

Validierung von Reaktions- mechanismen für biogene Kraftstoffkomponenten

Dominik Friedemann Schuler

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
Institut für Verbrennungstechnik
Stuttgart



DLR

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt



Herausgeber

Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt

**Institut für
Verbrennungstechnik**

Pfaffenwaldring 38-40
70569 Stuttgart

Telefon
Telefax

(0 7 11) 68 62 - 3 08
(0 7 11) 68 62 - 5 78

Als Manuskript gedruckt.
Abdruck oder sonstige Verwendung
nur nach Absprache mit dem Institut gestattet

D93, Stuttgart

Validierung von Reaktionsmechanismen für biogene Kraftstoffkomponenten

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dominik Friedemann Schuler

aus Calw

Hauptberichter:	Prof. Dr. F. Zabel
Mitberichter:	Prof. Dr. U. Riedel
Mitberichter:	Prof. Dr.-Ing. E. Klemm

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juli 2016

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2016

Für meine Familie.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart. Prof. Dr. Uwe Riedel, dem Leiter der Abteilung Chemische Kinetik des Instituts für Verbrennungstechnik, bin ich für seine Unterstützung und Übernahme des Mitberichtes dankbar.

Prof. Dr. Friedhelm Zabel vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart danke ich für die Betreuung und seine stets konstruktive Kritik. Vor allen Dingen bin ich ihm für seine Geduld dankbar.

Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr. Elias Klemm und Prof. Dr. Frank Gießelmann für die Übernahme des Mitberichtes und des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Finanzierung der Arbeit im Rahmen des SFB 606. Bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des SFB 606, besonders den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Matthias Olzmann, bedanke ich mich für den fachlichen Austausch.

Besonderer Dank gebührt Dr. Clemens Naumann für die Betreuung der Arbeit in allen Teilbereichen; ohne ihn wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ebenfalls essenziell war der Beitrag von Norbert Ackermann im Labor, der mich tatkräftig unterstützt hat.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei Prof. Dr. Mahbub Kabir für die Zusammenarbeit bei den Experimenten am MRAS-Stoßrohr, Manfred Kapernaum für seine Synthesen und Destillationen und Dr. Jan-Hendrik Starcke für die CFD-Simulationen. Ebenfalls hilfreich waren mir Dr. Elke Goos, Dr. Jürgen Herzler und Dr. Marina Braun-Unkoff.

Allen Kolleginnen und Kollegen danke ich für eine wunderbare Zeit, für die wissenschaftlichen aber gerade auch für die abseitigen Diskussionen und Gespräche. Hervorheben möchte ich dabei Tunei und Göksel, die mir zu guten Freunden geworden sind.

Zuletzt möchte ich meiner Familie ein großes Dankeschön auszusprechen, für ihre unglaubliche Unterstützung während der ganzen Zeit.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	vii
Abstract	ix
Abkürzungen und Formelzeichen	xi
1. Einleitung	1
1.1. Biogene Kraftstoffkomponenten	1
1.2. Funktionsweise eines Stoßrohrs	2
1.3. Die <i>Single-Pulse</i> -Technik	5
1.4. Verwandte Forschungen	6
2. Experimenteller Aufbau	9
2.1. <i>Single-Pulse</i> -Stoßrohranlage	9
2.1.1. Aufbau	9
2.1.2. Schnelle Probenahme	10
2.1.3. Bereitung der Testgasmischungen	11
2.1.4. Versuchsdurchführung und Probenahme	15
2.1.5. Analyse des Produktgases	15
2.2. MRAS-Stoßrohr	19
2.2.1. Aufbau	19
2.2.2. Testgasmischungen	20
2.2.3. Analyse	20
2.2.4. Kalibrierung von 2,5-Dimethylfuran	21
2.2.5. Kalibrierung von Kohlenstoffmonoxid	22
2.2.6. Absorptionsquerschnitt Ethin	22
3. Methode	25
3.1. Schnelle Probenahme	25
3.2. Totvolumen	26
3.2.1. Druckprofil im Totvolumen	27
3.2.2. Numerische Strömungssimulation der Probenahme	27
3.2.3. Temperaturerhöhung des Gases im Totvolumen durch Kompression	31
3.2.4. Anteil des Gases aus dem Totvolumen im Probevolumen	31
3.2.5. Schlussfolgerung	32
3.3. Korrektur der Reaktionstemperatur	33
3.3.1. Distickstoffmonoxid-System	34
3.3.2. 1,1,1-Trifluorethan-System	35
3.3.3. Anpassung der Reaktionstemperatur an die Referenzsysteme	36

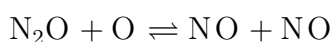
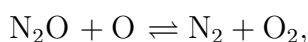
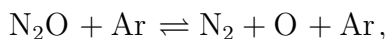
3.4.	Simulationsrechnungen	40
3.4.1.	Simulationen mit experimentell bestimmtem Druckprofil	40
3.4.2.	Reaktionsmechanismen	40
3.4.3.	Reaktionsflussanalyse	41
3.4.4.	Störungsanalyse	42
4.	Untersuchung der Pyrolyse von Butanol	45
4.1.	Untersuchung der Produktverteilung der Pyrolyse von Butanol	45
4.2.	Mechanismen der Pyrolyse von Butanol	49
4.2.1.	Chemisch-kinetisches Verbrennungsmodell <i>Livermore12</i>	49
4.2.2.	Chemisch-kinetisches Verbrennungsmodell <i>Milano14</i>	50
4.2.3.	Chemisch-kinetisches Verbrennungsmodell <i>Nancy08</i>	50
4.3.	Ergebnisse und Diskussion der Pyrolyse von 1-Butanol	51
4.3.1.	Abbau von 1-Butanol	51
4.3.2.	1-Hydroxybut-1-yl-radikal in der 1-Butanolpyrolyse	54
4.3.3.	Bildung und Abbau von Ethanal in der 1-Butanolpyrolyse	58
4.3.4.	Bildung von Methan in der 1-Butanolpyrolyse	59
4.3.5.	Bildung und Abbau von Ethan in der 1-Butanolpyrolyse	60
4.3.6.	Bildung und Abbau von Ethen in der 1-Butanolpyrolyse	61
4.3.7.	Bildung und Abbau von Ethin in der 1-Butanolpyrolyse	62
4.3.8.	Bildung und Abbau von Propen in der 1-Butanolpyrolyse	63
4.3.9.	Bildung und Abbau von Allen in der 1-Butanolpyrolyse	64
4.3.10.	Bildung und Abbau von 1-Buten in der 1-Butanolpyrolyse	66
4.3.11.	Bildung und Abbau von 1,3-Butenin in der 1-Butanolpyrolyse	68
4.4.	Ergebnisse und Diskussion der 2-Butanolpyrolyse	71
4.4.1.	Abbau von 2-Butanol	71
4.4.2.	Bildung und Abbau von Buten in der 2-Butanolpyrolyse	73
4.4.3.	Bildung und Abbau von Propen in der 2-Butanolpyrolyse	81
4.4.4.	Bildung und Abbau von Allen in der 2-Butanolpyrolyse	83
4.4.5.	Bildung von Methan in der 2-Butanolpyrolyse	84
4.4.6.	Bildung und Abbau von Ethan in der 2-Butanolpyrolyse	85
4.4.7.	Bildung und Abbau von Ethen in der 2-Butanolpyrolyse	86
4.4.8.	Bildung von Ethin in der 2-Butanolpyrolyse	87
4.4.9.	Bildung und Abbau von Ethanal in der 2-Butanolpyrolyse	88
4.4.10.	Bildung und Abbau von 1,3-Butenin in der 2-Butanolpyrolyse	90
4.5.	Ergebnisse und Diskussion der iso-Butanolpyrolyse	92
4.5.1.	Abbau von <i>iso</i> -Butanol	92
4.5.2.	Bildung und Abbau von <i>iso</i> -Buten in der <i>iso</i> -Butanolpyrolyse	95
4.5.3.	Bildung und Abbau von Propen in der <i>iso</i> -Butanolpyrolyse	99
4.5.4.	Bildung von Methan in der <i>iso</i> -Butanolpyrolyse	100
4.5.5.	Bildung und Abbau von Ethan in der <i>iso</i> -Butanolpyrolyse	101
4.5.6.	Bildung und Abbau von Ethen in der <i>iso</i> -Butanolpyrolyse	102
4.5.7.	Bildung und Abbau von Ethin in der <i>iso</i> -Butanolpyrolyse	103
4.5.8.	Bildung und Abbau von Ethanal in der <i>iso</i> -Butanolpyrolyse	104
4.5.9.	Bildung und Abbau von Allen in der <i>iso</i> -Butanolpyrolyse	106
4.5.10.	Bildung und Abbau von Propin in der <i>iso</i> -Butanolpyrolyse	107

4.5.11. Bildung und Abbau von 1-Buten in der <i>iso</i> -Butanolpyrolyse . . .	108
4.5.12. Bildung und Abbau von 1,3-Butadien in der <i>iso</i> -Butanolpyrolyse	111
4.5.13. Bildung und Abbau von 1,3-Butenin in der <i>iso</i> -Butanolpyrolyse	112
4.6. Bewertung der Reaktionsmechanismen	113
5. Untersuchung der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran	115
5.1. Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran	115
5.1.1. Chemisch-kinetisches Verbrennungsmodell <i>Galway13</i>	116
5.1.2. Chemisch-kinetisches Verbrennungsmodell <i>Nancy13</i>	116
5.2. Untersuchung der Produktverteilung der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran	116
5.3. Kohlenstoffmonoxidbildung bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran . .	118
5.4. Ergebnisse und Diskussion der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse	120
5.4.1. Einleitungsschritte der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran	120
5.4.2. Kohlenstoffmonoxidbildung in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse . .	123
5.4.3. Ethan in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse	128
5.4.4. 1,3-Butadien in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse	130
5.4.5. Ethen in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse	132
5.4.6. Ethin in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse	133
5.4.7. 1,3-Cyclopentadien in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse	135
5.4.8. 1,3-Butenin in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse	137
5.4.9. 1,3-Butadiin in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse	140
5.4.10. 2-Methylfuran in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse	141
5.4.11. Toluol in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse	143
5.4.12. Benzol in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse	145
5.4.13. Allen und Propin in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse	146
5.4.14. Weitere Produkte der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran	149
5.5. Bewertung der Reaktionsmechanismen für die 2,5-Dimethylfuranpyrolyse	150
6. Zusammenfassung und Ausblick	151
6.1. Experiment und Simulation	151
6.2. Pyrolyse von biogenen Kraftstoffkomponenten	152
6.3. Bewertung und Ausblick	153
Literaturverzeichnis	155
A. Reaktionsmechanismen	161
B. Verwendete Chemikalien	173

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Verbindungen 1-Butanol, 2-Butanol, *iso*-Butanol und 2,5-Dimethylfuran bei Bedingungen, die für die technische Verbrennung relevant sind, untersucht ($p = (8,20 \pm 0,65)$ bar, $T = 1190 - 1520$ K). Diese Verbindungen sind mögliche Komponenten zukünftiger Kraftstoffe. Die Reaktionen werden in Abwesenheit von Sauerstoff (Pyrolyse) in einem speziell für diese Untersuchungen konfigurierten *Single-Pulse*-Stoßrohr hinter reflektierten Stoßwellen untersucht. Das Stoßrohr wird dabei nicht, wie klassischerweise beim *Single-Pulse* üblich, mit einem *Dump-Tank* betrieben, der die reflektierte Stoßwelle streut und somit eine mehrfachreflektierte Welle verhindert. Stattdessen wird das erneute Erhitzen des Reaktionsgases nach der Reaktionsdauer mittels einer schnellen Probenahme verhindert. Die Probenahme in ein zuvor evakuiertes Gefäß an der Seitenwand des Stoßrohres findet mittels elektrisch angetriebener, schnellschaltender Ventile statt, bevor die mehrfach reflektierte Stoßwelle eintrifft. Die so eingeschlossene Probe wird mittels Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor und Massenspektrometer untersucht. Als Ergebnis der Experimente werden Produktverteilungen erhalten.

Die Reaktionsbedingungen werden durch die Messung der Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle und die Aufnahme eines Druckprofils bestimmt. Außerdem werden als Referenzsysteme der Zerfall von Distickstoffmonoxid



und 1,1,1-Trifluorethan



vermessen, aus deren Reaktionsfortschritt eine korrigierte Temperatur abgeleitet wird.

Die Experimente werden mit der Simulationsumgebung Chemkin II und kinetischen Reaktionsmodellen aus der Literatur simuliert, um die Produktverteilungen aus Experiment und Simulation gegenüber zu stellen. Zur besseren Charakterisierung der Unterschiede zwischen den Modellen werden Reaktionsfluss- und Störungsanalysen durchgeführt.

Mit Hilfe dieser Daten kann Verbesserungspotential in den Mechanismen identifiziert werden und Ansätze für eine Optimierung können aufgezeigt werden.

Bei der Pyrolyse der Butanolisomere wurden die Hauptprodukte Ethen, Ethin, Ethan, Methan und Propen quantifiziert. In geringeren Konzentrationen wurden die Produkte Ethanal, 1,3-Butadien, 1,3-Butadiin, 1-Buten, *iso*-Buten, Propen, Propin und Allen nachgewiesen. Für die Simulationen wurden die Reaktionsmodelle von Sa-

rathy *et al.* [1] (*Livermore12*), Ranzi und Faravelli [2–5] (*Milano14*) und Moss *et al.* [6] (*Nancy08*) verwendet. Dabei zeigen sich einerseits teils erstaunlich gute Vorhersagen der experimentellen Daten, andererseits bei einigen Produktspezies auch eine große Diskrepanz der Vorhersagen der Mechanismen untereinander sowie zum Experiment. So zeigt *Livermore12* im Gesamtbild die besten Vorhersagen für die Produkte der Pyrolyse, bei einigen Spezies liefern jedoch die Simulationen mit *Milano14* ein besseres Bild. Die Vorhersagen von *Nancy08* ähneln für 1-Butanol denen von *Milano14*, für die Isomere 2-Butanol und *iso*-Butanol zeigt *Nancy08* jedoch deutliche Schwächen.

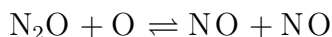
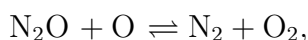
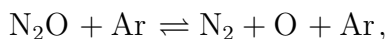
Bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran wurden die Hauptprodukte Kohlenstoffmonoxid, Ethan, Ethen, Ethin und 1,3-Butenin nachgewiesen. Weitere quantifizierte Produkte sind Allen, Benzol, 1,3-Butadien, 1,3-Butadiin, 1-Buten, 2-Butin, 1,3-Cyclopentadien, 2-Methylfuran, Propen, Propin und Toluol. In Spuren nachgewiesen, aber nicht quantifiziert, wurden die Spezies (*E*)-2-Buten, (*Z*)-2-Buten und 1-Pentin. Simulationen wurden mit den Mechanismen von Somers *et al.* [7] (*Galway13*) und Sirjean *et al.* [8] (*Nancy13*) durchgeführt. Die Mechanismen zeigen in den Hauptprodukten eine gute Übereinstimmung untereinander und mit den experimentell gewonnenen Daten. Bei den Nebenprodukten kommt es jedoch auf Grund der Unterschiede in den Mechanismen zu unterschiedlichen Vorhersagen. Dies führt dazu, dass manche Spezies von *Galway13*, andere dagegen von *Nancy13* besser vorhergesagt werden.

Neben den Untersuchungen im *Single-Pulse*-Stoßrohr wurde in einem weiteren Stoßrohr hinter reflektierten Stoßwellen zeitaufgelöst die Bildung von Kohlenstoffmonoxid bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran gemessen. Kohlenstoffmonoxid wurde dabei mittels Absorptionmessungen bei einer Wellenlänge von 151,0 nm detektiert. Das ebenfalls auf dieser Wellenlänge absorbierende Edukt 2,5-Dimethylfuran und das Produkt Ethin wurden bei der Vorhersage der Absorption berücksichtigt. Im Rahmen der Messgenauigkeit decken sich die gefundenen Absorptionen mit den von den Modellen vorhergesagten Werten, so dass die Messungen die Reaktionsmodelle unterstützen.

Abstract

This thesis presents a study of the pyrolytic reactions of the possible future fuel compounds 1-butanol, 2-butanol, *iso*-butanol and 2,5-dimethylfuran at combustion temperatures. The reactions take place in a stainless steel single pulse shock tube behind reflected shock waves ($p = (8,20 \pm 0,65)$ bar, $T = 1190 - 1520$ K). The single pulse shock tube is used with a fast sampling device instead of the dump tank usually used. Instead of dampening the reflected shock wave in order to avoid further alteration of the reaction mixture after the passage of the wave, the sampling was timed to be finished before any rereflected shock could arrive. The sample is transferred into an evacuated sampling vessel positioned laterally to the shock tube *via* electrical driven valves. The product gas obtained is analysed *via* a gas chromatograph equipped with a flame ionisation detector and a mass spectrometer.

Reaction parameters are calculated by measuring the velocity of the incoming shock-wave. Additionally, a pressure profile is measured *via* a piezoelectric pressure sensor. The reaction temperature is calibrated using the thermal decay of nitrous oxide



and 1,1,1-trifluoroethane



as reference systems. The experiments are simulated with the Chemkin II package using kinetic reaction models from literature. The product distributions of the experiments and simulations are compared. To better understand the differences in the models and in the simulation results, reaction path analysis and perturbation analysis are performed. Based on the results of these, options for improvement and optimization approaches are identified in the mechanisms.

The main products identified in the pyrolysis of butanol are ethane, ethylene, ethyne, methane, and propene. By-products which are quantified are ethanal, 1,3-butadiene, 1,3-butadiyne, 1-butene, *iso*-butene, propylene, propyne, and allene. Simulations are performed with the reaction models from Sarathy *et al.* [1] (*Livermore12*), Ranzi and Faravelli [2–5] (*Milano14*) and Moss *et al.* [6] (*Nancy08*). In some cases, the simulation results are in surprisingly good agreement with the experimental results of this work, but for other products the predictions of these models differ quite strongly between each other and from the experiments. Overall, the *Livermore12* results predict the products of the pyrolysis quite well, but for some species *Milano14* shows better agreement. The predictions of *Nancy13* are similar to the results of *Milano14* for the 1-butanol pyrolysis but for 2-butanol and *iso*-butanol the results of *Milano14* are in much better

agreement with the experimental results of this study.

