{5.4}	25DMF+H→25DMF3R	950 - 1250	Hochdruck	$6,3 \times 10^{-11}$	10717
R _{5.6}	25DMF+H→25DMF3H	950 - 1250	Hochdruck	$1,6 \times 10^{-11}$	2045
R _{5.8}	25DMF+H→2MF + CH ₃	950 - 1250	1,6 - 4,8	$4,6 \times 10^{-11}$	1750

Einheiten: s⁻¹, cm³, K

Parametrisierung: $k = A \exp(E_A/RT)$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal die Wasserstoffatomkonzentration während des thermischen Zerfalls von 2,5-Dimethylfuran sowie dessen Reaktion mit Wasserstoffatomen zeitaufgelöst gemessen. Des Weiteren wurden mittels quantenchemischer Daten die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten verifiziert und die Beiträge verschiedener Kanäle zu $k_{R_{5.1}}$ quantifiziert. Die Arrheniusparameter dieser Reaktionen sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Die Geschwindigkeitskonstanten zu Reaktion R_{5.1} wurden aus dem Anfangsanstieg der Wasserstoffatomkonzentration bestimmt. Es zeigt sich eine starke Temperatur- und eine schwache Druckabhängigkeit (Fall-off-Bereich). Durch den Vergleich mit einem Mechanismus von Sirjean et al.⁶⁰ konnte ermittelt werden, dass bei niedrigen Temperaturen die gemessene Bruttogeschwindigkeitskonstante nur Kanal R_{5.1} zuzuordnen ist. Bei höheren Temperaturen bilden sich bereits zu frühen Zeiten Wasserstoffatome aus verschiedenen Zwischenprodukten. Insgesamt lassen sich die gemessenen Wasserstoffatomkonzentrations-Zeit-Profile gut mit diesem Mechanismus beschreiben.

Die Geschwindigkeitskonstante von R_{5.2} wurde durch Anpassung von modellierten an gemessenen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Es zeigte sich eine schwache Temperatur- und keine Druckabhängigkeit. Beides konnte mit-

tels TST- und Mastergleichungsrechnungen verifiziert werden. Diese ergaben außerdem, dass der Additions-Eliminierungskanal $R_{5,8}$ einen Anteil von 72% an der Bruttogeschwindigkeitskonstante hat. Außerdem haben $R_{5,6}$ und $R_{5,3}$ mit 21 bzw. 7% einen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante. Reaktion $R_{5,4}$ kann mit einem Anteil von lediglich 0,01% vernachlässigt werden. Die Daten von Simmie und Metcalfe¹¹² sowie Lifshitz et al.¹⁰⁸ überschätzen sowohl die gemessenen als auch die berechneten Daten dieser Arbeit um einen Faktor von 10 bzw. 5. Die berechneten Hochdruckgeschwindigkeitskonstanten von Sirjean et al. geben die Werte der hier vorliegenden Arbeit gut wieder, berücksichtigen allerdings nur zwei von drei Kanälen, die in dieser Arbeit als signifikant angesehen werden.⁶⁰

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die wichtige Rolle von Wasserstoffatomen bei der Pyrolyse von 25DMF gezeigt werden. Die für den Start der Radikalkette benötigten Wasserstoffatome werden in ausreichendem Maße aus der Pyrolyse des Brennstoffs selbst gebildet. Allerdings ist auch die Reaktion von 25DMF mit Wasserstoffatomen schnell, wodurch diese als Konkurrenz zu den dominanten Schritten in Verbrennungsprozessen nicht vernachlässigt werden kann.

6 Anhang

6.1 Experimentelle Daten zur Pyrolyse von Iodethan

Tabelle 6.1: Experimentelle Bedingungen hinter der reflektierten Stoßwelle bei den Messungen zur Pyrolyse von Iodethan

T_5 / K	p_5 / mbar	$[\text{EtI}]_5 / 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$[\text{Ar}]_5 / 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
890	1789	5,4	1,5
910	1680	2,5	1,3
955	1765	5,0	1,3
1013	1673	2,3	1,2
1047	1755	4,5	1,2
1171	1740	4,0	1,1
1237	1677	1,9	1,0
1334	1675	3,4	0,9
1506	1591	1,5	0,8
1582	1560	2,6	0,7
1590	1582	1,4	0,7
1615	1322	1,1	0,6
1685	1557	1,3	0,7
1890	1529	1,1	0,6
1895	1442	1,0	0,6
2030	1424	1,0	0,5
2115 ^a	1424	1,8	0,5
2214	1400	0,8	0,5
2227	1401	0,9	0,5
2323 ^a	1344	0,8	0,4
2470 ^a	1342	0,7	0,4
2519 ^a	1282	0,7	0,4
2583 ^a	1238	1,3	0,3

^a Einfallende Stoßwelle ebenfalls ausgewertet (siehe Tabelle 6.2).

Tabelle 6.2: Experimentelle Bedingungen hinter der einfallenden Stoßwelle bei den Messungen zur Pyrolyse von Iodethan

T_2 / K	p_2 / mbar	$[\text{EtI}]_2 / 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$[\text{Ar}]_2 / 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
1074	329	8,2	2,2
1161	302	3,6	1,9
1222	296	3,3	1,8
1243	282	3,1	1,6
1269	270	5,7	1,5

Thermochemische Daten für die im Mechanismus vorkommenden Spezies

Im Folgenden werden die thermochemische Daten, die für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten im erweiterten Mechanismus verwendet wurden, aufgelistet. Diese sind im ChemKin-Format dargestellt. Dieses soll zunächst erläutert werden.

Thermochemische Daten im ChemKin-Format sind in vier Zeilen zu je 80 Zeichen aufgeteilt. Diese sollen im Folgenden erläutert werden. Die Zahlen entsprechen hierbei den Zeichen:

1. Zeile

- 01-18 Name der Spezies
- 19-24 Datum
- 25-26 1. Element
- 27-29 Anzahl der Atome des ersten Elements in der Spezies
- 30-31 2. Element
- 32-34 Anzahl der Atome des zweiten Elements in der Spezies
- 35-36 3. Element
- 37-39 Anzahl der Atome des dritten Elements in der Spezies
- 40-41 4. Element
- 42-44 Anzahl der Atome des vierten Elements in der Spezies
- 45 Aggregatzustand
- 46-55 niedrigste Temperatur des Definitionsbereichs(T_1)
- 56-64 höchste Temperatur des Definitionsbereichs (T_3)
- 65-73 Umschalttemperatur zwischen den Parametern bei niedriger und hoher Temperatur (T_2)
- 74-75 5. Element
- 76-78 Anzahl der Atome des fünften Elements in der Spezies

79-80 Zeilennummer (optional)

2. Zeile

01-15 Parameter α_1 für $T > T_2$
16-30 Parameter α_2 für $T > T_2$
31-45 Parameter α_3 für $T > T_2$
46-60 Parameter α_4 für $T > T_2$
61-75 Parameter α_5 für $T > T_2$
79-80 Zeilennummer (optional)

3. Zeile

01-15 Parameter α_6 für $T > T_2$
16-30 Parameter α_7 für $T > T_2$
31-45 Parameter α_1 für $T < T_2$
46-60 Parameter α_2 für $T < T_2$
61-75 Parameter α_3 für $T < T_2$
79-80 Zeilennummer (optional)

4. Zeile

01-15 Parameter α_4 für $T < T_2$
16-30 Parameter α_5 für $T < T_2$
31-45 Parameter α_6 für $T < T_2$
46-60 Parameter α_7 für $T < T_2$
61-80 Zeilennummer (optional)