The main products found in the pyrolysis of 2,5-dimethyl furane are carbon monoxide, ethane, ethylene, ethyne, and 1,3-butenyne (vinylacetylene). Further quantified products are allene, benzene, 1,3-butadiene, 1,3-butadiyne, 1-butene, 2-butyne, 1,3-cyclopentadiene, 2-methylfurane, propene, propyne, and toluene. Small amounts of (E)-2-butene, (Z)-2-butene, and 1-pentene are verified but not quantified. Simulations are performed with the reaction models of Somers *et al.* [7] (*Galway13*) and Sirjean *et al.* [8] (*Nancy13*). For the main products, the mechanisms are in good agreement with each other and the experimental results. For the byproducts the models differ in their predictions. In some cases *Galway13* in other cases *Nancy13* agrees better with the experimental results of this study.

In another shock tube, time-resolved measurements of carbon monoxide yields in the pyrolysis of 2,5-dimethyl furane behind reflected shock waves are performed. Carbon monoxide is measured using the absorption at a wavelength of 151.0 nm. Both the educt 2,5-dimethyl furane and the product ethyne, which also absorb at this wavelength, are taken into account using the reaction models. The results of the measurements and the simulations with *Galway13* and *Nancy13* agree within the expected measurement accuracy. Therefore, the measurements support the reaction models.

Abkürzungen und Formelzeichen

Tab. 1. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
<i>Livermore12</i>	Reaktionsmechanismus [1]
<i>Milano14</i>	Reaktionsmechanismus [2–5]
<i>Nancy08</i>	Reaktionsmechanismus [6]
<i>Galway13</i>	Reaktionsmechanismus [7]
<i>Nancy13</i>	Reaktionsmechanismus [8]
Ar _{SR}	Argon im Stoßrohr
Ar _{VT}	Argon im Totvolumen
Ar _{St}	Argon hinter der einfallenden Stoßwelle
Abb.	Abbildung, Abbildungen
Abs.	Abschnitt, Unterkapitel
Tab.	Tabelle, Tabellen
VT	Totvolumen
SR	Stoßrohr
St	Stoßwelle
UV	Ultraviolett
RON	Research Octane Number
ABE	Aceton, Butanol, Ethanol
#123	Laufende Nummer der Experimente im <i>Single-Pulse</i> -Stoßrohr
B-123	Reaktionsnummern ausgewählter Reaktionen in den Butanolmechanismen
F-12	Reaktionsnummern ausgewählter Reaktionen in den 2,5-Dimethylfuranmechanismen
GC	Gaschromatograph
MS	Massenspektrometer
FID	Flammenionisationsdetektor
MW	Mikrowellen
PM	Photomultiplier
2,5-DMF	2,5-Dimethylfuran
1,1,1-TFE	1,1,1-Trifluoethan
ARAS	Atom-Resonanz-Absorptions-Spektrometrie
MRAS	Molekül-Resonanz-Absorptions-Spektrometrie

Tab. 2. Formelzeichenverzeichnis

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
t	s	Zeit
T	°C, K	Temperatur
p	bar	Druck
V	l, m ³	Volumen
ρ	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Dichte
u	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Geschwindigkeit
a	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Schallgeschwindigkeit
H	$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$	spezifische Enthalpie
κ		Isentropenexponent
M	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Molmasse
\bar{M}		Machzahl
c_V	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen
c_p	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	molare Wärmekapazität bei konstantem Druck
R	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	universale Gaskonstante
\mathcal{A}_{ni}		Anteil der Reaktion i an der Bildung einer Spezies n
\mathcal{B}_{ni}		Anteil der Reaktion i am Abbau einer Spezies n
n		Index der Spezies im Reaktionsmechanismus
i		Index der Reaktion im Reaktionsmechanismus
c	$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$	molare Konzentration
X	ppm	Molenbruch, Stoffmengenanteil
$[n]_t$	ppm	Molenbruch der Spezies n zum Zeitpunkt t
q	$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{s}}$	Reaktionsfortschritt
Q		integrierter Reaktionsfortschritt, Gesamtreaktionsfortschritt
k_f		Geschwindigkeitskonstante der Vorwärtsreaktion
k_r		Geschwindigkeitskonstante der Rückwärtsreaktion
σ	cm ²	Absorptionsquerschnitt
l	cm	Länge
A		Absorption
λ	nm	Wellenlänge
n	mol	Stoffmenge

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit trägt den Titel *Validierung von Reaktionsmechanismen für biogene Kraftstoffkomponenten*. Unter Reaktionsmechanismen werden hier chemisch-kinetische Reaktionsmodelle, die die Pyrolyse und Oxidation von bestimmten Substanzen beschreiben, verstanden. Pyrolyse wird hier als Synonym für die Reaktion in Abwesenheit von Sauerstoff verwendet. Biogene Kraftstoffkomponenten sind Stoffe, die sich aus Biomasse mittels katalytischer Verfahren oder Fermentation herstellen lassen und sich als Kraftstoff in Reinform oder zur Mischung mit anderen Kraftstoffen eignen. Betrachtet werden in dieser Arbeit die Verbindungen 1-Butanol, 2-Butanol, *iso*-Butanol und 2,5-Dimethylfuran. Die Reaktionsmodelle können beim Design neuer Kraftstoffmischungen helfen. Durch die genaue Kenntnis der Reaktionspfade können Schadstoffemissionen vorhergesagt und gegebenenfalls durch Änderung des Brennverfahrens oder der Kraftstoffzusammensetzung minimiert werden. Validiert werden die Reaktionsmechanismen durch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Pyrolyseexperimente hinter reflektierten Stoßwellen.

Die Arbeit ist in sechs Kapitel gegliedert. Nach einer kurzen Einleitung in die titelgebende Thematik und die Grundlagen der angewendeten Technik werden im zweiten Kapitel die Versuchsaufbauten beschrieben. Daran anschließend werden Experimente, Überlegungen und Rechnungen geschildert, die nötig sind, um die beim Experiment ablaufenden Prozesse zu verstehen und zu interpretieren. Auch wird die Simulation der ablaufenden Reaktionen mit den Reaktionsmechanismen erläutert. In den Kapiteln vier und fünf werden die Ergebnisse der Experimente und der Simulationen gegenübergestellt und diskutiert. Kapitel sechs schließlich fasst die Ergebnisse zusammen und zeigt einen Ausblick auf mögliche weitere Untersuchungen.

1.1. Biogene Kraftstoffkomponenten

Biokraftstoffe haben als regenerative Energiequelle für den Verkehr in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erfahren. Dafür gibt es mehrere Gründe: Die Vorräte an fossilen Energieträgern sind endlich, und auch wenn durch neue Fördertechniken noch immer neue Rohstoffvorkommen erschlossen werden, ist abzusehen, dass stetig steigende Nachfrage nicht unbegrenzt befriedigt werden kann [9]. Gleichzeitig setzen die Förderung und Verbrennung der fossilen Brennstoffe große Mengen an Kohlenstoffdioxid frei, das durch den Treibhauseffekt zur globalen Erwärmung beiträgt. Biogene Kraftstoffe sollen, da sie aus erneuerbaren Rohstoffen gewonnen werden, dazu beitragen, diese Probleme zu lösen. Ein weiteres Argument für den Einsatz alternativer Kraftstoffe ist die Unabhängigkeit von rohstoffreichen Drittstaaten aus politischen Gründen. Kritik an den Biokraftstoffen erwächst aus dem Konflikt zwischen Lebensmittelproduktion und Kraftstoffproduktion aus Pflanzen oder Pflanzenteilen.

Bei Biokraftstoffen der ersten Generation aus z.B. Zuckerrohr und Mais besteht dabei eine unmittelbare Konkurrenz zwischen Teller und Tank, die die Preise für die Lebensmittel erhöht. Biokraftstoffe der zweiten Generation werden zwar nicht direkt aus Lebensmitteln gewonnen, benötigen aber zu ihrem Anbau Ackerflächen, die somit der Lebensmittelproduktion nicht mehr zur Verfügung stehen. Auch die Gewinnung neuer landwirtschaftlich genutzter Flächen durch Rodung stellt in diesem Zusammenhang ein Problem dar [9, 10].

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Butanolisomere 1-Butanol, 2-Butanol und *iso*-Butanol (2-Methylpropan-1-ol) können aus Biomasse gewonnen werden. Für das vierte Butanolisomer *tert*-Butanol (2-Methylpropan-2-ol) existiert derzeit kein Verfahren zur Herstellung aus Biomasse. Es wird auch auf Grund seiner Eigenschaften nicht als Kraftstoff in Betracht gezogen und wurde deshalb in dieser Arbeit nicht untersucht. Für 1-Butanol gibt es z.B. die Möglichkeit der ABE-Fermentation (ABE: Aceton, Butanol, Ethanol) [11]. Eine weitere Möglichkeit ist, aus Biomasse zunächst Synthesegas herzustellen und aus diesem über katalytische Prozesse Alkohole zu produzieren [12]. Gegenüber Ethanol, der derzeit meist genutzten Biokraftstoffkomponente für Ottomotoren, hat es einige Vorteile: Butanol weist eine höhere Energiedichte, einen niedrigeren Dampfdruck und eine geringere Löslichkeit in Wasser auf. Die Klopfestigkeit, d.h. die RON (Research Octane Number), ist bei 2-Butanol und *iso*-Butanol noch etwas höher als bei Ethanol, das wegen seiner hohen Klopfestigkeit als Antiklopfmittel eingesetzt wird. Auch ist Butanol weniger korrosiv als Ethanol. Untersuchungen legen nahe, dass sauerstoffhaltige Spezies die Rußneigung bei der Verbrennung reduzieren können [9].

Butanol ist wegen seiner besonderen Eignung für die motorische Verbrennung und der möglichen Herstellung aus Biomasse in den letzten Jahren in den Fokus der Forschung gerückt. Es gibt eine Vielzahl von wissenschaftlichen Veröffentlichungen, sowohl zu möglichen Herstellungsrouten, Laborexperimenten und Motorexperimenten als auch theoretische Arbeiten und Reaktionsmechanismen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Reviews von Westbrook *et al.* [9], Sarathy *et al.* [13] und Bergthorson *et al.* [14] übersichtlich zusammengefasst.

2,5-Dimethylfuran ist eine weitere mögliche Kraftstoffkomponente für Biokraftstoffe. Es kann aus Hexosen oder Polyhexosen wie Zellulose über eine zweistufige, katalytische Hydrierung hergestellt werden [15, 16]. 2,5-Dimethylfuran ist Ethanol und auch Butanol in seinen Eigenschaften überlegen. So sind die Energiedichte und der RON-Wert höher. Außerdem ist 2,5-Dimethylfuran praktisch unlöslich in Wasser. Auch wenn die Energiedichte von 2,5-Dimethylfuran auf das Gewicht bezogen deutlich niedriger ist als von konventionellem Kraftstoff, so ist die Energiedichte auf das Volumen bezogen durchaus konkurrenzfähig [12].

1.2. Funktionsweise eines Stoßrohrs

Messungen hinter Stoßwellen bzw. hinter reflektierten Stoßwellen sind ein wichtiges Werkzeug zur Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten, Reaktionspfaden und zur Validierung von Reaktionsmechanismen bei hohen Temperaturen. Der Vorteil dieser Technik ist, dass die Anzahl der Parameter, die die Verbrennung und Pyrolyse in technischen Systemen beeinflussen, unter den Laborbedingungen reduziert werden

können. Das Gas hinter der reflektierten Stoßwelle befindet sich nahezu in Ruhe, somit spielt die Strömung keine Rolle. Weitere Vorteile sind die rasche Aufheizung des Gases durch die Stoßwelle und damit ein definierter Start des Experiments sowie die relativ konstanten Reaktionsbedingungen. Das System kann dadurch als eindimensional und homogen angenommen werden, Durchmischung und räumliche Gradienten können also vernachlässigt werden. Die im Stoßrohr entscheidenden Parameter sind damit die Temperatur, der Druck und die Zusammensetzung des Gases. Zusammen mit anderen Techniken wie Untersuchungen in Flammen, der *Rapid-Compression-Machine* und dem *Jet-Stirred-Reactor* hilft das Stoßrohr die kinetischen Vorgänge bei Gasphasenreaktionen zu untersuchen. Die Erkenntnisse aus den Laborexperimenten fließen dann in Reaktionsmechanismen ein. Diese Reaktionsmechanismen können beispielsweise beim Design neuer Treibstoffmischungen eingesetzt werden oder, gekoppelt mit der Strömungsmechanik, bei der Entwicklung neuer technischer Anlagen wie Brennkammern helfen.

Ein Stoßrohr ist ein an beiden Enden verschlossenes Rohr, das durch eine Membran in zwei Teile gegliedert ist (Abb. 1.1). Diese werden als Hochdruck- bzw. Niederdruckteil oder als Treib- bzw. Laufrohr bezeichnet.

Die Bedingungen, die in den verschiedenen Phasen eines Experiments in den einzelnen Teilen des Stoßrohres herrschen, werden mit Zahlen von 1 bis 6 bezeichnet. Diese Zahlen werden den entsprechenden physikalischen Größen als Indizes zugeordnet. Zu Beginn des Experiments bei intakter Membran (Abb. 1.1) sind dies z.B. im Laufrohr Temperatur T_1 , Druck p_1 , Dichte ρ_1 und im Treibrohr entsprechend T_4 , p_4 , ρ_4 . Um



Abb. 1.1. Phase 1 des Stoßwellenexperiments: Bedingungen im Stoßrohr zu Beginn des Experiments [17].

das Experiment zu starten, wird die Membran zum Bersten gebracht (Abb. 1.2). Im Laufrohr bildet sich eine Stoßwelle aus, die mit Überschallgeschwindigkeit in Laufrichtung propagiert. In der Gegenrichtung im Treibrohr bildet sich ein Verdünnungsfächer. Erreicht die einfallende Stoßwelle das Ende des Laufrohres, wird sie reflektiert und läuft als reflektierte Stoßwelle in entgegengesetzter Richtung im Laufrohr zurück (Abb. 1.3). Die Experimente dieser Arbeit machen sich die Bedingungen T_5 , p_5 , ρ_5 , die hinter der reflektierten Stoßwelle herrschen, zu Nutze.

Um die Bedingungen hinter der reflektierten Stoßwelle zu bestimmen, werden einige vereinfachende Annahmen getroffen [18]:

- Das Gas im Laufrohr wird als ideales einatomiges Gas mit konstanter molarer Wärmekapazität angenommen.
- Die Wärmetönung der ablaufenden Reaktionen wird vernachlässigt (hohe Verdünnung).

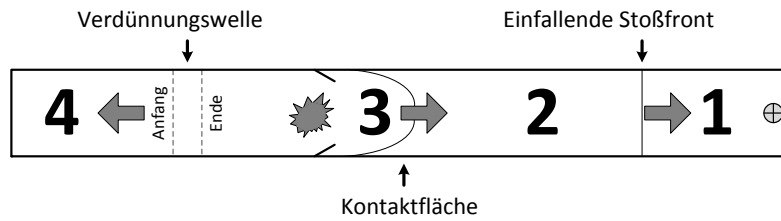


Abb. 1.2. Phase 2 des Stoßwellenexperiments: Propagieren der einfallenden Stoßwelle nach Platzen der Membran im Stoßrohr [17].

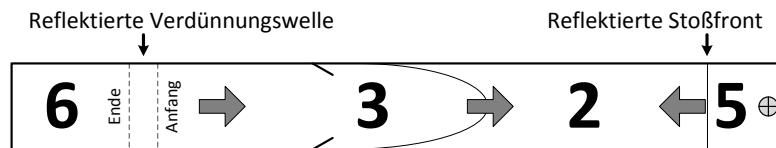


Abb. 1.3. Phase 3 des Stoßwellenexperiments: Propagieren der am Endflansch reflektierten Stoßwelle im Stoßrohr [17].

- Die Wechselwirkung der Stoßwelle mit der Wand wird vernachlässigt.
- Die Stoßwelle wird als planar und eindimensional angenommen.
- Die Dämpfung der Stoßwelle wird vernachlässigt – die Stoßwelle bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit.

Aus den Erhaltungsgleichungen für den Massenfluss, Impulsfluss und Energiefluss vor und hinter der reflektierten Stoßwelle (Rankine-Hugoniot-Gleichungen) [19]

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 \quad (1.1a)$$

$$\rho_1 u_1^2 + p_1 = \rho_2 u_2^2 + p_2 \quad (1.1b)$$

$$\frac{1}{2} u_1^2 + H_1 = \frac{1}{2} u_2^2 + H_2, \quad (1.1c)$$

mit der Dichte ρ , dem Druck p , der Stoßwellengeschwindigkeit u und der spezifischen Enthalpie H , lassen sich die folgenden Beziehungen

$$\frac{p_5}{p_1} = \frac{\frac{3\kappa-1}{\kappa-1} \bar{M}_1^2 - 2}{\bar{M}^2 + \frac{2}{\kappa-1}} \cdot \frac{\frac{2\kappa}{\kappa-1} \bar{M}_1^2 - 1}{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}}, \quad (1.2a)$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{\left(\frac{3\kappa-1}{\kappa-1} \bar{M}_1^2 - 2\right) \left(\frac{3-\kappa}{\kappa-1} + 2\bar{M}^2\right)}{\left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1}\right)^2 \bar{M}^2} \quad (1.2b)$$

ableiten. Dabei ist \bar{M} die Machzahl

$$\bar{M} = \frac{u_1}{a_1}$$

mit der Schallgeschwindigkeit a_1 im Gas vor der Stoßwelle

$$a_1 = \sqrt{\frac{\kappa RT_1}{M}},$$

der Molmasse M und dem Isentropenexponent κ

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v}.$$

Der Zustand hinter der reflektierten Stoßwelle, bei dem das Gas in Ruhe ist und bis zum Eintreffen der Verdünnungswelle relativ konstante Bedingungen herrschen, kann nun für unterschiedliche Messungen verwendet werden. Für zeitaufgelöste Konzentrationsmessungen hinter der reflektierten Stoßwelle (niedriger Millisekundenbereich) eignen sich vor allen Dingen optische Methoden [20], wie sie im Rahmen dieser Arbeit im MRAS-Stoßrohr (MRAS: Molekül-Resonanz-Absorptions-Spektrometrie) verwendet wurden. Hier können aber in der Regel nicht mehr als zwei Spezies simultan erfasst werden [20]. Eine relativ neue aber vielversprechende Methode ist die Kopplung mit Flugzeitmassenspektrometern, die durch einen Skimmer im Endflansch Gas auskoppeln und in Echtzeit analysieren [21].

Das *Single-Pulse*-Stoßrohr, das in dieser Arbeit verwendet wird, liefert dagegen keine zeitaufgelösten Daten, dafür kann das Produktspektrum nach der Reaktionsdauer im Detail analysiert und eine große Anzahl an stabilen Spezies identifiziert werden. Die Hauptaufgabe der *Single-Pulse*-Technik ist es, eine Basis experimenteller Daten für Simulationen und Validierungen theoretischer Vorhersagen zu liefern [20]. Die hier verwendete Technik wird im folgenden diskutiert.

1.3. Die Single-Pulse-Technik

Die klassische *Single-Pulse*-Technik mit einem sogenannten *Dump-Tank* wird von Tsang und Lifshitz ausführlich beschrieben [20]. In diesem Abschnitt sind einige wichtige Punkte zusammengefasst.

Der reflektierte Stoß propagiert durch das Testgas und trifft schließlich auf die Kontaktfläche zwischen Testgas und Treibergas, wodurch ein Expansionsfächer gebildet wird, der in entgegengesetzter Richtung zur reflektierten Stoßwelle wandert (Abb. 1.4). Die Reaktionsmischung wird dadurch abgekühlt und die Reaktionen werden

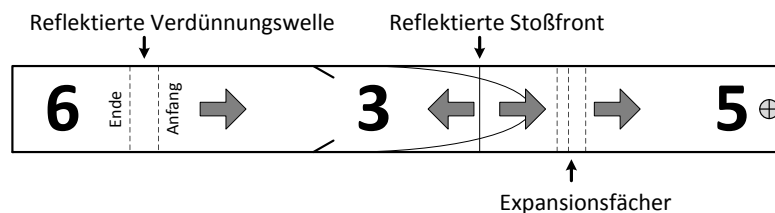


Abb. 1.4. Phase 4 des Stoßwellenexperiments: Abkühlung der Reaktionsgasmischung durch den Expansionsfächer, der beim Auftreffen der reflektierten Stoßwelle auf die Kontaktfläche entsteht.

zum Stillstand gebracht. Um diese Mischung nun zu analysieren, darf sie nicht weiter verändert werden, ein erneutes Erhitzen durch die mehrfach reflektierte Stoßwelle ist zu vermeiden. Klassischerweise wird dazu ein *Dump-Tank* benutzt. In der ersten durch Glick *et al.* [22] beschriebenen *Single-Pulse*-Anlage ist der *Dump-Tank* am Ende des Treibrohres angebracht, durch eine Membran getrennt und evakuiert. Die Membran zum *Dump-Tank* wird zu einem definierten Zeitpunkt zum Platzen gebracht, um die reflektierte Stoßwelle zu zerstreuen und eine Mehrfachreflektion zu verhindern. Der *Dump-Tank* hat dabei ein um mindestens eine Größenordnung größeres Volumen als das Volumen des Laufrohres [20].

Der *Dump-Tank* kann sich auch in einem 45° -Winkel zum Laufrohr befinden. Hier ist der *Dump-Tank* nicht evakuiert, sondern mit Gas gefüllt. Diese Technik wird von Lifshitz *et al.* [23–25] und im Stoßrohr der National Defense Academy in Japan [26–29] angewendet. Die Probenahme erfolgt dann jeweils Sekunden nach dem reflektierten Stoß.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete *Single-Pulse*-Stoßrohr verzichtet auf einen *Dump-Tank*; hier wird die reflektierte Stoßwelle nicht gestreut. Eine Gasprobe wird jedoch durch eine schnelle Probenahme im Millisekundenbereich nach dem reflektierten Stoß genommen. Die Beprobung ist dadurch vor dem Eintreffen der mehrfach reflektierten Stoßwelle abgeschlossen (s. Abs. 2.1.2 und 3.1)

Jede dieser drei Techniken hat ihre spezifischen Vor- und Nachteile. So ist das Timing des Platzens der Membran im ersten Fall (*Dump-Tank* am Ende des Treibrohres) kritisch. Ein *Dump-Tank* im Laufrohr muss dagegen mit der Probegasmischung gefüllt werden, was zu großem Bedarf an Reaktionsmischung führt. Das Füllen des *Dump-Tank* mit reinem Badgas erfordert den Einsatz eines Ventils, das erst kurz vor dem Experiment geöffnet wird, hier wird die Verdünnung der Reaktionsmischung riskiert. In jedem Fall stellt die große Öffnung zum *Dump-Tank* eine Unregelmäßigkeit in der Stoßrohrwand dar, die die Bildung der Stoßwelle beeinflusst [20]. Die in der vorliegenden Arbeit angewendete Technik ohne *Dump-Tank* weist als Nachteil ein Totvolumen zwischen dem Stoßrohr und den schnell schaltenden Ventilen auf, das berücksichtigt werden muss. Auf das Totvolumen wird im Abs. 3.2 näher eingegangen. Allen *Single-Pulse*-Methoden ist gemein, dass neben der Aufheizung des Gases auch der weitere Temperaturverlauf und die Abkühlung, die den Reaktionsfortschritt „einfriert“, berücksichtigt werden müssen. Dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten, beispielsweise die Bestimmung einer mittleren Temperatur und Reaktionsdauer oder die Anwendung eines Temperaturprofils. Details hierzu werden im Abschnitt 3.3 beschrieben.

1.4. Verwandte Forschungen

Untersuchungen von Butanolisomeren im *Single-Pulse*-Stoßrohr, ähnlich zu denen in der vorliegenden Arbeit vorgestellten, wurden auch bereits von Yasunaga *et al.* [30] durchgeführt. Außerdem gibt es Arbeiten mit Zugabe von 1,3,5-Trimethylbenzol als Radikalfänger [31, 32] im *Single-Pulse*-Stoßrohr.

Teile der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zum 2,5-Dimethylfuran wurden vom Autor bereits veröffentlicht [33]. Zu 2,5-Dimethylfuran wurden in den letzten Jahren viele theoretische und experimentelle Studien durchgeführt, z.B. Stoßrohruntersuchungen (Friese *et al.* [34]). Ein guter Überblick über die veröffentlichten Studien zu

2,5-Dimethylfuran ist in [8] gegeben.

Produktverteilungen aus *Single-Pulse*-Stoßrohren, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden auch schon von Lifshitz *et al.* [25] und Somers *et al.* [7] veröffentlicht.

Die Experimente von Lifshitz *et al.* wurden im Temperaturbereich zwischen 1070 K und 1370 K, bei Drücken zwischen 2 bar und 4 bar und einem Stoffmengenanteil von 5000 ppm 2,5-Dimethylfuran durchgeführt. Hier wurden eine Vielzahl an Produkten identifiziert und quantifiziert. Für die Temperaturkalibrierung wurde der Zerfall von 1,1,1-Trifluorethan als chemisches Thermometer eingesetzt (s. Abs. 3.3). Es gibt hier jedoch Zweifel an der verwendeten Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall von 1,1,1-Trifluorethan [8].

Die Messungen von Somers *et al.* [7] wurden im Temperaturbereich zwischen 1200 K und 1325 K, bei Drücken zwischen 2,0 bar und 2,5 bar und einem Stoffmengenanteil von 30 000 ppm 2,5-Dimethylfuran durchgeführt.

Die Experimente dieser Arbeit weisen einen sehr viel niedrigeren Stoffmengenanteil von 500 ppm 2,5-Dimethylfuran auf. Dies vermindert die Sekundärreaktionen und vereinfacht das Produktspektrum. Der Temperaturbereich liegt zwischen 1190 K und 1520 K und der Druck bei $(8,20 \pm 0,65)$ bar. Die Ergebnisse dieser Messungen finden sich in Kap. 5.

Details zu veröffentlichten Reaktionsmechanismen sind im Abschnitt 5.1 beschrieben.

2. Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die beiden in dieser Arbeit verwendeten Stoßwellenrohranlagen und die dazugehörige Messtechnik beschrieben.

2.1. Single-Pulse-Stoßrohranlage

Für die Untersuchung der Pyrolyse von 1-Butanol, 2-Butanol, *iso*-Butanol sowie 2,5-Dimethylfuran wurden Experimente in einer *Single-Pulse*-Stoßrohranlage durchgeführt. Diese wird im Folgenden eingehend beschrieben.

2.1.1. Aufbau

Der Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten *Single-Pulse*-Stoßrohres ist in Abb. 2.1 zu sehen. Das Stoßrohr ist aus Edelstahl gefertigt und in drei Teile gegliedert: ein 489 cm langes Laufrohr, ein 10 cm langes Zwischenvolumen und ein Treibrohr mit variabler Länge (242 cm während aller Experimente dieser Arbeit). Beide Enden des Rohres sind durch Flansche verschlossen. Der Innendurchmesser aller drei Teile beträgt 4,6 cm bei einer Wandstärke von minimal 9,5 mm. Um eine möglichst glatte Oberfläche zu erhalten, ist die Innenseite des Rohres gehont. Die drei Abschnitte sind zu Beginn eines jeden Experiments durch zwei Aluminiummembranen getrennt. Das Stoßrohr ist elektrisch temperierbar, startend von Raumtemperatur bis 200 °C. Zur Evakuierung des Stoßrohres stehen folgende Pumpen zur Verfügung:

- Drehschieberpumpe, Balzers, Typ: DUO 004 B (Enddruck: $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) für Zwischenvolumen und Treibrohr,

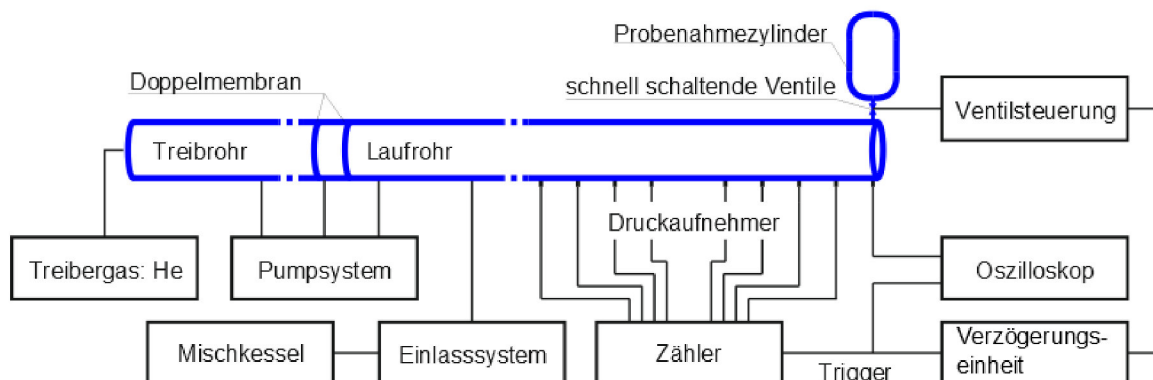


Abb. 2.1. Schematische Darstellung der *Single-Pulse*-Stoßrohranlage mit den wichtigsten Komponenten.

- Drehschieberpumpe, Alcatel, Typ: 2003 A (Enddruck: $1 \cdot 10^{-1}$ mbar) für das Laufrohr,
- Turbomolekularpumpe, Balzers, Typ: TPU 170 (Enddruck: $1,5 \cdot 10^{-5}$ mbar), ebenfalls für das Laufrohr.

Der Enddruck der Drehschieberpumpen wird durch Pirani-Vakuummeter überprüft, der Enddruck der Turbopumpe über eine Kaltkathodenröhre (Balzers, Typ: IKR 020). Um die Stoßwelle nicht zu beeinflussen, wird das Rohr durch Formventile, die die Rohrkontur im geschlossenen Zustand wiederherstellen, vom Pumpenplenum getrennt, in dem sich Ein- und Auslassöffnungen befinden. Im Laufrohr befinden sich zwei Messstrecken mit jeweils vier piezoelektrischen Druckaufnehmern (PCB, Typ: 112A05), welche die Stoßwelle detektieren. Das Signal der Druckaufnehmer wird zunächst verstärkt und invertiert (Abb. 2.2). Anschließend wird die Laufzeit der Stoßwelle zwischen je zwei Druckaufnehmern durch die Zähler erfasst. Zur Kontrolle werden die Signale der Druckaufnehmer im Verstärker ausgekoppelt und durch ein Multikanaloszilloskop (Nicolet Technologies, Typ: Genesis Data Acquisition System) detektiert.

Die Abstände der Druckaufnehmer vom Endflansch betragen für die Messstrecke 1: 181 cm, 161 cm, 141 cm und 121 cm und für die Messstrecke 2: 81 cm, 61 cm, 41 cm und 21 cm.

Aus dem Quotienten des Abstands der Druckaufnehmer und der Laufzeit der Stoßwelle zwischen denselben lässt sich die Durchschnittsgeschwindigkeit zwischen den Messstellen ermitteln. Nimmt man die Dämpfung der Stoßwelle als konstant an, kann man durch lineare Extrapolation auf die Geschwindigkeit der Stoßwelle am Endflansch schließen. Direkt vor dem Endflansch befindet sich die Messebene 2; sie besteht aus vier Bohrungen mit einem Durchmesser von 10 mm. Die Mittelpunkte der Bohrungen haben einen Abstand von 1 cm zum Endflansch und einen gleichmäßigen Abstand zueinander. Die Bohrungen werden als Port 2.1 (oben), Port 2.2 (in Laufrichtung links), Port 2.3 (unten) und Port 2.4 (in Laufrichtung rechts) bezeichnet. Diese Bohrungen können verschiedene Einsätze wie Fenster, Druckaufnehmer, Blindstopfen oder Probenahme-einsätze aufnehmen. Für die Messungen der vorliegenden Arbeit war die Konfiguration üblicherweise:

- Port 2.1 - Probenahmeinsatz mit schnellschaltenden Ventilen,
- Port 2.2 - Blindstopfen,
- Port 2.3 - Piezodruckaufnehmer (Typ: PCB 112A05),
- Port 2.4 - manuelle Probenahme mit Membranventil.

2.1.2. Schnelle Probenahme

Der Probenahmeinsatz mit schnellschaltenden Ventilen (Abb. 2.3, 2.4 und 2.5) befindet sich in der Messebene 2 des Stoßrohres am Port 2.1, einen Zentimeter vor dem Endflansch. Vom Stoßrohr strömt das Gas durch einen Kanal mit 4,0 mm Durchmesser, der sich in vier Kanäle mit jeweils 3,0 mm Durchmesser aufteilt. Die vier parallelen

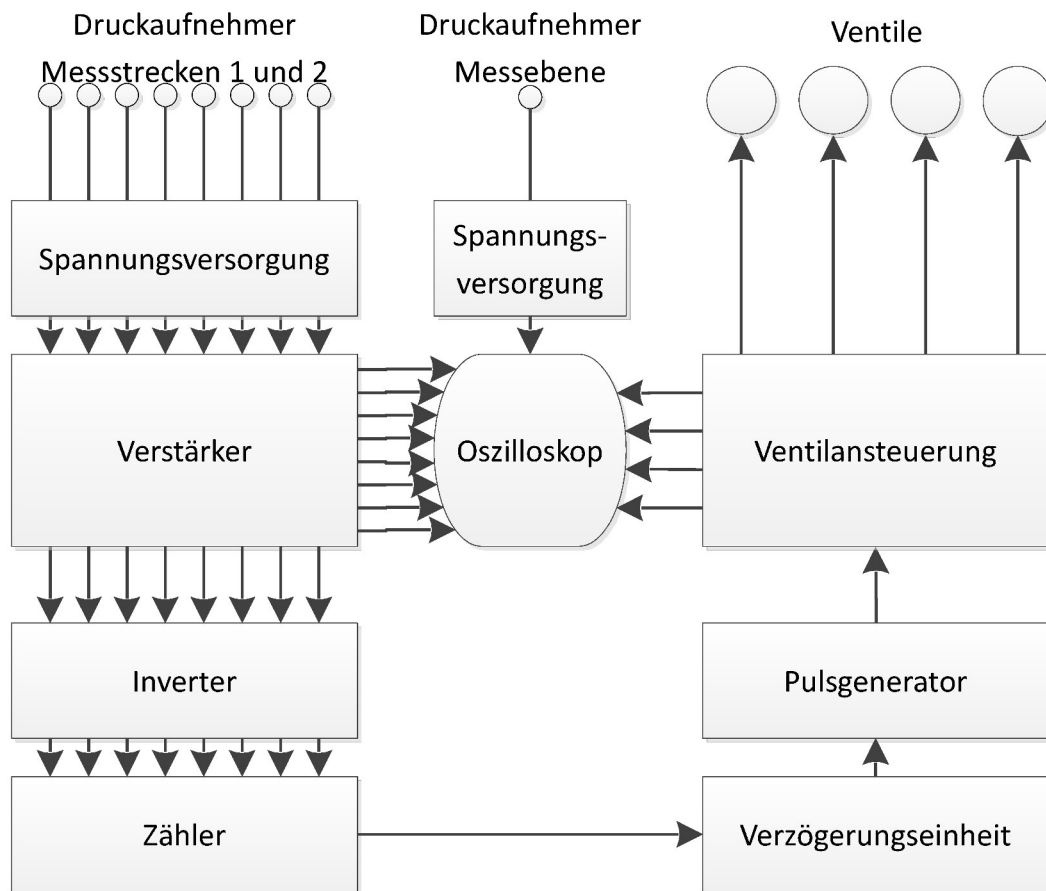


Abb. 2.2. Schematische Abbildung der Signalflüsse des *Single-Pulse*-Stoßrohrs.