Mit Hilfe der Parameter α_1 bis α_7 lassen sich mit folgenden Formeln wichtige thermodynamische Größen bestimmen:

$$\frac{C_p(T)}{R} = \alpha_1 + \alpha_2 T + \alpha_3 T^2 + \alpha_4 T^3 + \alpha_5 T^4$$

$$\frac{\Delta H^0(T)}{RT} = \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{2} T + \frac{\alpha_3}{3} T^2 + \frac{\alpha_4}{4} T^3 + \frac{\alpha_5}{5} T^4 + \frac{\alpha_6}{T}$$

$$\frac{S^0(T)}{R} = \alpha_1 \ln(T) + \alpha_2 T + \frac{\alpha_3}{2} T^2 + \frac{\alpha_4}{3} T^3 + \frac{\alpha_5}{4} T^4 + \alpha_7$$

Im Mechanismus zur Pyrolyse von Iodethan wurden folgende thermochemische Daten benutzt (alle aus Ref [28]):

C2H5I	OC	2H	5I	1	OG	200.000	6000.000	1000.00	7	1
7.97461860E+0	1.28549646E-2	-4.59993101E-6	7.40450718E-10	-4.42307467E-14						2
-4.37826965E+3	-1.45972741E+1	2.63041302E+0	1.89595239E-2	1.17450857E-5						3
-3.10554440E-8	1.46462936E-11	-2.52381380E+3	1.49681231E+1							4
C2H5	OC	2H	5	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
4.32195633E+0	1.23930542E-2	-4.39680960E-6	7.03519917E-10	-4.18435239E-14						2
1.21759475E+4	1.71103809E-1	4.24185905E+0	-3.56905235E-3	4.82667202E-5						3
-5.85401009E-8	2.25804514E-11	1.29690344E+4	4.44703782E+0							4
I	OI	1	0	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
2.61667712E+0	-2.66010320E-4	1.86060150E-7	-3.81927472E-11	2.52036053E-15						2
1.20582790E+4	6.87896653E+0	2.50041683E+0	-4.48046831E-6	1.69962536E-8						3
-2.67708030E-11	1.48927452E-14	1.20947990E+4	7.49816581E+0							4
C2H4	OC	2H	4	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	6	1
3.99182724E+0	1.04833908E-2	-3.71721342E-6	5.94628366E-10	-3.53630386E-14						2
4.26865851E+3	-2.69081762E-1	3.95920063E+0	-7.57051373E-3	5.70989993E-5						3
-6.91588352E-8	2.69884190E-11	5.08977598E+3	4.09730213E+0							4
H	OH	1	0	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
2.50000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0						2
2.54736600E+4	-4.46682850E-1	2.50000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0						3
0.00000000E+0	0.00000000E+0	2.54736600E+4	-4.46682850E-1							4
HI	OH	1I	1	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
2.97348457E+0	1.43564535E-3	-5.02266380E-7	8.15769578E-11	-4.90179013E-15						2
2.25405142E+3	7.52526168E+0	3.55499590E+0	-3.48919962E-4	2.02666229E-7						3
1.78572096E-9	-1.21092442E-12	2.14501374E+3	4.67388039E+0							4
H2	OH	2	0	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
2.93286575E+0	8.26608026E-4	-1.46402364E-7	1.54100414E-11	-6.88804800E-16						2
-8.13065581E+2	-1.02432865E+0	2.34433112E+0	7.98052075E-3	-1.94781510E-5						3
2.01572094E-8	-7.37611761E-12	-9.17935173E+2	6.83010238E-1							4
C2H2	OC	2H	2	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
4.65878500E+0	4.88396700E-3	-1.60828900E-6	2.46974500E-10	-1.38606000E-14						2
2.57594000E+4	-3.99838200E+0	8.08679700E-1	2.33615800E-2	-3.55172200E-5						3
2.80153000E-8	-8.50075200E-12	2.64289800E+4	1.39396800E+1							4
C2H3	OC	2H	3	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
4.15026763E+0	7.54021341E-3	-2.62997847E-6	4.15974048E-10	-2.45407509E-14						2
3.38566380E+4	1.72812235E+0	3.36377642E+0	2.65765722E-4	2.79620704E-5						3
-3.72986942E-8	1.51590176E-11	3.44749589E+4	7.91510092E+0							4
C2H	OC	2H	1	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
3.66270248E+0	3.82492252E-3	-1.36632500E-6	2.13455040E-10	-1.23216848E-14						2
6.71683790E+4	3.92205792E+0	2.89867676E+0	1.32988489E-2	-2.80733327E-5						3
2.89484755E-8	-1.07502351E-11	6.70616050E+4	6.18547632E+0							4
I2	OI	2	0	0	OG	0.000	0.000	0.00	0	1
0.00000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0						2
0.00000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0						3
0.00000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0						4

6.2 Experimentelle Daten der Pyrolysereaktionen von 2,5-Dimethylfuran

```

Ar                OAr  1    0    0    OG  200.000  6000.000  1000.00    0  1
2.50000000E+0    0.00000000E+0    0.00000000E+0    0.00000000E+0    0.00000000E+0    2
-7.45375000E+2    4.37967491E+0    2.50000000E+0    0.00000000E+0    0.00000000E+0    3
0.00000000E+0    0.00000000E+0    -7.45375000E+2    4.37967491E+0    4
    
```

6.2 Experimentelle Daten der Pyrolysereaktionen von 2,5-Dimethylfuran

Tabelle 6.3: Zusammenfassung der experimentellen Daten zum thermischen Zerfall von 25DMF

T_5 / K	p_5 / mbar	$[\text{25DMF}]_5 / 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	k / s^{-1}
1280	1621	3,78	96
1282	1626	3,86	78
1288	1708	5,67	124
1292	1642	3,68	155
1292	1697	5,61	85
1306	1683	5,51	189
1319	1711	5,54	223
1322	1651	3,62	158
1330	1680	3,66	528
1330	1678	5,39	361
1334	1677	5,37	247
1337	1676	3,82	258
1351	1653	3,25	737
1351	1650	3,54	578
1351	1648	5,21	676
1365	1670	3,72	713
1368	1626	3,44	663
1370	1679	5,24	664
1383	1643	5,08	917
1384	1644	3,45	933
1392	1669	3,92	1179
1394	1618	3,36	2299
1397	1673	5,12	1437
1413	1633	3,52	1506
1422	1641	4,93	2148
1423	1593	3,24	2251
1427	1652	4,95	2576
1434	1624	4,84	2691
1440	1620	3,42	2527
1451	1638	4,83	4540
1454	1505	3,00	3776
1472	1547	3,20	5080
1477	1600	3,20	4134
1491	1647	4,72	5533

(Fortsetzung Tabelle 6.3)

T_5 / K	p_5 / mbar	$[25\text{DMF}]_5 / 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	k / s^{-1}
1519	1606	4,52	9833
1275	4699	5,07	117
1283	4736	6,69	129
1292	4642	6,51	197
1295	4793	5,10	156
1296	4925	5,23	162
1315	4665	4,88	317
1318	4703	6,46	169
1322	4720	6,46	370
1325	4843	5,03	374
1348	4661	11,56	722
1357	4795	12,29	902
1357	4775	4,84	715
1368	4358	5,71	1137
1383	4889	6,40	1249
1386	4752	4,72	1936
1386	4709	6,16	1474
1394	4734	6,15	2000
1395	4514	5,86	2129
1399	4649	6,02	1955
1400	4805	6,22	2235
1427	4672	5,93	4159
1432	4942	12,00	3046
1486	4827	11,29	9951