Kanäle führen jeweils zu einem elektrisch getriebenen, schnellschaltenden Ventil (Parker Hannifin Corporation, Typ: 009-0209-900). Hinter den Ventilen vereinigen sich die Kanäle wieder und münden in einem Probezylinder. Das Volumen (1,8 ml) zwischen Stoßrohr und Ventilen wird im weiteren Verlauf als Totvolumen bezeichnet. Im Probenvolumen (66,7 ml), das stromabwärts hinter den Ventilen angeordnet ist, befinden sich Anschlüsse für die Absaugung (mittels Hochvakuumpumpe: Alcatel, Typ: Drytel 30), einen Druckaufnehmer (Schaevitz Sensor, Typ: P014-0002, Bereich: 1 bar) und ein Septum zur Probenentnahme *via* Gasspritze (nicht dargestellt in Abb. 2.5).

2.1.3. Bereitung der Testgasmischungen

Zur Vorbereitung der Testgasmischungen wurde ein Mischkessel aufgebaut und mit Hilfe von elektrischen Widerstandsheizdrähten bis 200 °C beheizbar gemacht. Das Volumen des Edelstahlkessels beträgt $(65,68 \pm 0,05)$ l, der maximal mögliche Einfülldruck beträgt 10 bar für den Kessel und 2,5 bar für das Einlasssystem. Der Mischkessel ist mit verschiedenen Anschlüssen wie Spiropumpe (Adixen, Typ: Drytel 1025), Druckaufnehmer (0 bar bis 2 bar und 0 bar bis 10 bar), Kaltkathodenröhre, Einlasssystem ($V = 55$ ml), Überdruckentlastung, Septum und Überleitung zum Stoßrohr ausge-

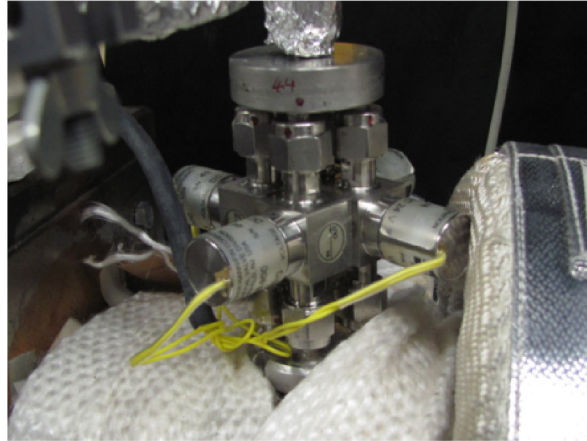


Abb. 2.3. Probenahmeinsatz im Stoßrohr mit schnellschaltenden Ventilen.

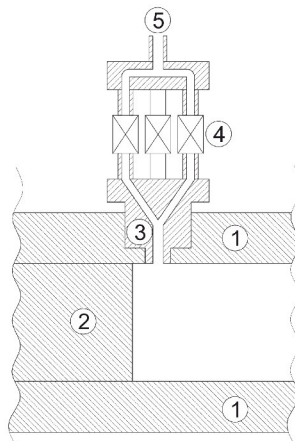


Abb. 2.4. Schematische Darstellung des Probenahmeinsatzes am Ende des Stoßrohres: (1) Stoßrohr, (2) Endflansch, (3) Mehrventiladapter, (4) Ventile, (5) Übergang zum Probenahmevervolumen.

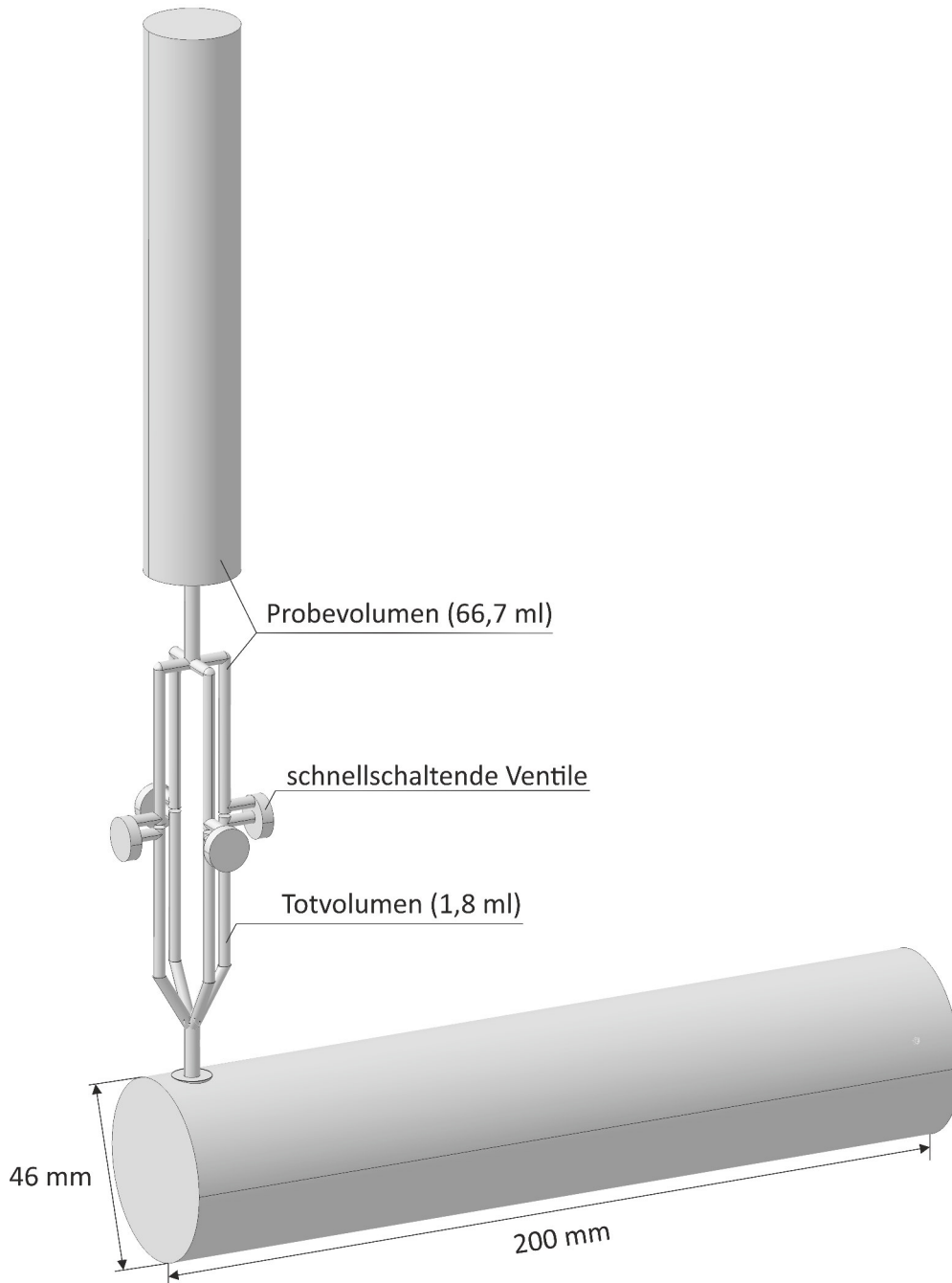


Abb. 2.5. Innenfläche eines Ausschnitts des Stoßrohres mit Probenahme (vgl. Abs. 3.2.2). Nicht dargestellt sind Anschlüsse für Pumpe, Septum und Druckaufnehmer im Probenvolumen.

stattet. Die Übergänge zur Pumpe und zur Kaltkathodenröhre (Pfeiffer, Typ: IKR 050) sind als Faltenbalgventile, alle übrigen als Membranventile ausgeführt. Die für die Testgasmischungen verwendeten Butanolisomere wurden ohne Aufbereitung verwendet, 2,5-Dimethylfuran wurde vor der Verwendung destilliert¹.

Mischungen können im Mischkessel auf drei verschiedene Weisen hergestellt werden, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

Bei Gasen wird die Partialdruckmethode verwendet. Flüssigkeiten werden über einen Wägefingerring eingefüllt. In allen Fällen erfolgt die Durchmischung durch Konvektion. Die Mischzeit beträgt mindestens 3 h. In der Regel wird über Nacht gemischt.

Partialdruckmethode

Die Gase oder Gasmischungen werden in ein bekanntes Volumen (Einlasssystem oder Kessel und Einlasssystem) bei einer bekannten Temperatur eingefüllt und der resultierende Druck gemessen. Zuletzt wird mit dem Badgas Argon auf den gewünschten Gesamtdruck aufgefüllt. Die Molenbrüche der Stoffe lassen sich aus dem Verhältnis ihrer Partialdrücke berechnen.

Einfüllen über Wägefingerring

Eine Gasmaus (Quarzglas) mit zwei vakuumdichten Hähnen und Septum wird zunächst evakuiert und mit 1 bar Argon gefüllt. Anschließend wird das Leergewicht mit einer Analysenwaage bestimmt. Die gewünschte Substanz wird flüssig über eine Spritze mit Nadel durch das Septum in die Gasmaus eingebracht. Durch erneute Wägung wird die eingefüllte Masse bestimmt und daraus die Stoffmenge berechnet. Die flüssige Substanz wird dann, mittels eines Argonstroms und gelindem Erwärmen, quantitativ verdampft und in den zuvor evakuierten Kessel getrieben.

Direktes Einfüllen mit Flüssigkeitsspritze

Eine gasdichte Spritze mit Ventil wird nach Entfernen des Kolbens von hinten mit Substanz gefüllt. Dies geschieht, damit das Ventil und die Nadel nicht mit Substanz gefüllt sind. Nachdem der Kolben wieder eingesetzt wurde, wird verbleibende Luft herausgedrückt und das Ventil geschlossen. Daraufhin wird eine Nadel aufgesetzt und die Spritze (samt Nadel) gewogen. Die Nadel wird durch das Septum direkt in den Kesselraum gestochen und mit dem Kessel evakuiert. Nach Trennen der Pumpe vom Kessel wird das Ventil an der Spritze geöffnet und die Substanz in den Kessel gedrückt. Anschließend wird die Spritze zurückgewogen und dadurch die Masse der eingesetzten Substanz bestimmt.

Da die Spritzenadel über den Kessel abgesaugt wird, dauert dieser Vorgang länger als die anderen Methoden. Beim Herausdrücken der Luft können geringe Mengen Substanz durch das Ventil gelangen, die dann beim Evakuieren der Spritzenadel abgesaugt werden. Diese Substanz geht also in die Wägung ein, obwohl sie nicht in die Mischung gelangt. Das direkte Einfüllen mit der Flüssigkeitsspritze wurde nur in einzelnen Fällen verwendet, da sich dies als umständlicher und weniger genau herausstellte.

¹Die Destillationen wurde in der Gruppe Chemische Analytik des Instituts für Verbrennungstechnik von M. Kapernaum durchgeführt.

2.1.4. Versuchsdurchführung und Probenahme

Zunächst werden die drei Teile des temperierten Stoßrohres (Laufrohr, Treibrohr und Zwischenvolumen) sowie das Probevolumen evakuiert. Im Anschluss wird das Laufrohr mit der im Mischkessel hergestellten Testgasmischung bis zum Druck p_1 ($300 \text{ mbar} < p_1 < 600 \text{ mbar}$) gefüllt. Durch das Schließen der Formventile wird die Rohrkontur wieder hergestellt. Anschließend werden das Zwischenvolumen und das Treibrohr gemeinsam auf die Hälfte des Drucks p_4 mit dem Treibgas Helium gefüllt. Der Bypass, der Zwischenvolumen und Treibrohr verbindet, wird geschlossen und das Treibrohr weiter bis zum Enddruck p_4 ($6 \text{ bar} < p_4 < 10 \text{ bar}$) gefüllt. Durch schnelles Entspannen des Drucks im Zwischenvolumen werden die Membranen zum Platzen gebracht und das Experiment gestartet. Die Dicke der Aluminiummembranen wird so gewählt, dass ihr Berstdruck die Bedingung $\frac{1}{2}p_4 < p_{\text{Berst}} < p_4$ erfüllt. Die verwendeten Membranen hatten dabei Stärken zwischen $80 \mu\text{m}$ und $150 \mu\text{m}$.

Nach dem Bersten der Membranen bildet sich im Laufrohr eine Stoßwelle und in Gegenrichtung im Treibrohr eine Verdünnungswelle aus. Durch die Stoßwelle, die Geschwindigkeiten zwischen 650 und $850 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ erreicht, wird die Temperatur hinter der einfallenden Stoßwelle innerhalb weniger Mikrosekunden auf $750 \text{ K} < T_2 < 960 \text{ K}$ erhöht. Am Endflansch wird die einfallende Stoßwelle reflektiert. Hinter der reflektierten Stoßwelle werden Temperaturen von $1100 \text{ K} < T_5 < 1800 \text{ K}$ erreicht. Die Bedingungen herrschen für eine Reaktionsdauer von ca. $1,8 \text{ ms}$ bei 1100 K bis $2,7 \text{ ms}$ bei 1800 K , bevor Druck und Temperatur rasch abfallen (s. Abs. 3.3.3). Während des Abfalls werden die schnell schaltenden Ventile geöffnet und vor dem Eintreffen der mehrfach reflektierten Stoßwelle wieder geschlossen (Abb. 3.2).

2.1.5. Analyse des Produktgases

Die aus dem Stoßrohr über die schnelle Probenahme entnommenen Gasproben werden mittels Gaschromatographie analysiert, um die Produktverteilung zu ermitteln. Die verwendeten Gaschromatographen und die dazugehörige Methodik werden im Folgenden vorgestellt.

Verwendete Gaschromatographen

Es werden drei verschiedene Gaschromatographen (GC) der Firma Shimadzu verwendet: GC-14A, GC-2010 und GCMS-QP2010 Plus. Bei allen Geräten wird Helium als Trägergas eingesetzt. Der GC-14A ist mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) ausgestattet. Er ist ein Gerät älterer Bauart und verfügt über keine aktive Flusssteuerung. Die Drücke für das Trägergas und Spülgas (Makeupgas) sowie das Splitverhältnis werden von Hand eingestellt und bleiben über das ganze Temperaturprogramm konstant (constant pressure). Der GC-2010 verfügt über zwei Trennsäulen und einen FID. Die Säulen werden separat beaufschlagt. Der GC-2010 verfügt über eine aktive Flusssteuerung und kann damit Dichteänderungen des Trägergases ausgleichen, die während des Temperaturprogrammes auftreten, wodurch eine konstante Flussgeschwindigkeit gewährleistet wird (constant flow). Das GCMS-QP2010 ist ein Gaschromatograph mit Massenspektrometer (MS) und zusätzlich mit einem FID ausgestattet. Er verfügt, wie der GC-2010, über eine aktive Flusssteuerung. Es können zwei Säulen verwen-

det werden, die separat beaufschlagt werden. Dabei wird das MS von beiden Säulen beschickt, der FID jedoch nur von einer der beiden Säulen. Über eine Rückspülung (*Back-Flush*) ist es möglich, Säulen entgegen der Flussrichtung mit Trägergas zu spülen. Das Massenspektrometer arbeitet mit einem Quadrupol und Elektronenstoßionisation bei einer Standardionisierungsenergie von 70 eV und einer Messgeschwindigkeit von 10 000 amu/s.

Trennsäulen

Es werden verschiedene Trennsäulen für unterschiedliche Einsatzbereiche verwendet. Für die Trennung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen wie Alkoholen und Aldehyden wird eine Zebron-Trennsäule verwendet. Die Zebron-Trennsäule Typ ZB-WAX*plus* ist eine Filmsäule der Firma Phenomenex mit Polyethylenglycol als stationärer Phase. Ihre Länge beträgt 60 m bei einem Innendurchmesser von 0,32 mm und einer Filmdicke von 0,5 µm. Für Kohlenwasserstoffe (KW) wird die Plotsäule GS-GASPRO des Herstellers J&W Scientific mit einer Länge von 60 m und einem Innendurchmesser von 0,32 mm eingesetzt. Für Kohlenstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid wird die gepackte Säule MXT Tubing ShinCarbon ST der Firma Restek mit einer Länge von 2 m und einem Innendurchmesser von 0,53 mm benutzt.

Temperaturprogramme

Für die Butanole wird an den GCs GC-14A und GC-2010 mit der Säule Zebron folgendes Temperaturprogramm verwendet:

Gradient / $\frac{\text{K}}{\text{min}}$	Solltemperatur /°C	Haltedauer /min
	30	15
3	160	60

Für die Säule Gaspro im GCMS-QP2010 Plus ist das Temperaturprogramm:

Gradient / $\frac{\text{K}}{\text{min}}$	Solltemperatur /°C	Haltedauer /min
	30	10
3	80	20
5	220	50

Für die Säule ShinCarbon im GCMS-QP2010 Plus ist das Temperaturprogramm für Kohlenstoffmonoxid:

Gradient / $\frac{\text{K}}{\text{min}}$	Solltemperatur /°C	Haltedauer /min
	30	4
5	150	30

Dabei wurde nach der Elution von Kohlenstoffmonoxid zurückgespült (back flush). Für die Analysen von Distickstoffmonoxid wurde auf der gleichen Säule folgendes Temperaturprogramm gefahren:

Gradient / $\frac{\text{K}}{\text{min}}$	Solltemperatur / °C	Haltedauer / min
	100	7,5
5	200	30

Kalibrierung der Gaschromatographen

Zur Kalibrierung der Gaschromatographen werden in Mischkesseln Mischungen unterschiedlicher Konzentration der zu kalibrierenden Substanzen in Argon hergestellt (vgl. Abs. 2.1.3). Die verwendeten Chemikalien und ihre Bezugsquelle sind in Anhang B aufgeführt. Ethanal wurde vor der Verwendung durch Destillation² gereinigt. 1,3-Cyclopentadien wurde aus seinem Dimer durch Erhitzen hergestellt und durch Destillation gereinigt³. 1,3-Butadien wurde in einer zweistufigen Synthese aus But-2-in-1,4-diol *via* 1,4-Dibrombut-2-in hergestellt [35, 36]⁴. Die übrigen Chemikalien wurden zur Herstellung der Kalibriermischungen ohne weitere Aufbereitung verwendet. Die beiden verwendeten temperierbaren Mischkessel, die einen ähnlichen Aufbau wie der in Abs. 2.1.3 beschriebene aufweisen, haben Volumina von 32,0 l und 40,5 l. Aus den Mischungen bekannter Konzentration werden Proben in eine beheizbare Edelstahlgasmaus mit Septum ($V = 50$ ml) gezogen und deren Druck bestimmt. Anschließend wird ein Standardgas aufgedrückt und abermals der Druck bestimmt. Nach einer Mischzeit von 30 min wird mittels einer heißen Gasspritze (mit Ventil) eine Gasprobe in das GC eingebracht und analysiert. Da der Molenbruch der Substanz in der Ausgangsmischung (X_n) und des Standards (X_S) sowie deren Partialdrücke (p_n , p_S) bekannt sind, kann aus den Flächen der Peaks aus der Analyse (A_n , A_S) ein Faktor f_n

$$f_n = \frac{X_n p_n A_S}{X_S p_S A_n} \quad (2.1)$$

bestimmt werden. Für die Kalibrierung werden jeweils drei Proben aus jeder Mischung analysiert (Reproduzierbarkeit GC). Es werden mindestens zwei unterschiedliche Molenbrüche eingestellt (Linearität GC). Im Falle der Veränderung des Faktors mit dem Molenbruch werden darüber hinaus weitere Mischungen unterschiedlicher Molenbrüche hergestellt. Von jedem Stoffmengenanteil werden mindestens zwei Mischungen hergestellt (Reproduzierbarkeit Probenbereitung). Die Kalibrierung beruht also auf jeweils mindestens zwölf Läufen. Bei Verwendung eines inerten, internen Standards in den Gasmischungen entfällt das nachträgliche Aufdrücken des Standards und die Gleichungen

²Die Destillation wurde durchgeführt durch M. Kapernaum.

³Die Prozedur wurde von M. Kapernaum durchgeführt.

⁴Die Synthese wurde von M. Kapernaum durchgeführt, das Einfüllen der empfindlichen Substanz in den Mischkessel wurde durch N. Ackermann durchgeführt.

vereinfachen sich zu

$$f_n = \frac{X_n A_S}{X_S A_n}. \quad (2.2)$$

Auch hier wird der Druck in der Gasmaus bestimmt, um die ins GC eingespritzte Probenmenge konstant zu halten.

Analyse der Gasproben

Mit den Gasproben aus den Stoßrohrexperimenten wird auf die gleiche Weise wie bei der Kalibrierung verfahren. Das auf 120 °C temperierte Probenahmegefäß wird von der schnellen Probenahme getrennt und nach Bestimmung des Drucks mit einem Standardgemisch versetzt. Nach einer Mischzeit von 30 min wird mittels einer Gasspritze, die zuvor auf 110 °C temperiert wurde, durch ein Septum eine Probe entnommen und in den GC eingespritzt. Je nach Art des erwarteten Produktspektrums wird eine zweite Probe in eine andere Säule eingespritzt und analysiert.

Durch Umstellen der Formel 2.1 werden dann die Molenbrüche

$$X_n = \frac{f_n X_S p_S A_n}{A_S p_n} \quad (2.3)$$

der Substanzen bestimmt. Bei Verwendung eines internen Standards findet die Formel

$$X_n = \frac{f_n X_S A_n}{A_S} \quad (2.4)$$

Anwendung. Hier kann die Probe direkt nach dem Experiment ohne weitere Wartezeit im GC analysiert werden.

Fehlerberechnung

Um den Einfluss zufälliger Fehler auf die Bestimmung des Stoffmengenanteils abzuschätzen wird eine Fehlerfortpflanzungsrechnung durchgeführt. Dabei werden Terme höherer Ordnung vernachlässigt. Für die einzelnen Messgrößen werden Fehlergrenzen abgeschätzt. Man erhält

$$\begin{aligned} \Delta X_n = & \left| \frac{X_S p_S A_n}{A_S p_n} \right| \Delta f_n + \left| \frac{f_n p_S A_n}{A_S p_n} \right| \Delta X_S + \left| \frac{f_n X_S A_n}{A_S p_n} \right| \Delta p_S + \left| \frac{f_n X_S p_S}{A_S p_n} \right| \Delta A_n \\ & + \left| -\frac{f_n X_S p_S A_n}{A_S^2 p_n} \right| \Delta A_S + \left| -\frac{f_n X_S p_S A_n}{A_S p_n^2} \right| \Delta p_n. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Bei Verwendung eines internen Standards vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\Delta X_n = \left| \frac{X_S A_n}{A_S} \right| \Delta f_n + \left| \frac{f_n A_n}{A_S} \right| \Delta X_S + \left| \frac{f_n X_S}{A_S} \right| \Delta A_n + \left| -\frac{f_n X_S A_n}{A_S^2} \right| \Delta A_S. \quad (2.6)$$

Die aus diesen Formeln erhaltenen Fehlergrenzen sind Grundlage der in den Diagrammen der Kapitel 4 und 5 eingetragenen Fehlergrenzen.

2.2. MRAS-Stoßrohr

Für zeitaufgelöste Messungen der Kohlenstoffmonoxidbildung bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran wurde eine weitere Stoßrohranlage aus Edelstahl verwendet. Diese wird im Folgenden als MRAS-Stoßrohr bezeichnet. Das MRAS-Stoßrohr wird in der Regel von zwei Experimentatoren bedient. Die Messungen und die Kalibrierungen der UV-Absorption von Kohlenstoffmonoxid und 2,5-Dimethylfuran wurden in zwei Messreihen 2012⁵ und 2014⁶ durchgeführt. Die Datenaufbereitung und Auswertung oblag in beiden Messreihen dem Autor.

2.2.1. Aufbau

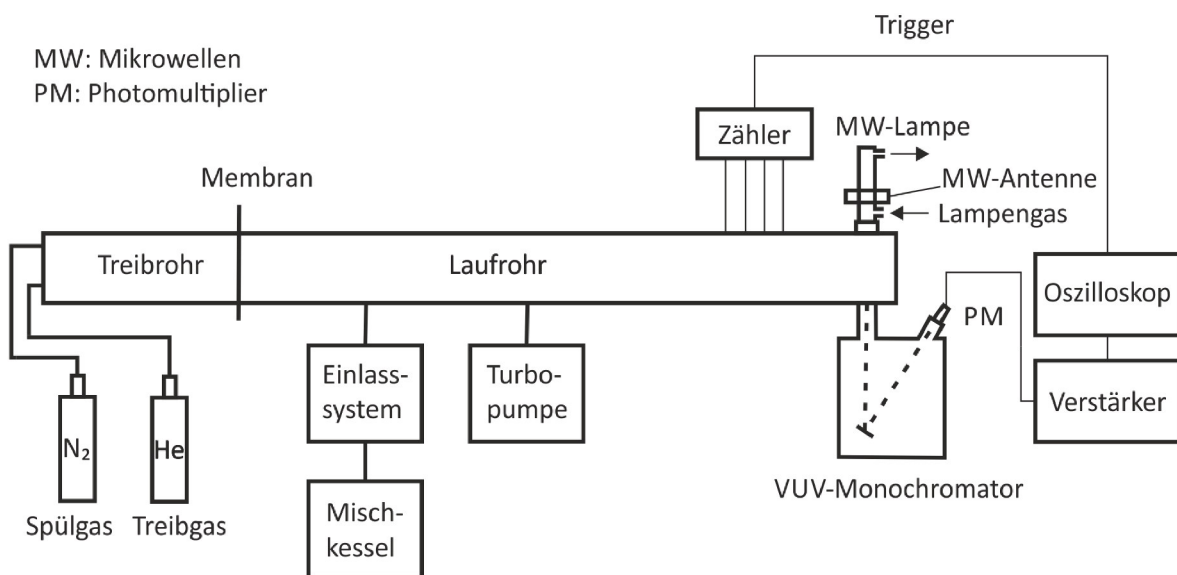


Abb. 2.6. MRAS-Stoßrohr, Abbildung erstellt nach einer Vorlage von Roy [37].

Der Aufbau des MRAS-Stoßrohrs wurde in der Literatur bereits beschrieben [37,38]. Das MRAS-Stoßrohr (Abb.2.6) hat ein Laufrohr von 630 cm Länge und ein Treibrohr mit einer Länge von 400 cm. Beide Rohrsegmente haben einen Innendurchmesser von 7,2 cm und sind durch eine einfache Aluminiummembran voneinander getrennt. Zur Evakuierung des Stoßrohres vor dem Experiment werden beide Segmente mit der Vorpumpe (Balzers, Typ: DUO 016 B) abgesaugt, das Laufrohr wird dann mit einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Balzers, Typ: TPU 200) evakuiert. Die Kontrolle des Endvakuums geschieht durch eine Kaltkathodenröhre (Balzers, Typ: IKR 050). Die Turbopumpe wird vor dem Einfüllen der Testgasmischung durch ein Formventil vom Stoßrohr getrennt, das die Rohrkontur wiederherstellt. Das Stoßrohr wird bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten bei Raumtemperatur betrieben. Als Treibgas wird Helium (Linde; Reinheit: 99,996 %) verwendet.

Die Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle wird durch vier Platin-Wärmetransfersensoren in einem Abstand von 30 cm zueinander ermittelt. Durch lineare Extrapolation wird die Geschwindigkeit der Stoßwelle am Endflansch bestimmt. Der Einfülldruck

⁵Experiment: M. Kabir und N. Ackermann; Auswertung: D. F. Schuler

⁶Experiment: D. F. Schuler und N. Ackermann; Auswertung: D. F. Schuler.

p_1 betrug zwischen 70 mbar und 190 mbar. Der Druck hinter der reflektierten Stoßwelle lag zwischen 1,6 bar und 3,0 bar bei Temperaturen im Bereich von $900 \text{ K} \leq T_5 \leq 1600 \text{ K}$.

Am Ende des Stoßrohres, 1 cm vor dem Endflansch, befindet sich eine Messebene mit zwei orthogonal zueinander stehenden optischen Achsen für Absorptionsmessungen. Die Fenster aus Magnesiumfluorid haben einen Durchmesser von 0,9 cm. Zur Detektion des Kohlenstoffmonoxids wird die horizontale Achse verwendet. Als Lichtquelle dient eine Mikrowellenentladungslampe mit 0,3 % CO_2 in He als Lampengas bei einem Druck von 7 mbar. Die Wellenlänge zum Nachweis von Kohlenstoffmonoxid (151,0 nm) wird durch einen VUV-Monochromator (McPherson, Typ: 225) bei einer Spaltbreite von 150 μm selektiert und durch einen Photomultiplier (Hamamatsu, Typ: R976, Cs-Te-Photokathode) detektiert. Das Signal des Photomultipliers wird durch einen Differenzverstärker (Stanford Research, Typ: SR 560) verstärkt und zu einem Zweikanalspeicheroszilloskop (Nicolet, Typ: 420) weitergeleitet.

2.2.2. Testgasmischungen

Zur Herstellung der Testgasmischungen wird ein Mischkessel mit einem Volumen von 55,1 l verwendet, der auf 120 °C temperiert ist. Der Einfülldruck von maximal 1 bar wird mit einem Druckaufnehmer (Schaevitz, Typ: P914-0002) bestimmt. Der Kessel kann über eine Hochvakuumpumpe (Alcatel, Typ: Drytel 30) vorabgesaugt und über eine Turbopumpe (Pfeiffer Balzers, Typ: TPU 200) auf einen Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert werden. Für die Herstellung der Mischungen von 2,5-Dimethylfuran in Argon (Linde, Reinheit 99,9999 %) wird das Einfüllen über Wägefingern (s. Abs. 2.1.3) verwendet. Die Molenbrüche der 2,5-Dimethylfuranmischungen betragen zwischen 80 ppm und 350 ppm. Zur Kalibrierung der Kohlenstoffmonoxidabsorption wird eine CO/Ar-Mischung der Firma Linde mit einem CO-Anteil von 28,4 ppm verwendet. Diese Mischung wird gegebenenfalls mittels Partialdruckmethode (s. Abs. 2.1.3) mit Argon verdünnt.

2.2.3. Analyse

Bei der Durchführung eines Experiments werden vier verschiedene Absorptionsmessungen durchgeführt. Zunächst wird bei evakuiertem Laufrohr die Maximalintensität I_{max} (0,0 % Absorption) als Referenz gemessen. Dann wird bei abgedecktem Fenster zur Bestimmung der Geräteabweichung die Minimalintensität I_0 (100 % Absorption) aufgenommen. Des Weiteren wird nach Einfüllen der Testgasmischung bei Raumtemperatur eine Messung des kalten Gases (I_{KG}) durchgeführt und schließlich die Messung während des Experiments (I_{exp}). Die Absorption A errechnet sich dann zu

$$A = 1 - \frac{I_{\text{exp}} - I_0}{I_{\text{max}} - I_0}. \quad (2.7)$$

Für kinetische Modellierungen der experimentellen Daten werden die gemessenen Absorptionsprofile mit simulierten Absorptionsprofilen verglichen. Die für die Umrechnung von Teilchenzahldichteprofilen in Absorptionsprofile notwendigen Kalibrierungsmessungen werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

2.2.4. Kalibrierung von 2,5-Dimethylfuran

Neben dem Kohlenstoffmonoxid, das analysiert werden soll, zeigt auch 2,5-Dimethylfuran eine Absorption bei 151,0 nm, die eine Temperaturabhängigkeit aufweist. Dies macht eine Bestimmung des Absorptionsquerschnitts von 2,5-Dimethylfuran notwendig. Der Absorptionsquerschnitt σ errechnet sich nach

$$\sigma = \frac{-\ln(1 - A)}{l \cdot c(2,5\text{-DMF})}, \quad (2.8)$$

wobei l der Innendurchmesser des Stoßrohres und $c(2,5\text{-DMF})$ die Konzentration an 2,5-Dimethylfuran ist. Bei den Bedingungen vor dem Stoß ($T_1 = 294\text{ K}$) wurde durch Mittelung zahlreicher Experimente ein Absorptionsquerschnitt von $\sigma_{T_1}(2,5\text{-DMF}) = (4,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-17}\text{ cm}^2$ bestimmt. Zur Bestimmung des Absorptionsquerschnittes bei Temperaturen (T_5) hinter der reflektierten Stoßwelle wurden Experimente im Temperaturbereich von $930\text{ K} < T_5 < 1090\text{ K}$ durchgeführt, bei denen 2,5-Dimethylfuran noch nicht zerfällt. Ein Beispiel ist in Abb. 2.7 zu sehen. Zum Zeitpunkt $t = 0,0\text{ ms}$, dem Eintreffen der reflektierten Stoßwelle, ist ein Sprung in der Absorption zu sehen, dieser rührt von der Erhöhung der Dichte her. Hinter der reflektierten Stoßwelle ($0,0\text{ ms} < t < 1,0\text{ ms}$) bleibt die Absorption im zeitlichen Mittel konstant, da keine Reaktion stattfindet und Druck und Temperatur in diesem Zeitraum konstant bleiben. Aus zehn Messungen wurde jeweils ein Absorptionsquerschnitt für 2,5-Dimethylfuran bestimmt. Daraus wurde ein mittlerer Absorptionsquerschnitt $\sigma_{T_5}(2,5\text{-DMF}) = (3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-17}\text{ cm}^2$ berechnet.

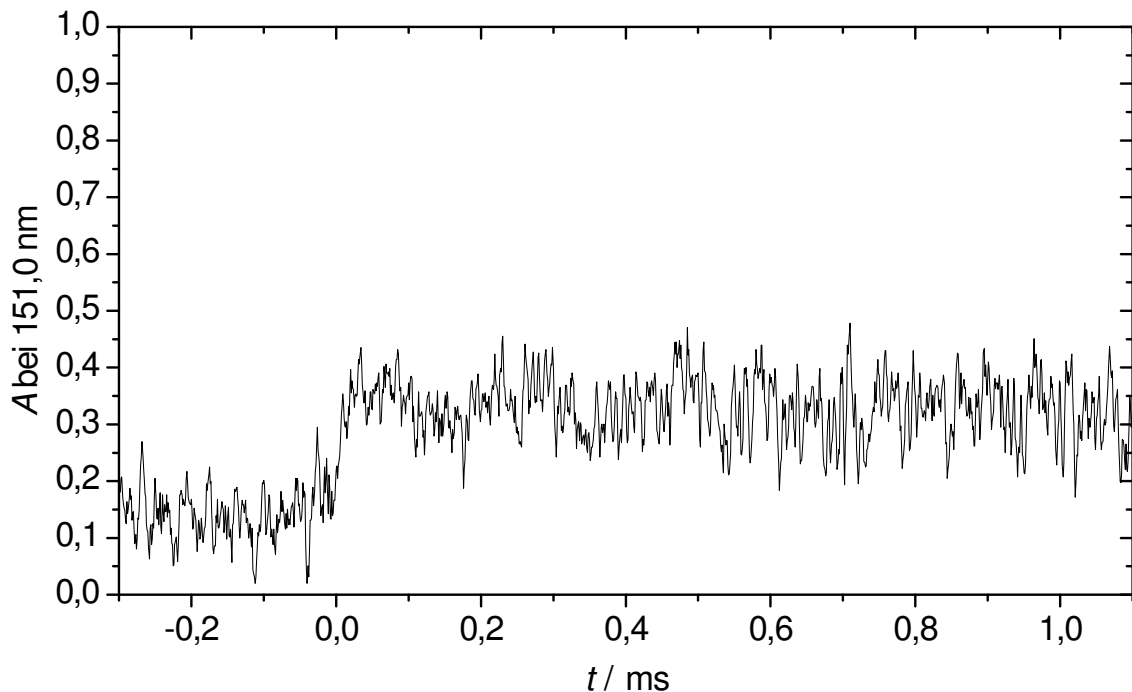


Abb. 2.7. Absorption A bei $\lambda = 151,0\text{ nm}$ im Experiment #2141 mit den Bedingungen $X_0(2,5\text{-DMF}) = 116,2\text{ ppm}$, $T_5 = 1088\text{ K}$, $p_5 = 2,55\text{ bar}$.