6.2 Experimentelle Daten der Pyrolysereaktionen von 2,5-Dimethylfuran

Tabelle 6.4: Zusammenfassung der experimentellen Daten zur Reaktion 25DMF + H

T_5 / K	p_5 / mbar	$[\text{25DMF}]_5 / 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$[\text{EtI}]_5 / 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$k / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
972	1748	1,5	5,2	1,0
973	1750	5,0	5,3	1,3
977	1768	1,6	5,2	1,3
996	1759	1,5	5,1	1,3
998	1743	1,5	5,1	1,2
1002	1761	1,6	5,1	1,5
1004	1742	4,8	5,2	1,4
1013	1741	1,5	5,0	1,5
1014	1727	1,4	4,9	1,7
1020	1757	4,8	5,1	1,7
1025	1779	4,8	5,2	1,5
1026	1736	4,7	5,0	1,6
1038	1768	1,5	4,9	1,7
1047	1597	4,2	4,5	1,3
1049	1771	1,4	4,9	1,5
1053	1767	1,5	4,9	2,0
1054	1707	4,5	4,8	1,8
1054	1784	4,9	4,7	1,8
1055	1739	1,5	4,8	1,5
1066	1767	4,6	4,9	1,5
1066	1730	1,4	4,7	1,7
1069	1781	1,4	4,8	1,4
1076	1737	4,7	4,4	1,9
1083	1743	4,4	4,8	1,6
1083	1734	1,4	4,6	1,8
1084	1769	1,4	4,7	1,7
1085	1782	1,5	4,8	1,3
1090	1711	1,3	4,5	1,7
1095	1726	4,4	4,7	1,9
1095	1719	1,4	4,5	1,9
1111	1734	4,3	4,6	1,6
1113	1724	1,3	4,5	1,5
1114	1727	1,4	4,5	2,0
1123	1704	1,3	4,4	1,3
1129	1637	4,2	4,1	2,0
1136	1738	1,4	4,4	1,3
1138	1741	4,2	4,5	1,7
1145	1723	1,3	4,4	2,2
1146	1558	1,2	4,0	1,5
1148	1716	4,1	4,4	1,7
1157	1598	1,2	4,0	1,6
1162	1739	1,3	4,3	2,0
1163	1710	1,2	4,3	1,8
1163	1725	4,1	4,4	2,3
1170	1782	1,3	4,4	1,5
1176	1702	4,0	4,3	1,7

(Fortsetzung Tabelle 6.4)

T_5 / K	p_5 / mbar	$[\text{25DMF}]_5 / 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$[\text{EtI}]_5 / 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	$k / 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
1178	1713	1,2	4,2	1,4
1179	1702	1,3	4,2	2,2
1189	1690	3,9	4,2	2,0
1200	1695	1,2	4,1	1,7
1201	1658	3,8	4,1	1,7
1225	1724	1,2	4,1	2,7
1229	1678	3,9	3,8	2,2
1231	1682	3,9	3,8	2,1
1234	1713	1,2	4,0	2,7
1077	5038	7,2	6,8	1,1
1081	5270	7,5	7,1	1,0
1084	4946	7,0	6,6	1,1
1096	5023	6,7	6,6	1,1
1097	4839	6,2	6,4	1,1
1103	4856	6,2	6,1	1,1
1107	4756	6,3	6,2	1,1
1108	4761	6,0	6,2	1,1
1111	4966	6,9	6,5	1,4
1114	4985	6,3	6,2	1,1
1116	5075	6,4	6,3	1,1
1138	4994	6,1	6,0	1,2
1139	4816	5,9	6,1	1,2
1143	4867	6,0	5,9	1,7
1151	4969	6,0	5,9	1,2
1163	4992	6,6	6,2	1,5
1176	4873	5,6	5,8	1,4
1186	4935	6,1	6,0	1,7
1217	4970	6,3	5,9	1,7
1218	4810	6,1	5,7	1,9
1227	4798	5,5	5,7	1,7
1231	4828	5,7	5,7	1,6

Thermochemische Daten für die Modellierung der Konzentrations-Zeit-Profile

Die thermochemischen Daten für die Mechanismen von Sirjean et al.⁶⁰ und Somers et al.⁵⁹ wurden aus den Supporting Information der jeweiligen Veröffentlichungen entnommen.

Die thermochemische Daten für den Mechanismus von Lifshitz et al.¹⁰⁸ wurden aus der Diplomarbeit von L. Genthner entnommen.¹³¹ Die Ausnahme machen hier die thermochemische Daten von Argon. Diese wurden wie im vorherigen Kapitel aus Ref. [28] übernommen. Die thermochemische Daten sind im Folgenden im ChemKin-Format aufgelistet:

```

25DMF          OC  6H  8D  1  0G  300.000  5000.000  1500.00  0 1
2.12410400E+1  1.65900000E-2 -5.22744000E-6  7.57970000E-10 -4.16100000E-14  2
-2.64142000E+4 -9.38827100E+1 -3.48996000E+0  7.28300000E-2 -5.69773000E-5  3
2.35034000E-8 -4.00663000E-12 -1.71463500E+4  4.07257500E+1  4
CO             OC  10  1  0  0G  200.000  6000.000  1000.00  0 1
3.04848600E+0  1.35172800E-3 -4.85794000E-7  7.88536400E-11 -4.69807500E-15  2
-1.42661200E+4  6.01709800E+0  3.57953400E+0 -6.10353700E-4  1.01681400E-6  3
9.07005900E-10 -9.04424500E-13 -1.43440900E+4  3.50840900E+0  4
13-penta      110203H  8C  5  0  0G  300.000  4000.000  1000.00  0 1
7.71913300E+0  2.94696200E-2 -1.29246400E-5  2.67269300E-9 -2.13356700E-13  2
4.54213100E+3 -1.54858600E+1 -9.35119500E-1  5.44358900E-2 -4.18063500E-5  3
2.01543200E-8 -5.12528900E-12  6.95246600E+3  2.91709500E+1  4
12-penta      110203H  8C  5  0  0G  300.000  4000.000  1000.00  0 1
7.71913270E+0  2.94696230E-2 -1.29246380E-5  2.67269330E-9 -2.13356700E-13  2
4.54213100E+3 -1.54858640E+1 -9.35119490E-1  5.44358920E-2 -4.18063530E-5  3
2.01543240E-8 -5.12528940E-12  6.95246570E+3  2.91709530E+1  4
p-C3H4        110203H  4C  3  0  0G  300.000  4000.000  1000.00  0 1
4.23032500E+0  1.51033400E-2 -6.62079200E-6  1.36750400E-9 -1.08521500E-13  2
2.09359200E+4  8.09435200E-1  8.26336100E-1  2.77653400E-2 -2.69786400E-5  3
1.77131400E-8 -5.35432600E-12  2.17576100E+4  1.77031800E+1  4
C2H4          OC  2H  4  0  0G  200.000  6000.000  1000.00  0 1
3.99182700E+0  1.04833900E-2 -3.71721300E-6  5.94628400E-10 -3.53630400E-14  2
4.26865900E+3 -2.69081800E-1  3.95920100E+0 -7.57051400E-3  5.70990000E-5  3
-6.91588400E-8  2.69884200E-11  5.08977600E+3  4.09730200E+0  4
a-C3H4        OC  3H  4  0  0G  200.000  6000.000  1000.00  0 1
6.31687200E+0  1.11337300E-2 -3.96293800E-6  6.35642400E-10 -3.78755400E-14  2
2.01174900E+4 -1.09957700E+1  2.61304400E+0  1.21225800E-2  1.85398800E-5  3
-3.45251500E-8  1.53350800E-11  2.15415700E+4  1.02261400E+1  4
25DMF2R       OC  6H  7D  1  0G  300.000  5000.000  1500.00  0 1
2.09757000E+1  1.44600000E-2 -4.54519000E-6  6.58055000E-10 -3.60863000E-14  2
-9.01824400E+3 -9.06544700E+1 -4.16982000E+0  7.82600000E-2 -7.16371000E-5  3
3.45967000E-8 -6.80783000E-12 -2.69515700E+2  4.35977400E+1  4
H             OH  1  0  0  0G  200.000  6000.000  1000.00  0 1
2.50000000E+0  0.00000000E+0  0.00000000E+0  0.00000000E+0  0.00000000E+0  2
2.54736600E+4 -4.46682900E-1  2.50000000E+0  0.00000000E+0  0.00000000E+0  3
0.00000000E+0  0.00000000E+0  2.54736600E+4 -4.46682900E-1  4
2MF5R         OC  5H  5D  1  0G  300.000  5000.000  1500.00  0 1
1.66639900E+1  1.09500000E-2 -3.45402000E-6  5.01278000E-10 -2.75372000E-14  2
1.63451000E+4 -6.60875300E+1 -2.99959000E+0  5.89200000E-2 -5.12419000E-5  3
2.32482000E-8 -4.30078000E-12  2.33306000E+4  3.93366700E+1  4