2.2.5. Kalibrierung von Kohlenstoffmonoxid

Um aus der Absorption die Konzentration an Kohlenstoffmonoxid zu berechnen wurden Stoßrohrexperimente mit Kohlenstoffmonoxid in Argon bei unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen durchgeführt. Für die Beziehung zwischen Absorption und Konzentration wurde ein modifizierter Ausdruck des Lambert-Beer'schen Gesetzes

$$A = 1 - e^{-s^{3n-1}c^nl}$$

verwendet (vgl. [18] S. 23 ff). Die Konzentration (c) ergibt sich daraus zu

$$c = \left(-\frac{\ln(1-A)}{s^{3n-1}l} \right)^{\frac{1}{n}}.$$

Die freien Parameter $s = 3,035 \cdot 10^{-9}$ cm und $n = 0,8594$ wurden dabei an die experimentellen Daten gefittet (Abb. 2.8).

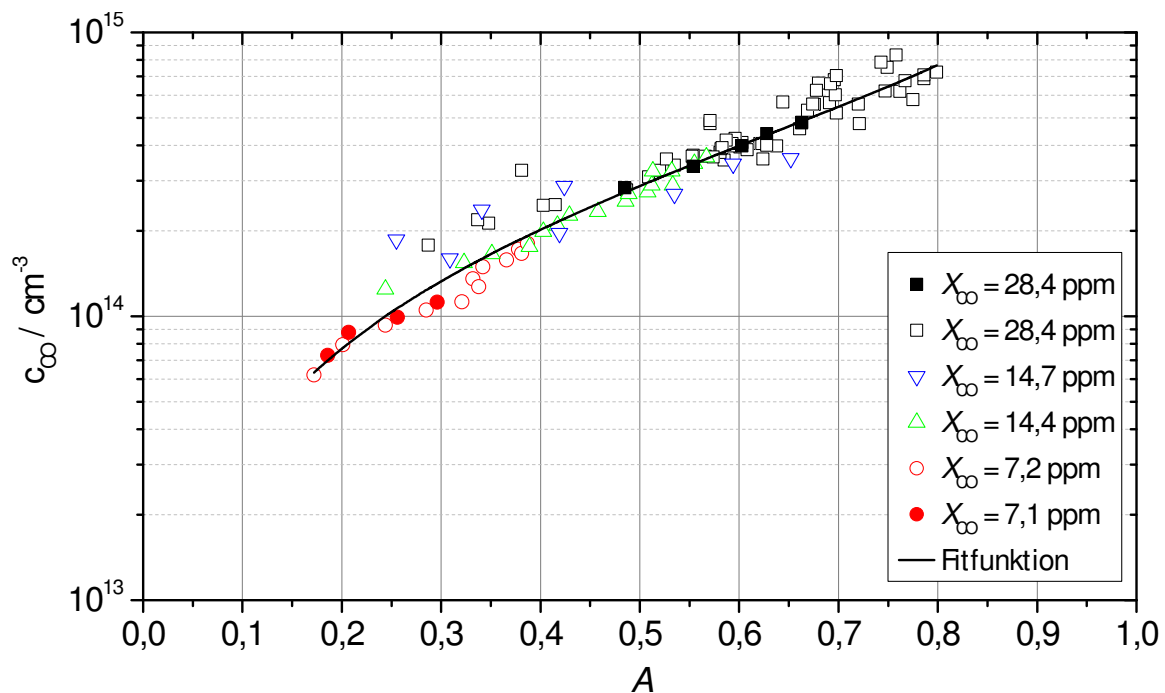


Abb. 2.8. Kalibrierung der Kohlenstoffmonoxidkonzentration über der UV-Absorption bei $\lambda = 151,0$ nm. Volle Symbole: Messreihe 2014, leere Symbole: Messreihe 2012⁷.

2.2.6. Absorptionsquerschnitt Ethin

Neben 2,5-Dimethylfuran und Kohlenstoffmonoxid absorbiert auf der Wellenlänge 151,0 nm auch Ethin. Der Absorptionsquerschnitt bei 151,0 nm wurde im MRAS-Stoßrohr

⁷Messreihe 2012: Experimente durchgeführt von M. Kabir und N. Ackermann, Auswertung ausgeführt von D. F. Schuler; Messreihe 2014: Experimente durchgeführt von D. F. Schuler und N. Ackermann, Auswertung ausgeführt von D. F. Schuler.

bereits in früheren Arbeiten bestimmt [37]; er beträgt $\sigma(\text{C}_2\text{H}_2) = 2,0 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.

In diesem Kapitel wurden die beiden Stoßrohre MRAS-Stoßrohr und *Single-Pulse*-Stoßrohr mit der Peripherie beschrieben. Im folgenden Kapitel wird nun näher auf die Reaktionsbedingungen und die Probenahme im *Single-Pulse*-Stoßrohr eingegangen und die Simulation der chemischen Vorgänge mit Reaktionsmechanismen beschrieben.

3. Methode

Nachdem im vorangegangenen Kapitel der Aufbau der verwendeten Stoßrohre gezeigt wurde, sollen in diesem Kapitel die vorbereitenden Experimente und die Besonderheiten des *Single-Pulse*-Stoßrohres bezüglich der Probenahme und der Temperaturkalibrierung beschrieben werden.

3.1. Schnelle Probenahme

Der Aufbau der schnellen Probenahme wurde bereits in Abs.2.1.2 dargestellt. In diesem Abschnitt wird der Zeitraum der Probenahme näher bestimmt.

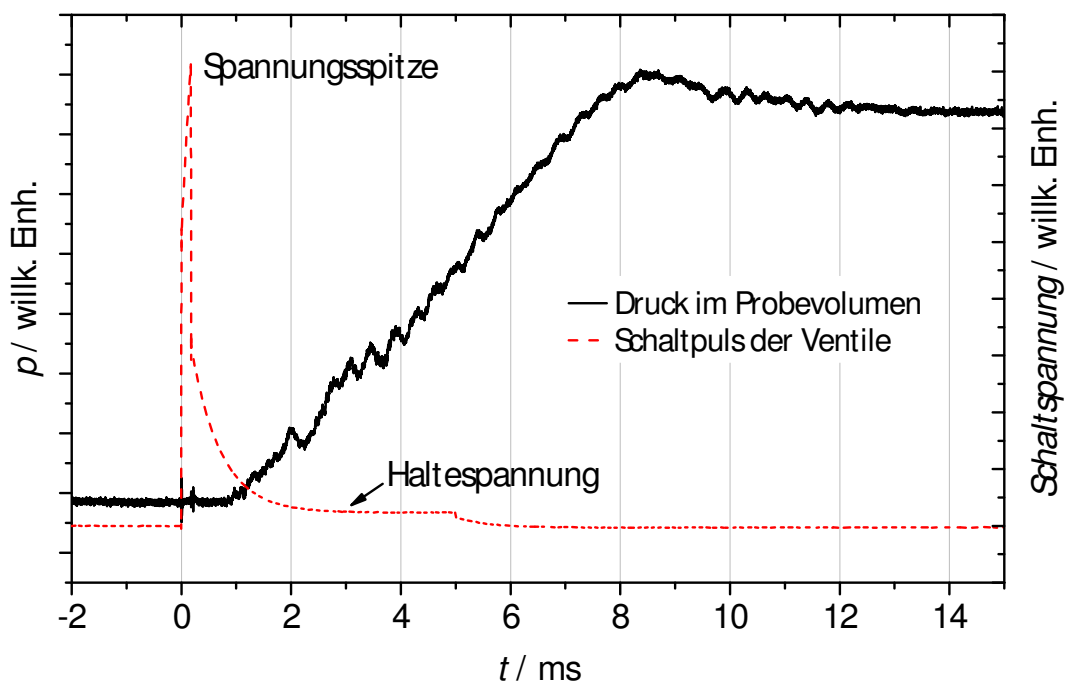


Abb. 3.1. Bestimmung des Öffnungs- und Schließverhaltens der Ventile bei statischem Druck, siehe Text.

Zur Untersuchung des Öffnungs- und Schließverhaltens der schnellschaltenden Ventile wurde das Probevolumen stromab der Ventile durch einen piezoelektrischen Drucksensor (Typ PCB 112A05) ersetzt (vgl. Abb. 2.4). Das Stoßrohr wurde mit 1 bar Argon gefüllt und danach die Öffnung der Ventile ausgelöst (s. Abb. 3.1). Der Schaltimpuls der Ventile steigt zunächst stark auf über 200 V an, um dann in eine Haltespannung von ca. 24 V überzugehen. Nach der Haltedauer von fünf Millisekunden fällt die Spannung ab. Der Drucksensor zeigt bereits nach einer Millisekunde einen deutlichen Anstieg, die

Ventile sind also nach weniger als einer Millisekunde bereits teilweise geöffnet. Nach dem vollständigen Schließen der Ventile erreicht der Druck bei etwas über acht Millisekunden sein Maximum. Der statische Druck in der Probenahme betrug nach dem Experiment 335 mbar. Das Maximum zeigt tatsächlich das Schließen der Ventile an und nicht etwa den Druckausgleich mit dem Stoßrohr. Experimente mit verschiedenen Einfülldrücken und Ventilöffnungszeiten bestätigten die hier gezeigten Erkenntnisse über das Öffnungs- und Schließverhalten der Ventile. Die durch diese Experimente gewonnenen Schaltzeiten von einer Millisekunde für das Öffnen und drei Millisekunden für das Schließen der Ventile sind obere Schranken, da der Weg zwischen den Ventilen und dem Drucksensor von mehreren Zentimetern ebenfalls einen Beitrag leistet. Die Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf die Experimente mit Stoßwellen ist in Abb. 3.2 dargestellt. Die Probenahme beginnt in der abklingenden Stoßwelle und endet vor dem Eintreffen der mehrfach reflektierten Stoßwelle.

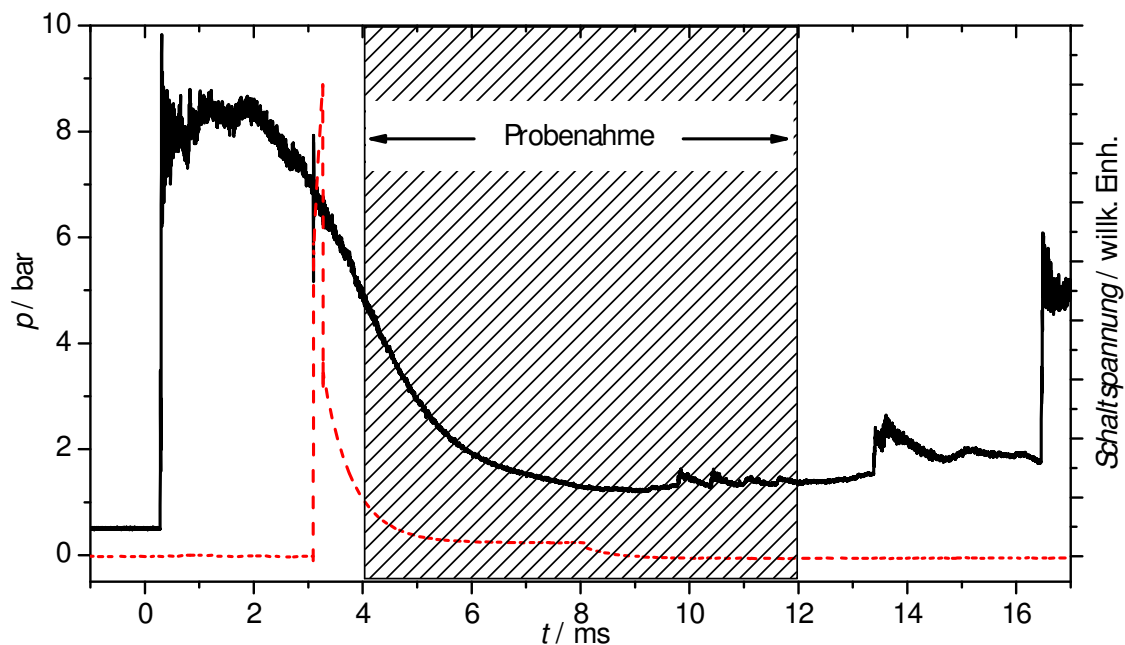


Abb. 3.2. Druckverlauf im Stoßrohr in der Messebene gegenüber der Probenahmeöffnung (volle Linie), Schaltpuls der schnellschaltenden Ventile (gestrichelte Linie) und Zeitraum der Probenahme (schraffierter Bereich).

3.2. Totvolumen

In diesem Abschnitt wird das Totvolumen - das Volumen (1,8 ml) zwischen dem Stoßrohr und den schnellschaltenden Ventilen - betrachtet. Es wird untersucht, welche Vorgänge hier während des Experiments ablaufen und welchen Einfluss sie auf die genommene Probe haben. Hierzu wurden sowohl Experimente als auch Simulationen durchgeführt.

3.2.1. Druckprofil im Totvolumen

Zur Untersuchung der Gasdynamik in der Probenahme werden ein schnellschaltendes Ventil durch einen Druckaufnehmer (Typ PCB 112A05) ersetzt und die anderen drei Ventile mit Blindkappen versehen. Danach wird ein Experiment mit reinem Argon bei typischen Bedingungen ausgeführt. In Abb. 3.3 ist deutlich die Verzögerung des Druckanstiegs um ca. $180\ \mu\text{s}$ durch die Laufzeit im Totvolumen der Probenahme zu sehen. Die Eindringtiefe der einfallenden Stoßwelle, die der reflektierten Stoßwelle hier ca. $20\ \mu\text{s}$ vorausgeht, ist also sehr gering, was durch numerische Strömungssimulationen (Abs. 3.2.2) bestätigt wird.

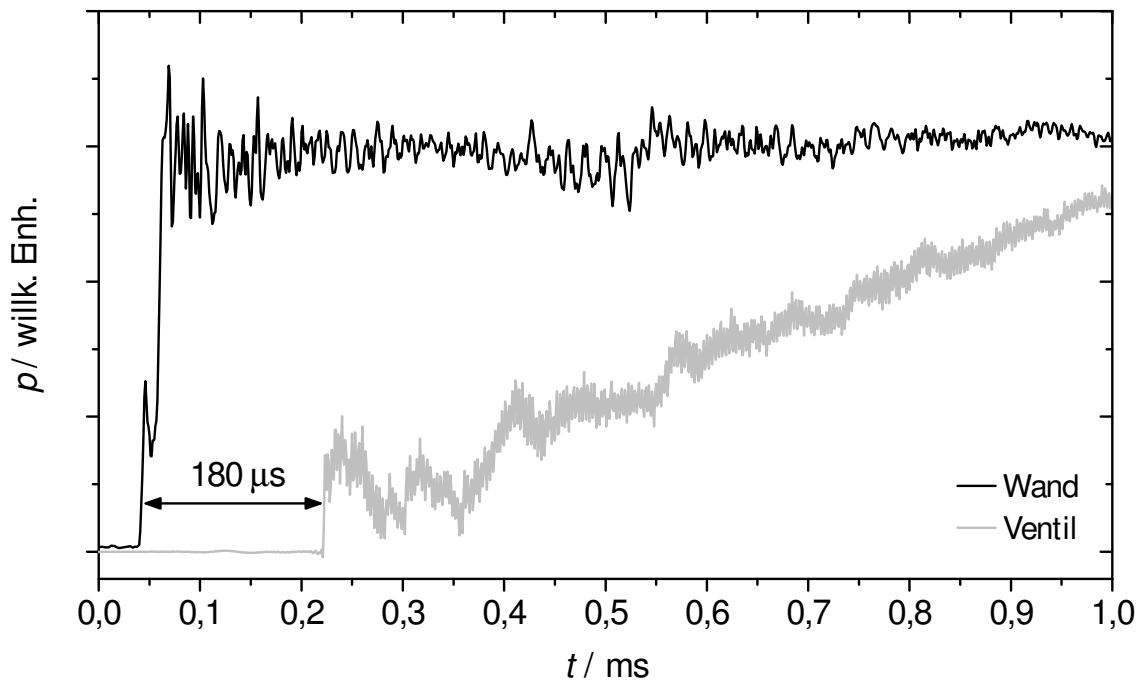


Abb. 3.3. Druckverlauf an der Position der schnell schaltenden Ventile und an der Stoßrohrwand (vgl. Abb. 2.5 und 3.2). Unterschiedliche willkürliche Einheiten des Druckes.

3.2.2. Numerische Strömungssimulation der Probenahme

Um ein Bild von den Vorgängen im Totvolumen während des Experiments zu erhalten, wurden zeitaufgelöste numerische Strömungssimulationen - CFD-Simulationen (Englisch: *Computational Fluid Dynamics*, CFD) - mit der Software ANSYS (Version 14.0) durchgeführt¹. Dafür wurde vom Autor zunächst im CAD-Programm (Englisch: *Computer-Aided Design*, CAD) CATIA V5R20 die Geometrie eines Teils des Stoßrohrs und der Probenahme als Flächenmodell konstruiert (Abb. 2.5). Dabei wurde nur der Hohlraum dargestellt. Aus dieser Geometrie wurde mit der Software IcemCFD ein Rechengitter mit ca. 154000 Knoten und ca. 784000 Tetraederelementen erzeugt und in ANSYS eingelesen. Die Startbedingungen und Zeiten für die Simulation sowie

¹Die CFD-Simulationen wurden durch J. H. Starcke in enger Kooperation mit dem Autor durchgeführt

ein experimentell gewonnenes Druckprofil wurden von einem typischen Experiment übernommen. Da die Stoßwelle eine Unstetigkeit in Druck und Temperatur darstellt, ist sie der Simulation nur schwer zugänglich. Die durchgeführten Berechnungen beschränken sich daher auf die Zeiten zwischen der einfallenden und der reflektierten Stoßwelle (Phase 1) und die Zeiten nach der reflektierten Stoßwelle bis zum Öffnen der Ventile (Phase 2). Die beiden Phasen werden im Folgenden näher beschrieben.