```

6 ANHANG

CH3	OC	1H	3	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
2.97812100E+0	5.79785200E-3	-1.97558000E-6	3.07297900E-10	-1.79174200E-14						2
1.65095100E+4	4.72248000E+0	3.65718000E+0	2.12659800E-3	5.45838800E-6						3
-6.61810000E-9	2.46570700E-12	1.64227200E+4	1.67353500E+0							4
CH3CO	OC	2H	3D	1	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
5.31371600E+0	9.17377900E-3	-3.32203900E-6	5.39474600E-10	-3.24523700E-14						2
-3.64504100E+3	-1.67575600E+0	4.03587000E+0	8.77294900E-4	3.07100100E-5						3
-3.92475600E-8	1.52968700E-11	-2.68207400E+3	7.86176800E+0							4
2-ButinR	OC	4H	5	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
7.62618778E+0	1.47321922E-2	-5.22511622E-6	8.36085367E-10	-4.97358383E-14						2
3.33816425E+4	-1.26664026E+1	4.41575788E+0	1.36823548E-2	1.76533170E-5						3
-3.06168262E-8	1.27850098E-11	3.47871254E+4	6.39669972E+0							4
CHCCHCH3	110203H	5C	4	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	0	1
6.62508010E+0	1.84419540E-2	-8.14284290E-6	1.69153440E-9	-1.34844740E-13						2
3.51210230E+4	-7.03680350E+0	1.26741220E+0	3.77885510E-2	-3.78647150E-5						3
2.45261580E-8	-7.23652570E-12	3.64243630E+4	1.96508730E+1							4
C3H3O	OC	3H	3D	1	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
6.90703955E+0	1.02341927E-2	-3.65649593E-6	5.87914100E-10	-3.51359226E-14						2
7.62708561E+3	-7.29856114E+0	4.11237192E+0	5.05829116E-3	3.17832265E-5						3
-4.55489258E-8	1.86325507E-11	8.99713585E+3	1.01743843E+1							4
C3H5	OC	3H	5	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
6.11018100E+0	1.46734000E-2	-5.36768200E-6	8.69049300E-10	-5.19320100E-14						2
2.55324400E+4	-8.35557100E+0	2.55440300E+0	1.09868000E-2	3.01743100E-5						3
-4.72535700E-8	1.97710700E-11	2.71502400E+4	1.32075900E+1							4
1,3-C4H6	110203H	6C	4	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	0	1
6.02126000E+0	2.28962600E-2	-1.01957700E-5	2.12370000E-9	-1.69763800E-13						2
9.07298400E+3	-8.71751800E+0	-1.57691600E+0	4.53113800E-2	-3.63985600E-5						3
1.76766500E-8	-4.33686100E-12	1.11430500E+4	3.03125600E+1							4
2-Butin	110203H	6C	4	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	0	1
4.33963200E+0	2.42619400E-2	-1.08290400E-5	2.26709000E-9	-1.81760600E-13						2
1.63082700E+4	1.68682700E+0	2.01111100E+0	2.76773600E-2	-1.11084400E-5						3
1.89370800E-9	-6.15879400E-13	1.72023800E+4	1.47289500E+1							4
1,2-C4H6	OC	4H	6	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
8.13873000E+0	1.68655400E-2	-5.97324900E-6	9.54915200E-10	-5.67693700E-14						2
1.55468000E+4	-1.77959000E+1	2.90828300E+0	1.79025300E-2	2.61486500E-5						3
-4.81598800E-8	2.11295800E-11	1.75928800E+4	1.23118100E+1							4
1-Butin	OC	4H	6	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
7.81179400E+0	1.79733800E-2	-6.61044100E-6	1.05501500E-9	-6.19297200E-14						2
1.61770200E+4	-1.59658000E+1	2.42819300E+0	2.49822000E-2	6.27370500E-6						3
-2.61747900E-8	1.26585100E-11	1.80248600E+4	1.36684000E+1							4
2MF	OC	5H	6D	1	OG	300.000	5000.000	1500.00	0	1
1.72705000E+1	1.27400000E-2	-4.00734000E-6	5.80623000E-10	-3.18577000E-14						2
-1.86104800E+4	-6.99422800E+1	-4.42158000E+0	6.57300000E-2	-5.70686000E-5						3
2.60301000E-8	-4.85407000E-12	-1.08642700E+4	4.63871700E+1							4
H2	OH	2	0	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
2.93283100E+0	8.26598000E-4	-1.46400600E-7	1.54098500E-11	-6.88796100E-16						2
-8.13055800E+2	-1.02431600E+0	2.34430300E+0	7.98042500E-3	-1.94779200E-5						3
2.01569700E-8	-7.37602900E-12	-9.17924100E+2	6.83002200E-1							4
CH4	OC	1H	4	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
1.91178600E+0	9.60268000E-3	-3.38387800E-6	5.38797200E-10	-3.19306800E-14						2
-1.00992100E+4	8.48241900E+0	5.14825700E+0	-1.37002400E-2	4.93749400E-5						3
-4.91952300E-8	1.70097300E-11	-1.02453200E+4	-4.63322700E+0							4
C3H3	110203H	3C	3	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	0	1
6.27653800E+0	9.62002300E-3	-4.10854300E-6	8.31508100E-10	-6.49429800E-14						2
3.93645200E+4	-7.89498700E+0	1.87580500E+0	2.91867000E-2	-3.86036400E-5						3
2.87246200E-8	-8.62889500E-12	4.02198000E+4	1.30283600E+1							4
C3H6	OC	3H	6	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
6.03870200E+0	1.62963900E-2	-5.82130800E-6	9.35936800E-10	-5.58603100E-14						2
-7.41715100E+2	-8.43826000E+0	3.83464500E+0	3.29079000E-3	5.05228000E-5						3
-6.66251200E-8	2.63707500E-11	7.88717100E+2	7.53408000E+0							4