Phase 1 (Abb. 3.4)

Als Startbedingung der Simulation wurde das Rohr mit den Bedingungen hinter der einfallenden Stoßwelle (p_2, T_2, u_2, Ar_{SR}) initialisiert. Das Totvolumen befindet sich zu Beginn der Simulation noch bei den Bedingungen vor dem Stoß ($p_1, T_1, u = 0, Ar_{VT}$). Als Medium wurde reines Argon vorgegeben. Dabei wurden zur Unterscheidbarkeit das Totvolumen und das Stoßrohr in der Simulation mit *unterschiedlichen* Substanzen gleicher thermodynamischer Eigenschaft Ar_{SR} und Ar_{VT} initialisiert (ST: Stoßrohr; VT: Totvolumen). Die Simulation umfasst einen Zeitraum von 15 μ s bis zum Eintreffen der reflektierten Stoßwelle. Wie man in Abb. 3.4 sieht, dringt das Gas aus dem Stoßrohr in dieser kurzen Zeit nur geringfügig in das Totvolumen ein und verdichtet dieses nur wenig.

Phase 2 (Abb. 3.5)

In Phase 2, zwischen Eintreffen der reflektierten Stoßwelle und Öffnen der Ventile, wurde nur das Totvolumen simuliert. Am Eingang des Totvolumens wurden als Einlassbedingung die Parameter hinter der reflektierten Stoßwelle vorgegeben (p_5, T_5, Ar_{St}). Der Druck und die Temperatur wurden zeitabhängig auf Grundlage des experimentell gemessenen Druckprofils variiert. Das Druckprofil wurde vom Druckaufnehmer direkt gegenüber der Probenahme aufgenommen und gibt somit den Druckverlauf in der Messebene wieder. In Abb. 3.5 ist ein Schnitt durch zwei der vier Kanäle des Totvolumens zu unterschiedlichen Zeitpunkten für die Parameter Temperatur, Druck und Mischungsbruch gezeigt. In der ersten Bilderreihe zur Temperatur wird deutlich, dass das einströmende Gas seine thermische Energie mit ins Totvolumen trägt. In der Bilderreihe zum Druck (Mitte) ist zu sehen, dass der Druck, der hinter der reflektierten Stoßwelle herrscht, komplett ins Totvolumen eindringt. Im Mischungsbruch bzw. Stoffmengenanteil (letzte Bilderreihe) ist zu sehen, dass das Gas Ar_{VT} , welches zu Beginn das Totvolumen komplett ausfüllte, komprimiert und eingeschlossen wird. Mit abfallendem Druck findet zwar eine Rückströmung vom Totvolumen ins Rohr statt, Ar_{VT} bleibt aber vollständig im Totvolumen gefangen.

Phase 3

Das Öffnen der Ventile (nach 3,815 ms) stellt wiederum eine Unstetigkeit dar und konnte daher nicht simuliert werden. Die Vorgänge können jedoch auch ohne Simulation beschrieben werden. Die Strömungsrichtung, die zu diesem Zeitpunkt aus dem Totvolumen hinaus ins Rohr zeigt, kehrt sich um. Das Gas aus dem Totvolumen wird komplett ins Probenvolumen gepresst. Bis zum Schließen der Ventile fließt Gas aus dem

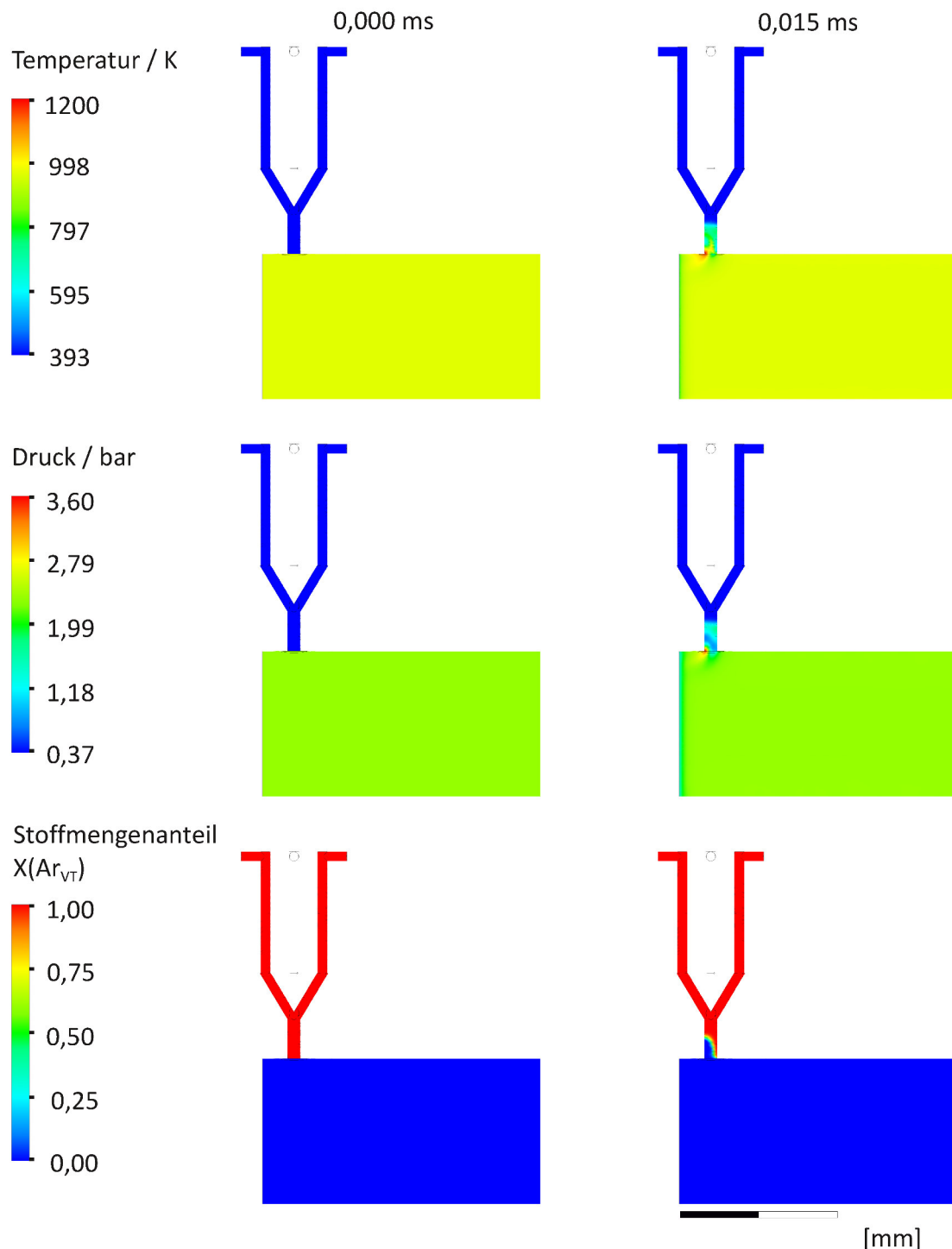


Abb. 3.4. Phase 1: CFD-Simulation zwischen Eintreffen der einfallenden Stoßwelle bei 0,000 ms und Eintreffen der reflektierten Stoßwelle bei 0,015 ms. Schnitt durch das Totvolumen der Probenahme: Temperatur, Druck und Stoffmengenanteil (Zeilen) zu unterschiedlichen Zeiten (Spalten).

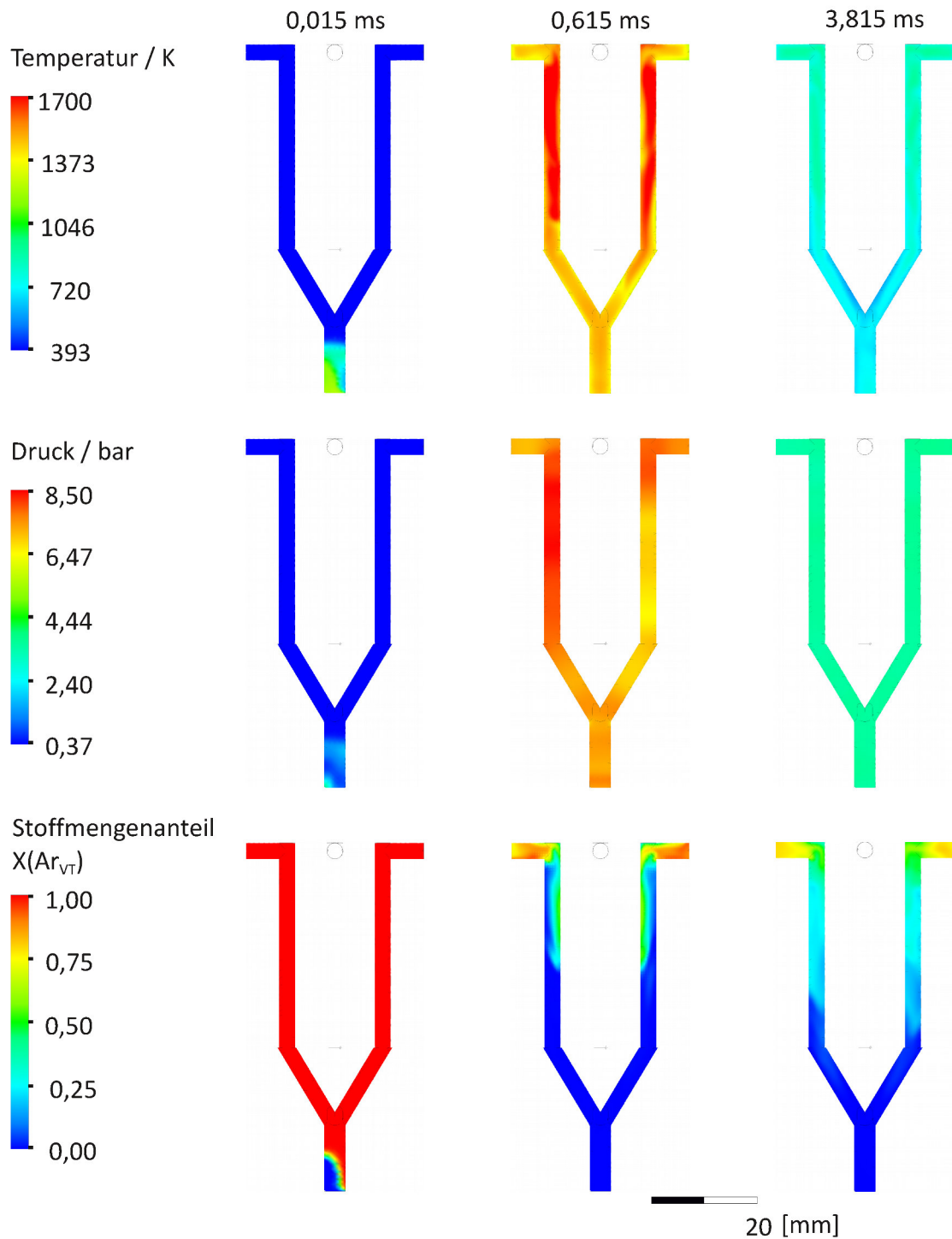


Abb. 3.5. Phase 2: CFD-Simulation zwischen Eintreffen der reflektierten Stoßwelle bei 0,015 ms und Öffnen der Ventile bei 3,815 ms. Senkrechter Schnitt durch das Totvolumen der Probenahme: Temperatur, Druck und Mischungsbruch (Zeilen) zu unterschiedlichen Zeiten (Spalten).

Stoßrohr durch das Totvolumen ins Probevolumen, da der Druck im Stoßrohr und Totvolumen stets größer ist als der Druck im Probevolumen selbst.

Schlussfolgerung zu den CFD-Simulationen

Das Gas, das sich zu Beginn des Experiments im Totvolumen befindet, ist nicht den Auswirkungen der Stoßwelle unterworfen, sondern wird lediglich durch ins Totvolumen einströmendes Gas komprimiert (vgl. Abs. 3.2.3 und 3.2.4). Hinter der einfallenden Stoßwelle strömt nur sehr wenig Gas in das Totvolumen ein. Es ist davon auszugehen, dass das Gas, welches hinter der reflektierten Stoßwelle in das Probevolumen eintritt, seine Temperatur weitestgehend behält und an der Reaktion teilnimmt.

3.2.3. Temperaturerhöhung des Gases im Totvolumen durch Kompression

Das Gas im Totvolumen, das vor dem Experiment die Bedingungen p_1 und T_1 aufweist, wird nach der reflektierten Stoßwelle durch einströmendes Gas aus dem Stoßrohr auf maximal p_5 komprimiert. Durch diese Kompression erhöht sich die Temperatur des Gases, welches zu Reaktionen führen kann. Der Prozess wird als adiabate Kompression angenommen, da auf der gegebenen Zeitskala kaum Energieaustausch mit der Umgebung stattfindet. Es gilt also die Poisson'sche Gleichung

$$T_{\text{aik}} = T_1 \cdot \left(\frac{p_5}{p_1} \right)^{\left(1 - \frac{1}{\kappa}\right)}, \quad (3.1)$$

wobei κ der Isentropenexponent ist. Nimmt man weiterhin als Gas Argon an und vernachlässigt dadurch die geringen Beimischungen, ergibt κ sich zu

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}. \quad (3.2)$$

Die resultierende Temperatur beträgt dann T_{aik} . Bei konstantem p_5 wird T_{aik} für kleine Einfülldrücke p_1 maximal. Mit $p_5 = 8,000$ bar, $p_1 = 0,460$ bar und einer Starttemperatur $T_1 = 393$ K erhält man $T_{\text{aik}} = 1232$ K. Die Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle bei diesen Bedingungen beträgt jedoch $T_5 = 1500$ K. Die Temperaturerhöhung ist also sehr viel niedriger als die durch die Stoßwelle verursachte. Aus diesem Grund wird das Gas, das sich zu Beginn des Experiments im Totvolumen befindet, sehr viel langsamer reagieren. Es wird darum als unreakiertes Gas angenommen.

3.2.4. Anteil des Gases aus dem Totvolumen im Probevolumen

Da näherungsweise angenommen wird, dass das Gas, welches sich zu Beginn des Experiments im Totvolumen befindet, nicht an der Reaktion teilnimmt, muss der Anteil dieses Gases an der Probe bestimmt werden. Für das Edukt gilt, dass sich die Stoffmenge im Probevolumen (n_P) aus der Stoffmenge, die sich vor dem Öffnen der Ventile im Totvolumen befand (n_T), und Gas aus dem Stoßrohr (n_R) zusammensetzt. Da nur das

Gas aus dem Stoßrohr von Interesse ist, muss das Gas aus dem Totvolumen abgezogen werden:

$$n_R = n_P - n_T. \quad (3.3)$$

Das gleiche gilt auch für das im Gas verdünnte Edukt

$$n_{AR} = n_{AP} - n_{AT} \quad (3.4)$$

mit n_{AR} als Stoffmenge der Spezies A aus dem Stoßrohr, n_{AT} als Stoffmenge der Spezies A aus dem Totvolumen und n_{AP} als Stoffmenge der Spezies A im Probevolumen. Setzt man nun die Definition des Stoffmengenanteils (X_A)

$$n_{AR} = n_R \cdot X_{AR} \quad (3.5a)$$

$$n_{AP} = n_P \cdot X_{AP} \quad (3.5b)$$

$$n_{AT} = n_T \cdot X_{AT} \quad (3.5c)$$

in Gleichung (3.4) ein, erhält man

$$n_R \cdot X_{AR} = n_P \cdot X_{AP} - n_T \cdot X_{AT}. \quad (3.6)$$

Durch Umformen und Einsetzen der Gleichung (3.3) erhält man daraus schließlich einen Ausdruck für den Stoffmengenanteil der Spezies A im Stoßrohr nach dem Stoß

$$X_{AR} = \frac{n_P \cdot X_{AP} - n_T \cdot X_{AT}}{n_R} = \frac{n_P \cdot X_{AP} - n_T \cdot X_{AT}}{n_P - n_T}. \quad (3.7)$$

Für ein Produkt B der Reaktion vereinfacht sich die Gleichung (3.7) zu

$$X_{BR} = \frac{n_P \cdot X_{BP}}{n_P - n_T}, \quad (3.8)$$

da zu Beginn der Stoffmengenanteil des Produkts (X_{BT}) im Totvolumen null ist.

3.2.5. Schlussfolgerung

Das Gas hinter der einfallenden Stoßwelle dringt in der kurzen Zeit vor Eintreffen der reflektierten Stoßwelle nur geringfügig in das Totvolumen ein. Das Gas im Totvolumen ist nicht den Bedingungen hinter der reflektierten Stoßwelle ausgesetzt. Es wird zwar durch das einströmende Gas komprimiert, dies führt jedoch nur zu einem geringen Umsatz. Mit Kenntnis der Bedingungen im Tot- und Probevolumen kann der Anteil des aus dem Totvolumen stammenden Gases bestimmt und auf die Molenbrüche der Stoffe im aus dem Stoßrohr stammenden Gas geschlossen werden. Da es sich dabei um eine Näherung handelt, werden bei den Darstellungen der Ergebnisse in den Kapiteln 4 und 5 jeweils zwei Werte, der tatsächlich gemessene Wert und der um den Effekt des Totvolumens bereinigte Wert gezeigt. Diese beiden Werte stellen also obere und untere Schranken dar.

3.3. Korrektur der Reaktionstemperatur

Die aus den Experimenten gewonnenen Produktverteilungen sind das Ergebnis der chemischen Reaktionen, die im Stoßrohr hinter der reflektierten Stoßwelle ablaufen. Um die Ergebnisse zu interpretieren, ist eine genaue Kenntnis der im Stoßrohr zur Reaktionsdauer herrschenden Bedingungen notwendig. Die entscheidenden Parameter sind die Zusammensetzung der Testgasmischung, die Reaktionsdauer, der Druck und die Temperatur. Die Zusammensetzung der Testgasmischung ist durch die sorgfältige Herstellung der Mischung (Abs. 2.1.3) und die anschließende Kontrolle mit dem Gaschromatographen hinreichend genau bekannt.