6.2 Experimentelle Daten der Pyrolysereaktionen von 2,5-Dimethylfuran

c-C5H5R	OC	5H	5	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
1.02615305E+1	1.55578917E-2	-5.54166182E-6	8.89865066E-10	-5.30836089E-14						2
2.69644257E+4	-2.92211926E+1	1.63934946E+0	1.69922044E-2	5.28961483E-5						3
-9.02286424E-8	3.98154820E-11	3.01960941E+4	2.00912008E+1							4
c-C5H6	110203H	6C	5	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	0	1
6.45800330E+0	2.61190430E-2	-1.18177390E-5	2.50183520E-9	-2.02393170E-13						2
1.20793720E+4	-1.23282730E+1	-6.35382000E+0	6.94130480E-2	-7.12153200E-5						3
4.26622760E-8	-1.14474340E-11	1.52522840E+4	5.20019000E+1							4
CH2CO	110203H	2C	20	1	OG	300.000	4000.000	1000.00	0	1
4.73075200E+0	8.48490800E-3	-3.72898500E-6	7.71662100E-10	-6.13223400E-14						2
-7.64923000E+3	-6.84850500E-1	1.54109500E+0	2.15136400E-2	-2.57501300E-5						3
1.84863800E-8	-5.59397000E-12	-6.95570800E+3	1.48086200E+1							4
C2H2	OC	2H	2	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
4.65878500E+0	4.88396700E-3	-1.60828900E-6	2.46974500E-10	-1.38606000E-14						2
2.57594000E+4	-3.99838200E+0	8.08679700E-1	2.33615800E-2	-3.55172200E-5						3
2.80153000E-8	-8.50075200E-12	2.64289800E+4	1.39396800E+1							4
CHO	OC	1H	10	1	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
3.92001500E+0	2.52279300E-3	-6.71004200E-7	1.05615900E-10	-7.43798300E-15						2
3.65342900E+3	3.58077100E+0	4.23754600E+0	-3.32075300E-3	1.40030300E-5						3
-1.34240000E-8	4.37416200E-12	3.87241200E+3	3.30834900E+0							4
1,3-C4H5	110203H	5C	4	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	0	1
6.97860300E+0	2.01885900E-2	-9.63561500E-6	2.10132000E-9	-1.72823100E-13						2
4.11719600E+4	-1.16872500E+1	-2.28993800E+0	5.60887500E-2	-6.78912000E-5						3
4.79861800E-8	-1.44337200E-11	4.32899100E+4	3.38354700E+1							4
2MF2R	OC	5H	50	1	OG	300.000	5000.000	1500.00	0	1
1.66639900E+1	1.09500000E-2	-3.45402000E-6	5.01278000E-10	-2.75372000E-14						2
1.63451000E+4	-6.60875300E+1	-2.99959000E+0	5.89200000E-2	-5.12419000E-5						3
2.32482000E-8	-4.30078000E-12	2.33300600E+4	3.93366700E+1							4
Furan	OC	4H	40	1	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
9.38934800E+0	1.40291300E-2	-5.07755300E-6	8.24137700E-10	-4.95320300E-14						2
-8.61901200E+3	-2.79177000E+1	8.47469000E-1	1.31773800E-2	5.99735700E-5						3
-9.71562600E-8	4.22733700E-11	-5.30444900E+3	2.14931000E+1							4
F2R	OC	4H	30	1	OG	300.000	5000.000	1500.00	0	1
1.26954600E+1	7.09000000E-3	-2.23345000E-6	3.23862000E-10	-1.77812000E-14						2
2.41455100E+4	-4.51298900E+1	-3.97528000E+0	5.20200000E-2	-5.16471000E-5						3
2.59924000E-8	-5.20296000E-12	2.95785000E+4	4.26640000E+1							4
C5H7-5	110203H	7C	5	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	0	1
9.12721110E+0	2.60276830E-2	-1.13364030E-5	2.29160040E-9	-1.78671980E-13						2
1.82496020E+4	-2.28836580E+1	-3.14205640E+0	6.97471150E-2	-7.50479650E-5						3
4.76334960E-8	-1.32591710E-11	2.11769660E+4	3.81619470E+1							4
C4H4	110203H	4C	4	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	0	1
6.21159960E+0	1.61881060E-2	-7.10740720E-6	1.47176560E-9	-1.16998300E-13						2
3.19198520E+4	-7.57223190E+0	-8.15728210E-1	4.37267090E-2	-5.13484260E-5						3
3.54473050E-8	-1.03627940E-11	3.34801590E+4	2.67890040E+1							4
C2H3	OC	2H	3	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
4.15026800E+0	7.54021300E-3	-2.62997800E-6	4.15974000E-10	-2.45407500E-14						2
3.38566400E+4	1.72812200E+0	3.36377600E+0	2.65765700E-4	2.79620700E-5						3
-3.72986900E-8	1.51590200E-11	3.44749600E+4	7.91510100E+0							4
1,2-C4H5	110203H	5C	4	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	0	1
6.37319130E+0	1.95051030E-2	-8.86461480E-6	1.86317600E-9	-1.49150910E-13						2
3.42627920E+4	-6.32123860E+0	-4.15705550E-1	4.61724440E-2	-5.19075080E-5						3
3.51025290E-8	-1.02240540E-11	3.57707920E+4	2.68678480E+1							4
1-ButinR	OC	4H	5	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
9.21572256E+0	1.34939872E-2	-4.82517726E-6	7.76676426E-10	-4.64039105E-14						2
3.43129071E+4	-2.25232815E+1	2.15189267E+0	3.05033422E-2	-1.64053256E-5						3
-1.54978415E-11	2.38039347E-12	3.64447930E+4	1.47100046E+1							4
C2H5	OC	2H	5	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
4.32195600E+0	1.23930500E-2	-4.39681000E-6	7.03519900E-10	-4.18435200E-14						2
1.21759500E+4	1.71103800E-1	4.24185900E+0	-3.56905200E-3	4.82667200E-5						3
-5.85401000E-8	2.25804500E-11	1.29690300E+4	4.44703800E+0							4

6 ANHANG

C5H7-6	110203H	7C	5	0	OG	300.000	4000.000	1000.00	0	1
9.12721110E+0	2.60276830E-2	-1.13364030E-5	2.29160040E-9	-1.78671980E-13						2
1.82496020E+4	-2.28836580E+1	-3.14205640E+0	6.97471150E-2	-7.50479650E-5						3
4.76334960E-8	-1.32591710E-11	2.11769660E+4	3.81619470E+1							4
124penta	OC	5H	6	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
1.02448229E+1	1.79711108E-2	-6.43631713E-6	1.03529794E-9	-6.18378561E-14						2
2.57202154E+4	-2.72820831E+1	2.60873690E+0	3.04163390E-2	1.58178837E-6						3
-2.40520919E-8	1.21983043E-11	2.82808045E+4	1.43092772E+1							4
C5H5	OC	5H	5	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
1.08989728E+1	1.42904648E-2	-5.02395287E-6	7.99341505E-10	-4.73687380E-14						2
4.17506605E+4	-3.03965620E+1	9.57517375E-2	4.93848014E-2	-4.74598143E-5						3
2.22750663E-8	-3.37834761E-12	4.44492650E+4	2.40272094E+1							4
C6H6	OC	6H	6	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
1.10809576E+1	2.07176746E-2	-7.52145991E-6	1.22320984E-9	-7.36091279E-14						2
4.30641035E+3	-4.00413310E+1	5.04818632E-1	1.85020642E-2	7.38345881E-5						3
-1.18135741E-7	5.07210429E-11	8.55247913E+3	2.16412893E+1							4
C4H3	OC	4H	3	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
8.44631300E+0	9.07291500E-3	-3.18681200E-6	5.06725000E-10	-3.00149900E-14						2
6.20007400E+4	-1.77938900E+1	5.54263900E-1	3.86185400E-2	-4.70818300E-5						3
3.06240300E-8	-7.90588400E-12	6.37974900E+4	2.10542000E+1							4
C4H2	OC	4H	2	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
8.68978100E+0	6.69732200E-3	-2.34774900E-6	3.72759200E-10	-2.20554500E-14						2
5.19942600E+4	-2.20010500E+1	-5.84768300E-1	5.33506700E-2	-9.50806000E-5						3
8.37959700E-8	-2.80912200E-11	5.36111200E+4	2.09879000E+1							4
C6H5	OC	6H	5	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
1.34117700E+1	1.47202200E-2	-5.08177100E-6	7.98863500E-10	-4.69508400E-14						2
5.85037200E+4	-4.16520300E+1	7.79297100E-1	5.43721300E-2	-4.78738100E-5						3
1.61871600E-8	3.37357400E-13	6.16503100E+4	2.21285900E+1							4
n-C3H7	OC	3H	7	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
6.49636600E+0	1.77338000E-2	-6.24898000E-6	9.95389500E-10	-5.90199800E-14						2
8.85973900E+3	-8.56389700E+0	4.08211500E+0	5.23240300E-3	5.13554500E-5						3
-6.99343600E-8	2.81819500E-11	1.04074600E+4	8.39534900E+0							4
C2H6	OC	2H	6	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
4.04666400E+0	1.53538800E-2	-5.47039500E-6	8.77826500E-10	-5.23167500E-14						2
-1.24473500E+4	-9.68698300E-1	4.29142600E+0	-5.50154900E-3	5.99438500E-5						3
-7.08466500E-8	2.68685800E-11	-1.15222100E+4	2.66679000E+0							4
Ar	OAr	1	0	0	OG	200.000	6000.000	1000.00	0	1
2.50000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0						2
-7.45375000E+2	4.37967491E+0	2.50000000E+0	0.00000000E+0	0.00000000E+0						3
0.00000000E+0	0.00000000E+0	-7.45375000E+2	4.37967491E+0							4

6.3 Molekulare Parameter

Tabelle 6.5: Für kinetische Modellierung der Reaktionen des 2,5-Dimethylfurans verwendete Rotationskonstanten A, B und C, Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}$ (skaliert mit 0,99) und Rotationssymmetriezahlen σ berechnet auf CBS-QB3-Niveau.^{125,127}

Spezies σ	A B C/ cm^{-1}	$\tilde{\nu}_i / \text{cm}^{-1}$
25DMF 2	0,206 0,071 0,054	126,85, 139,98, 185,76, 254,92, 280,44, 396,07, 606,96, 623,51, 636,41, 692,62, 790,88, 835,52, 931,48, 966,36, 1003,06, 1019,27, 1033,65, 1051,31, 1057,71, 1219,45, 1221,41, 1229,88, 1370,75, 1402,08, 1407,89, 1459,38, 1459,38, 1477,48, 1481,46, 1590,76, 1640,9, 2990,67, 2991,82, 3035,44, 3035,79, 3084,73, 3084,82, 3201,86, 3214,87
25DMF2H 1	0,181 0,072 0,056	112,56, 146,29, 216,32, 229,68, 282,08, 367,89, 472,83, 542,9, 561,73, 626,99, 744,17, 825,59, 858,61, 903,22, 919,84, 986,73, 1021,52, 1029,81, 1044,18, 1075,99, 1109,18, 1240,35, 1266,89, 1322,24, 1332,82, 1386,06, 1403,78, 1408,15, 1449,34, 1457,87, 1470,12, 1479,76, 1523,04, 2918,2, 2972,95, 2999,53, 3008,2, 3068,24, 3078,7, 3082,2, 3184,85, 3205,92
25DMF3H 1	0,185 0,070 0,053	120,05, 152,18, 167,42, 226,14, 253,88, 318,57, 388,18, 566,77, 581,86, 651,63, 745,44, 834,39, 910,5, 917,03, 959,97, 983,22, 1019,19, 1022,97, 1058,03, 1114,68, 1173,41, 1206,31, 1222,42, 1302,9, 1338,45, 1391,77, 1407,01, 1450,73, 1456,86, 1458,88, 1469,92, 1476,23, 1700,69, 2850,96, 2897,47, 2938,09, 2998,82, 3024,01, 3046,9, 3068,24, 3091,98, 3200,23
25DMF2R 1	0,212 0,075 0,056	133,00, 179,36, 269,35, 280,97, 405,78, 530,21, 604,50, 617,77, 646,44, 698,77, 718,47, 743,52, 847,52, 901,55, 947,13, 969,85, 1012,14, 1029,56, 1042,30, 1209,67, 1247,43, 1297,67, 1385,25, 1395,64, 1410,61, 1455,00, 1471,75, 1510,90, 1562,32, 2987,96, 3030,70, 3088,31, 3139,64, 3202,64, 3218,69, 3238,79
25DMF3R 1	0,221 0,074 0,055	119,28, 132,36, 183,32, 251,10, 263,22, 397,70, 564,91, 596,55, 627,42, 691,20, 781,89, 916,56, 955,26, 1002,01, 1013,47, 1045,94, 1055,55, 1117,51, 1182,88, 1211,32, 1325,10, 1404,89, 1458,46, 1459,59, 1473,64, 1475,79, 1578,26, 1618,87, 2992,10, 2993,32, 3038,17, 3038,66, 3085,80, 3090,49, 3221,09
CH ₃ 6	9,549 9,549 4,774	501,97, 1389,49, 1389,49, 3071,40, 3248,59, 3248,59
2MF 1	0,295 0,118 0,086	125,32, 238,83, 333,83, 609,32, 634,60, 652,51, 729,75, 803,68, 863,04, 896,30, 928,94, 981,74, 1024,94, 1055,15, 1099,16, 1157,78, 1223,61, 1241,09, 1393,99, 1406,81, 1459,63, 1477,44, 1527,11, 1622,80, 2993,62, 3039,31, 3086,23, 3204,98, 3216,40, 3244,61
H ₂ 2	0,060	4375,01

(Fortsetzung Tabelle 6.5)

TS _{R5.5} 1	0,194 0,069 0,053	459,59i, 125,79, 163,67, 197,99, 254,11, 296,31, 341,87, 401,20, 422,54, 603,4, 623,48, 639,65, 695,25, 787,93, 932,53, 961,35, 999,97, 1016,22, 1030,99, 1050,15, 1052,62, 1217,77, 1221,76, 1235,81, 1377,53, 1401,71, 1458,38, 1461,78, 1475,33, 1479,10, 1544,45, 1609,06, 2993,77, 2994,57, 3039,86, 3039,86, 3059,45, 3088,19, 3094,32, 3205,68, 3218,85
TS _{R5.7} 1	0,145 0,068 0,057	444,29i, 100,90, 111,74, 125,23, 158,54, 241,89, 334,34, 483,86, 493,08, 555,96, 616,60, 651,24, 743,83, 776,50, 838,51, 867,07, 884,88, 926,87, 976,85, 1028,70, 1048,66, 1073,99, 1127,68, 1234,89, 1241,94, 1391,82, 1403,19, 1404,03, 1407,37, 1433,08, 1457,26, 1479,93, 1587,41, 2990,23, 3033,80, 3048,44, 3086,88, 3201,22, 3203,42, 3208,89, 3214,43, 3230,03
TS _{R5.6} 1	0,191 0,070 0,053	970,73i, 126,41, 159,57, 171,88, 262,45, 265,62, 395,13, 415,34, 518,66, 627,50, 644,02, 677,96, 728,96, 878,61, 979,41, 1022,37, 1059,03, 1062,86, 1081,06, 1112,46, 1133,97, 1151,63, 1310,64, 1322,70, 1376,98, 1479,24, 1546,19, 1551,90, 1595,76, 1600,86, 1601,48, 1614,14, 1634,93, 1702,96, 3165,11, 3175,53, 3220,15, 3229,38, 3257,43, 3263,09, 3384,58, 3404,07
TS _{R5.3} 1	0,193 0,068 0,053	2388,52i, 140,45, 152,60, 178,28, 260,87, 275,78, 396,62, 419,25, 630,42, 646,26, 650,04, 676,20, 739,61, 848,25, 916,92, 994,22, 1040,14, 1066,29, 1086,28, 1104,69, 1116,62, 1149,36, 1290,14, 1325,86, 1335,49, 1376,41, 1406,50, 1437,04, 1509,58, 1543,87, 1561,42, 1600,18, 1601,03, 1622,66, 1711,78, 3174,29, 3227,63, 3249,30, 3262,03, 3325,91, 3392,22, 3406,21
TS _{R5.4} 1	0,185 0,070 0,052	1940,70i, 142,14, 155,13, 175,77, 219,45, 237,96, 267,24, 306,72, 432,35, 634,82, 640,09, 664,09, 719,59, 884,70, 979,45, 1007,87, 1023,59, 1064,25, 1098,91, 1114,23, 1146,32, 1154,69, 1232,34, 1309,28, 1342,33, 1454,41, 1546,47, 1550,81, 1600,44, 1601,35, 1601,93, 1613,87, 1644,51, 1695,85, 1799,07, 3174,23, 3175,43, 3227,00, 3229,02, 3262,42, 3265,39, 3408,13

7 Literaturverzeichnis

- [1] K. Bozem, A. Nagl, C. Rennhak, *Energie für nachhaltige Mobilität* Springer Gabler, Wiesbaden, 2013.
- [2] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, *Erneuerbare Energie in Zahlen* Bonifatius GmbH, Paderborn, 2012.
- [3] Bundesministerium für Landwirtschaft und Ernährung, *Evaluations- und Erfahrungsbericht für das Jahr 2012*, 2013.
- [4] 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.
- [5] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, A. K. Dalai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, 14, 578.
- [6] G. Tian, R. Daniel, H. Li, H. Xu, S. Shuai, P. Richards, *Energy Fuels* **2010**, 24, 3898.
- [7] J. Warnatz, U. Maas, *Technische Verbrennung* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993.
- [8] A. Busch, »Stoßwellenuntersuchungen zum Zerfall stickstoffhaltiger Verbindungen mit spektroskopischen Methoden«. Dissertation: Karlsruher Institut für Technologie, 2010.
- [9] A. G. Gaydon, I. R. Hurle, *The shock tube in high-temperature chemical physics* First Ed.: Edward Arnold, London, 1964.
- [10] E. F. Greene, J. P. Toennies, *Chemical Reactions in Shock Waves* Chapman und Hall, London, 1963.
- [11] H. Oertel, *Stoßrohre* Springer-Verlag, Wien, New York, 1966.
- [12] A. Lifshitz, *Shock waves in chemistry* Marcel Dekker, New York, 1981.
- [13] A. L. Myerson, H. M. Thompson, P. J. Joseph, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3331.
- [14] A. L. Myerson, W. S. Watt, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 425.
- [15] D. F. Davidson, R. K. Hanson, In *Handbook of Shock Waves*. Hrsg. von G. Ben-Dor O. Igra, T. Elperin. Academic Press: San Diego, 2001, 741.

-
- [16] T. Just, In *Shock waves in chemistry*. Hrsg. von A. Lifshitz. Marcel Dekker: New York, 1981, 279.
- [17] A. Lifshitz, G. B. Skinner, D. R. Wood, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 5607.
- [18] S. Scherer, »Untersuchung pyrolytischer Reaktionen des Rußvorläufermoleküls Propargyl im Stoßwellenrohr«. Dissertation: Deutsches Institut für Luft und Raumfahrt e. V., Stuttgart, 2001.
- [19] V. Dose, U. Schmocker, G. Sele, *Z. Physik A* **1975**, 274, 1.
- [20] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics* Prentice Hall, New York, 1999.
- [21] S. A. Arrhenius, *Z. Phys. Chem* **1889**, 4, 226.
- [22] R. C. Tolman, *Statistical Mechanics with Applications to Physics and Chemistry* Chemical Catalog Co., New York, 1927.
- [23] F. A. Lindemann, *Trans. Faraday. Soc.* **1922**, 17, 598.
- [24] C. N. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc. A (London)* **1926**, 113, 230.
- [25] K. A. Holbrook, M. J. Pilling, S. H. Robertson, *Unimolecular Reactions* John Wiley und Sons, Chichester, 1996.
- [26] J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 114.
- [27] R. G. Gilbert, S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions* Blackwell Scientific, Oxford, 1990.
- [28] E. Goos, A. Burcat, B. Ruscic, *Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with updates from Active Thermochemical Tables (<http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/BURCAT.THR>)* **2013**.
- [29] Oak Ridge National Laboratory, *Thermodynamic Resource (<http://www.sandia.gov/HiTempThermo/mp4search.html>)*, Sandia National Laboratory for the US Department of Energy.
- [30] R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics* Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [31] W. Forst, *Unimolecular Reactions. A Concise Introduction* Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [32] P. L. Houston, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics* McGraw-Hill, New York, 2001.
- [33] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107.
- [34] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday. Soc.* **1935**, 31, 875.

-
- [35] T. Bentz, »Stoßwellenuntersuchungen zur Reaktionskinetik ungesättigter und teiloxidierter Kohlenwasserstoffe«. Dissertation: Karlsruher Institut für Technologie, 2007.
- [36] H. Hippler, N. Krasteva, F. Striebel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 3383.
- [37] E. V. Waage, B. S. Rabinovitch, *Chem. Rev* **1970**, 70, 377.
- [38] O. K. Rice, H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 1617.
- [39] L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **1928**, 32, 225.
- [40] L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **1928**, 32, 106.
- [41] R. A. Marcus, O. K. Rice, *J. Phys. Chem.* **1951**, 55, 894.
- [42] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 359.
- [43] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 349.
- [44] M. Quack, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, 78, 240.
- [45] J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 226.
- [46] J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 6017.
- [47] C. J. Cobos, J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1010.
- [48] M. Olzmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 3614.
- [49] M. Rohrig, E. L. Petersen, D. F. Davidson, R. K. Hanson, *Int. J. Chem. Kin.* **1996**, 28, 599.
- [50] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, 21, 411.
- [51] N. Cohen, K. R. Westberg, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, 12, 531.
- [52] J. W. Bozelli, A. Chang, A. M. Dean, *Proc. Combust. Inst.* **1994**, 25, 965.
- [53] W. Tsang, J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, 20, 609.
- [54] J. Warnatz, In *Combustion Chemistry*. Hrsg. von W. C. Gardiner. Springer Verlag: New York, 1984, 197.
- [55] D. Appel, J. P. Appleton, *Proc. Combust. Inst.* **1975**, 15, 701.
- [56] T. Bentz, *ARASKalib* **2008**, Universität Karlsruhe.
- [57] T. Bentz, *VisHom Version 2.0* **2008**, Universität Karlsruhe.
- [58] J. Warnatz, *HOMREA Version 2.5* **2002**, Universität Heidelberg (IWR).

-
- [59] 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, *Combust. Flame* **2013**, 160, 2291.
- [60] B. Sirjean, R. Fournet, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, W. Wang, M. A. Oehlschläger, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 1371.
- [61] A. Cuoci, A. Frassoldati, T. Faravelli, E. Ranzi, *XXXIV meeting of the Italian Section of the Combustion Institute* **2011**.
- [62] M. Olzmann, *Fortran-Programm eigvss*, private Mitteilung.
- [63] M. Olzmann, *Fortran-Programm sumejp*, private Mitteilung.
- [64] M. Olzmann, *Fortran-Programm densejp*, private Mitteilung.
- [65] M. Olzmann, *Fortran-Programm sacm*, private Mitteilung.
- [66] L. Ackermann, H. Hippler, P. Pagsberg, C. Reihs, J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5247.
- [67] J. Herzler, P. Frank, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1333.
- [68] E. Butler, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1943**, 39, 19.
- [69] R. A. Ogg, *J. Am. Chem. Soc* **1934**, 56, 526.
- [70] J. H. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 65, 722.
- [71] H. Mackle, A. R Ubbelohde, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1161.
- [72] R. J. Nichol, A. R Ubbelohde, *J. Chem. Soc.* **1952**, 415.
- [73] C. A. McDowell, B. G. Cox, *J. Chem. Phys* **1952**, 20, 1496.
- [74] J.-H. Yang, D. C. Conway, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 1296.
- [75] K. Wintergerst, »Reaktionskinetische Untersuchungen von verbrennungsrelevanten Methan und Methylreaktionen«. Dissertation: Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Stuttgart, 1993.
- [76] S. S. Kumaran, M.-C. Su, K. P. Lim, J. V. Michael, *Proc. Combust. Inst.* **1996**, 26, 605.
- [77] T. Bentz, M. Szöri, B. Viskolcz, M. Olzmann, *Z. Phys. Chem.* **2011**, 225, 1117.
- [78] X. Yang, R. S. Tranter, *Int. J. Chem. Kinet.* **2012**, 44, 433.
- [79] T. Varga, I. Zsély, T. Turányi, T. Bentz, M. Olzmann, *Int. J. Chem. Kinet.* **2013**, in press.
- [80] J. V. Michael, S. Kumaran, M. C. Su, K. P. Lim, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 319, 99.

-
- [81] D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. A. Cox, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R. W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, 34, 757.
- [82] P. Roth, T. Just, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* **1973**, 77, 1114.
- [83] T. Just, P. Roth, R. Damm, *Proc. Combust. Inst.* **1976**, 961.
- [84] T. Tanzawa, W. C. Gardiner, *Combust. Flame* **1980**, 39, 241.
- [85] L. S. Zelson, D. F. Davidson, R. K. Hanson, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer* **1994**, 52, 31.
- [86] T. Just, J. Troe, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 3068.
- [87] G. B. Skinner, R. C. Sweet, S. K. Davis, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 1.
- [88] Y. P. Yampolskii, *Kin. Katal. (Engl. Trans.)* **1974**, 15, 938.
- [89] N. S. Nametkin, L. V. Sherelkova, K. Kalinenko, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR (Engl. Trans.)* **1975**, 221, 239.
- [90] R. R. Baldwin, D. E. Hopkins, D. E. Malcolm, R. W. Walker, *Oxid. Comm.* **1984**, 6, 231.
- [91] I. S. Jayaweera, P. D. Pacey, *Int. J. Chem. Kinet.* **1988**, 20, 719.
- [92] V. D. Knyazev, A. Bencsura, S. I. Stoliarova, I. R. Slagle, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11346.
- [93] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids* Fourth Ed.: McGraw-Hill, Boston, 1987.
- [94] C. J. Jachimowski, *Comb. Flame* **1977**, 29, 55.
- [95] T. Tanzawa, W. C. Gardiner, *Proc. Combust. Inst.* **1979**, 563.
- [96] A. Bar-Nun, J. E. Dove, In *Shock tubes and waves: proceedings of the 12th International Symposium on Shock Tubes and Waves*. Hrsg. von A. Lifshitz, J. Rom. Magnes Press: Jerusalem, 1980, 457.
- [97] P. Frank, T. Just, *Comb. Flame* **1980**, 38, 231.
- [98] E. A. Sutton, *J. Chem. Phys* **1962**, 36, 2923.
- [99] R. W. Patch, *J. Chem. Phys* **1962**, 36, 1919.
- [100] T. A. Jacobx, R. R. Geidt, N. Cohen, *J. Chem. Phys* **1967**, 47, 54.
- [101] A. L. Myerson, W. S. Watt, *J. Chem. Phys* **1968**, 48, 425.
- [102] W. D. Breshears, P. F. Bird, *Proc. Combust. Inst.* **1973**, 211.
- [103] Y. Román-Leshkov, C. Barrett, Z. Liu, J. Dumesic, *Nature* **2007**, 447, 982.

-
- [104] J. B. Binder, R. T. Raines, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1979.
- [105] T. Thananattthanachon, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6616.
- [106] L. D. Schmidt, P. J. Dauenhauer, *Nature* **2007**, 447, 914.
- [107] M. A. Grela, V. T. Amorebieta, A. J. Colussi, *J. Phys. Chem* **1985**, 89, 38.
- [108] A. Lifshitz, C. Tamburu, R. Shashua, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 10655.
- [109] A. Lifshitz, C. Tamburu, R. Shashua, *J. Phys. Chem A* **1997**, 101, 1018.
- [110] M. Djokic, H.-H. Carstensen, K. M. V. Geem, G. B. Marin, *Proc. Comb. Inst.* **2013**, 34, 251.
- [111] J. M. Simmie, H. J. Curran, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5128.
- [112] J. M. Simmie, W. K. Metcalfe, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 8877.
- [113] R. Daniel, G. Tian, H. Xu, M. Wyszynski, X. Wu, Z.Huang, *Fuel* **2011**, 90, 449.
- [114] X. Wu, R. Daniel, G. Tian, H. Xu, Z. Huang, D. Richardson, *Applied Energy* **2011**, 88, 2305.
- [115] R. Daniel, G. Tian, H. Xu, M. Wyszynski, X. Wu, Z.Huang, *Fuel* **2011**, 90, 449.
- [116] Q. Li, J. Fu, X. Wu, C. Tang, Z. Huang, *Energy & Fuels* **2011**, 26, 917.
- [117] B. Sirjean, R. Fournet, *Proc. Combust. Inst.* **2013**, 34, 241.
- [118] B. Sirjean, R. Fournet, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 6675.
- [119] B. Sirjean, R. Fournet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 596.
- [120] X. Wu, Q. Li, J. Fu, C. Tang, Z. Huang, R. Daniel, G. Tian, H. Xu, *Fuel* **2012**, 95, 234.
- [121] E. Hu, X. Hu, X. Wang, Y. Xu, K. Dearn, H. Xu, *Tribology International* **2012**, 55, 119.
- [122] R. Daniel, H. Xu, C. Wang, D. Richardson, S. Shuai, *Applied Energy* **2012**, 98, 59.
- [123] C. Wang, H. Xu, R. Daniel, A. Ghafourian, J. Herreros, S. Shuai, X. Ma, *Fuel* **2013**, 103, 200.
- [124] D. Robaugh, W. Tsang, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 4159.

-
- [125] P. Friese, J. M. Simmie, M. Olzmann, *Proc. Comb. Inst.* **2013**, 34, 233.
- [126] P. Friese, T. Bentz, M. Olzmann, J. Simmie, *European Combustion Meeting, Cardiff, Wales*, **2011**.
- [127] J. M. Simmie, *Persönliche Mitteilung*.
- [128] L. I. Stiel, G. Thodos, *J. Chem. Eng. Data* **1962**, 7, 234.
- [129] R. Alvarez, I. Medina, J. L. Bueno, J. Coca, *J. Chem. Eng. Data* **1983**, 28, 155.
- [130] T. Bentz, B. Giri, H. Hippler, M. Olzmann, F. Striebel, M. Szöri, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 3812.
- [131] L. Genthner, »Stoßwellenuntersuchungen zur Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran«. Diplomarbeit: Karlsruher Institut für Technologie, 2011.

Publikationsliste

Referierte Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

P. Friese, J. M. Simmie, M. Olzmann *Proc. Comb. Inst.* **2013**, 34, 233.

Posterpräsentationen

P. Friese, T. Bentz, M. Olzmann, „Shock-tube study on the thermal decomposition of 2,5-dimethylfuran“, 1st Annual Meeting COST CM0901 - Detailed Models for Cleaner Combustion, Nancy (Frankreich), 2010.

P. Friese, T. Bentz, M. Olzmann, „Shock-tube study on the thermal decomposition of 2,5-dimethylfuran“, International Discussion Meeting: "Combustion Diagnostics - Key to Understanding Fundamental Flame Processes“, Seeheim/Jugenheim (Deutschland), 2010.

P. Friese, T. Bentz, M. Olzmann, J. Simmie „Shock-Tube Studies of Pyrolytic Reactions of 2,5-Dimethylfuran“, 5th European Combustion Meeting, Cardiff, Wales, 2011.

P. Friese, T. Bentz, M. Olzmann, „Shock-Tube Studies of the Pyrolysis of 2,5-Dimethylfuran“, 2nd Annual Meeting COST CM0901 - Detailed Models for Cleaner Combustion Saragossa (Spanien), 2011.

P. Friese, L. Genthner, J. Kiecherer, T. Bentz, M. Olzmann „Shock-Tube Studies of the Pyrolysis of 2,5-Dimethylfuran“, 34th International Symposium on Combustion, Warschau (Polen), 2012.