Der Druck und die Temperatur können durch die aus den *Rankine-Hugoniot-Gleichungen* abgeleiteten Beziehungen (Gleichung 1.2, Abs. 1.2) bestimmt werden. In einem perfekten Stoßrohr bleiben diese Bedingungen über die gesamte Reaktionsdauer konstant. Im realen Stoßrohr dagegen weisen sie sowohl zeitliche als auch räumliche Gradienten auf. Die Temperatur T_5 gilt nur im Zentrum der Messebene und nur direkt hinter der reflektierten Stoßwelle. Da die reflektierte Stoßwelle einer stärkeren Dämpfung unterworfen ist als die einfallende Stoßwelle, befindet sich das Gas hinter der reflektierten Stoßwelle nicht vollkommen in Ruhe. Dadurch kommt es zu einer weiteren Kompression der Gasmischung, die während der Reaktionsdauer zu Druck- und Temperaturerhöhung führt. Bei Eintreffen des Verdünnungsfächers fallen Druck und Temperatur schnell ab.

Im folgenden werden zwei Ansätze diskutiert, die es ermöglichen, die tatsächliche Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle während der Reaktionsdauer genauer zu bestimmen.

Mittlere Reaktionstemperatur

Eine Methode, die in der *Single-Pulse*-Technik häufig verwendet wird, ist die Ableitung einer mittleren Reaktionstemperatur aus dem Reaktionsfortschritt eines Referenzsystems, dem sogenannten *Chemischen Thermometer*. Dabei kann eine Referenzsubstanz direkt in der Reaktionsmischung als interner Temperaturindikator enthalten sein [25]. Dies ist möglich, da der Zerfall der Referenzsubstanz unimolekular abläuft und dabei stabile Spezies gebildet werden, die das zu untersuchende System nicht stören [20]. Die Temperaturkalibrierung kann jedoch auch extern erfolgen [39]. Mit diesen Methoden erhält man eine Temperatur die einen globalen Mittelwert über Zeit und Ort darstellt.

Neben der Vernachlässigung der Temperatur- und Druckdynamik während der Reaktionsdauer (Nachkompression, s.o.) stellt auch die Bestimmung der Reaktionsdauer ein Problem dar. Zwar ist die *Single-Pulse*-Technik darauf ausgelegt, einen möglichst raschen Abfall der Temperatur und des Druckes zu gewährleisten, trotzdem gibt es eine gewisse Unsicherheit der Reaktionsdauer, die einen großen Einfluss auf das Ergebnis haben kann.

In dieser Arbeit wird die Reaktionsdauer definiert als die Zeit zwischen dem Eintreffen der reflektierten Stoßwelle in der Messebene 2 (Ort der Probenahme vgl. Abs. 2.1) und dem Schnittpunkt einer Isobaren beim dort herrschenden Druck mit einer Tangente am steilsten Abfall des Druckprofils (Abb. 3.6).

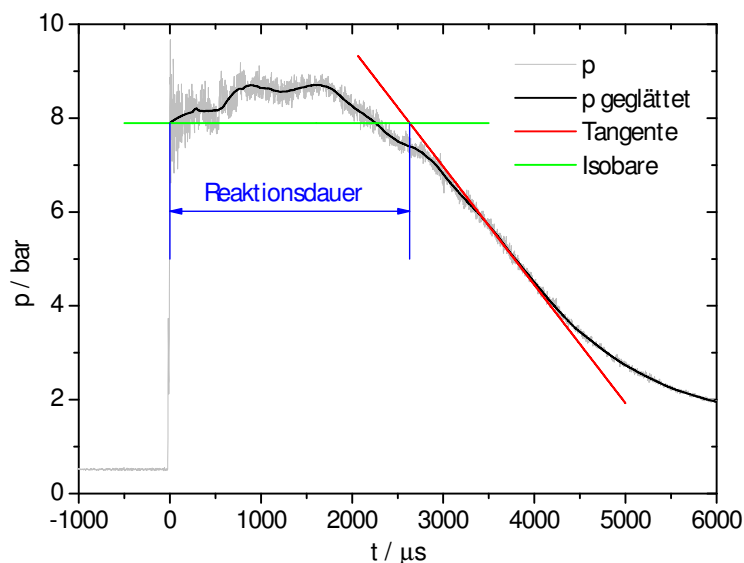


Abb. 3.6. Bestimmung der Reaktionsdauer aus dem Druckprofil des Druckaufnehmers im Stoßrohr in der Messebene, in der sich auch die Probenahmeöffnung befindet.

Verwendung eines Druckprofils

Die Veränderungen von Druck und Temperatur während der Reaktionsdauer können berücksichtigt werden, indem das experimentell bestimmte Druckprofil zugrunde gelegt wird. Dabei kann über die adiabate reversible Kompression auf den Temperaturverlauf ausgehend von einer Starttemperatur geschlossen werden (vgl. Abs. 3.4.1). Dadurch werden sowohl die Temperaturerhöhung durch die Nachkompression (s.o.) als auch der Temperaturabfall beim Druckabfall hinter der Stoßfront berücksichtigt.

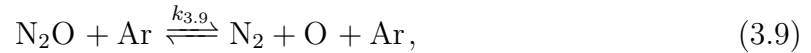
Der Einfluss der Reaktionsdauer auf das Ergebnis der Simulation wird dadurch minimal, da der Reaktionsfortschritt bereits durch den Temperaturabfall *eingefroren* wird. Die Reaktionsdauer könnte also beliebig ausgedehnt werden, ohne dass sich die Konzentrationen der Produkte hier signifikant ändern würden.

Im Gegensatz zur zeitlichen Veränderung des Systems können die Gradienten im Raum, sowohl entlang der Stoßrohrachse als auch in radialer Richtung, mit den verwendeten Simulationswerkzeugen nicht aufgelöst werden. Zwar ist der Ort der Probenahme bekannt, es ist aber nicht quantifizierbar aus welchem Bereich des Stoßrohres die Probe zu welchem Anteil stammt und welchen Einfluss die Grenzschicht [20] hat, die sich hinter der einfallenden Stoßwelle ausbildet. Diese Unsicherheit macht auch bei der Verwendung des Druckprofils eine Kalibrierung der Temperatur notwendig. Dafür wurden zwei Referenzsysteme verwendet, die im folgenden vorgestellt werden.

3.3.1. Distickstoffmonoxid-System

Der thermische Zerfall von Distickstoffmonoxid (N_2O) mit seinen sehr genau bekannten Geschwindigkeitskoeffizienten (s. z.B. Baulch *et al.* [40]) eignet sich sehr gut für die

Kalibrierung der Stoßrohranlage. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion



mit

$$k_{3.9} = (4,7 \pm 1,2) \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot e^{\left[-\frac{(248,8 \pm 3,2) \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right]}$$

wurde von Frank und Just [41] im Temperaturbereich von 1450 K bis 2220 K und einem Dichtebereich von $3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$ bis $6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$ experimentell im Stoßrohr ermittelt. Dabei wurde sowohl die Entstehung der O-Atome mittels Atom-Resonanz-Absorptions-Spektrometrie (ARAS) als auch der Verbrauch von N_2O mittels Absorption bei 128,2 nm gemessen. Da sich die Messungen dieser Arbeit im gleichen Dichtebereich bewegen, wurde die Druckabhängigkeit von $k_{3.9}$ nicht berücksichtigt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen



mit

$$k_{3.10a} = 1,02 \cdot 10^{14} \frac{\text{cm}^3}{\text{mols}} \cdot e^{\left[-\frac{117,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{RT}\right]}$$

$$k_{3.10b} = 6,62 \cdot 10^{13} \frac{\text{cm}^3}{\text{mols}} \cdot e^{\left[-\frac{111,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{RT}\right]},$$

die zu geringen Teilen zum Verbrauch von N_2O beitragen, sind einem Review von Tsang und Herron [42] entnommen.

3.3.2. 1,1,1-Trifluorethan-System

Der thermische Zerfall von 1,1,1-Trifluorethan ($\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$)



wird in *Single-Pulse*-Stoßrohren als *Chemisches Thermometer* verwendet [25]. Da die dabei entstehenden stabilen Produkte mit anderen Reaktionssystemen meist nicht wechselwirken, ist häufig eine Verwendung direkt in der Reaktionsmischung möglich. Die von Lifshitz und Tsang 1997 aus Experimenten abgeleitete Geschwindigkeitskonstante für Reaktion 3.11 [43] wurde 2013 durch Berechnungen von Sirjean *et al.* [8] in Zweifel gezogen. Neue Stoßrohrexperimente von Matsugi *et al.* [44] bestätigen die Be-

rechnungen von Sirjean *et al.* Die Werte betragen:

$$\begin{aligned}
 \text{Lifshitz } et al. [43]: \quad & k_{3.11}^{2,5 \text{ bar}} = 7,0 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \cdot e^{\left[-\frac{309,8 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right]} \\
 & k_{3.11}^{\infty} = (3,0 \pm 1,0) \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot e^{\left[-\frac{324 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right]} \\
 \text{Sirjean } et al. [8]: \quad & k_{3.11}^{2,5 \text{ bar}} = 6,17 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \cdot e^{\left[-\frac{299,8 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right]} \\
 & k_{3.11}^{\infty} = 2,70 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \cdot e^{\left[-\frac{313,1 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right]} \\
 \text{Matsugi } et al. [44]: \quad & k_{3.11}^{0,95-2,90 \text{ bar}} = 5,71 \cdot 10^{46} \text{ s}^{-1} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{-9,341} \cdot e^{\left[-\frac{391,39 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right]}.
 \end{aligned}$$

3.3.3. Anpassung der Reaktionstemperatur an die Referenzsysteme

In diesem Abschnitt werden sowohl eine mittlere Reaktionstemperatur $T_5^{\#}$ als auch eine Starttemperatur T_5^* zur Berücksichtigung der zeitlichen Veränderung des Drucks und der Temperatur mit Hilfe des Druckprofils bestimmt. Dazu werden Simulationen (vgl. Abs. 3.4.1) mit dem in Abs. 3.3.1 vorgestellten Zerfallsmechanismus von Distickstoffmonoxid mit drei Reaktionen (Gleichungen 3.9, 3.10a und 3.10b) durchgeführt. Die experimentell und durch Simulationen bestimmten Umsätze werden über der Temperatur aufgetragen. Um die Werte zur Deckung zu bringen, werden Korrekturfunktionen für die Temperatur T_5 aufgestellt. Die Temperatur T_5 wird mittels der aus den *Rankine-Hugoniot-Gleichungen* abgeleiteten Beziehungen (Gleichung 1.2, S. 4) bestimmt. Für die Berechnung der mittleren Reaktionstemperatur $T_5^{\#}$ aus T_5 sollen die folgenden Randbedingungen gelten:

$$\begin{aligned}
 \lim_{T_5 \rightarrow 0} T_5^{\#}(T_5) &= T_5 \\
 \frac{dT_5^{\#}(T_5)}{dT_5} &> 0 \quad \text{für } 0 \text{ K} < T_5 < 2000 \text{ K}.
 \end{aligned}$$

Die Temperatur $T_5^{\#}$ soll für niedrige Temperaturen gegen T_5 gehen und im Definitionsbereich kein Maximum aufweisen. Mit Hilfe des Referenzsystems Distickstoffmonoxid (s. Abs. 3.3.1) wird die Korrekturfunktion

$$T_5^{\#} = T_5 \cdot e^{-\left[\frac{T_5}{(3225 \pm 23) \text{ K}}\right]^5} \quad (3.12)$$

bestimmt (Abb. 3.7). Sie erfüllt die Randbedingungen und führt zu einer guten Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment (Abb. 3.8). Auch für den Fall, dass das experimentell bestimmte Druckprofil für die Simulation verwendet werden soll, wurden die Parameter der Korrekturfunktion für die Starttemperatur des Temperaturprofils mit Hilfe des Distickstoffmonoxidsystems identifiziert:

$$T_5^* = T_5 \cdot e^{-\left[\frac{T_5}{(2723 \pm 8) \text{ K}}\right]^5} \quad (3.13)$$

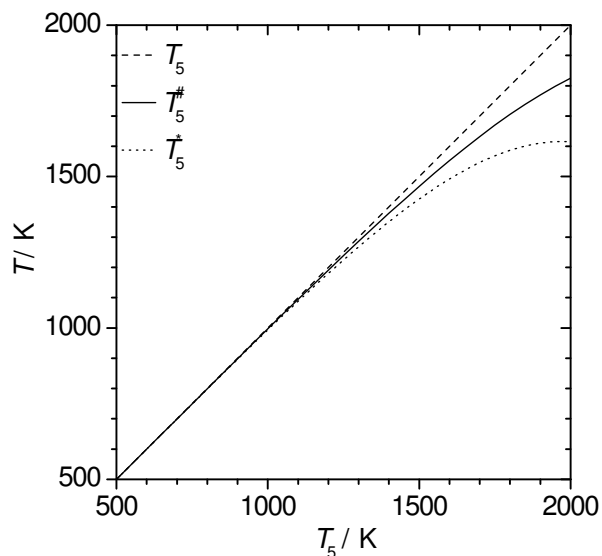


Abb. 3.7. Darstellung der Korrekturfunktionen über die Temperatur T_5 : $T_5^\#$ mittlere Temperatur für $p = \text{const}$; T_5^* Starttemperatur für $p = p(t)$.

In Abb. 3.9 ist dabei auf der Abszisse die Starttemperatur des Temperaturprofils als charakteristische Temperatur aufgetragen. Die Starttemperatur eignet sich als Ordnungsparameter, da sich die Profile im relativen Verlauf sehr ähneln. Es handelt sich dabei allerdings nur um einen Ordnungsparameter, der stellvertretend für das Temperaturprofil steht, da die Experimente und Simulationen nicht isotherm sondern adiabat ablaufen.

Für das 1,1,1-Trifluorethan-System ergibt sich bei Verwendung von T_5 eine deutliche Abweichung zu den Simulationen (Abb. 3.10). Der Druck beträgt in den Experimenten dieser Arbeit während der Reaktionsdauer $(8,20 \pm 0,65)$ bar. Erwartet wird für das 1,1,1-Trifluorethan-System also ein Wert zwischen dem Wert für 1,0 bar bzw. 2,5 bar und der Hochdruckgrenze. Durch die Anwendung der Korrekturfunktion auf die Temperatur wird die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation deutlich verbessert (Abb. 3.11). Die Daten aus dem 1,1,1-Trifluorethan-System fließen nicht in die Temperaturkalibrierung ein, da sie zu inkonsistent sind. Trotzdem stützt die Verbesserung der Übereinstimmung von Simulation und Experiment die, aus dem Distickstoffmonoxidsystem abgeleitete, Temperaturkalibrierung.

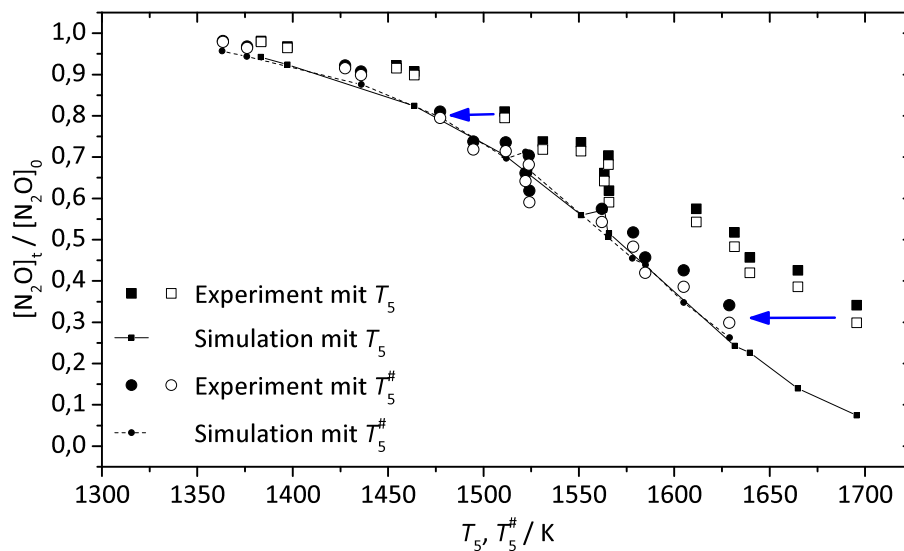


Abb. 3.8. Ableitung einer mittleren Reaktionstemperatur $T_5^\#$ aus dem N_2O -System für konstanten Druck ($(8,0 \pm 0,5)$ bar); ausgefüllte Symbole: Meßwerte ohne Totvolumenkorrektur; offene Symbole: Meßwerte mit Totvolumenkorrektur.

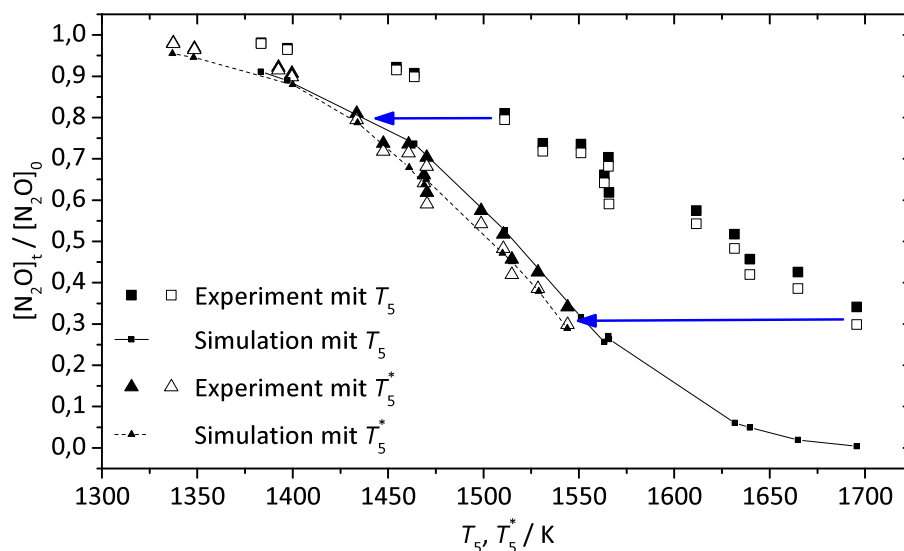


Abb. 3.9. Ableitung einer Reaktionsstarttemperatur T_5^* aus dem N_2O -System unter Einbeziehung des Druckes als Funktion der Zeit bei den Simulationen.

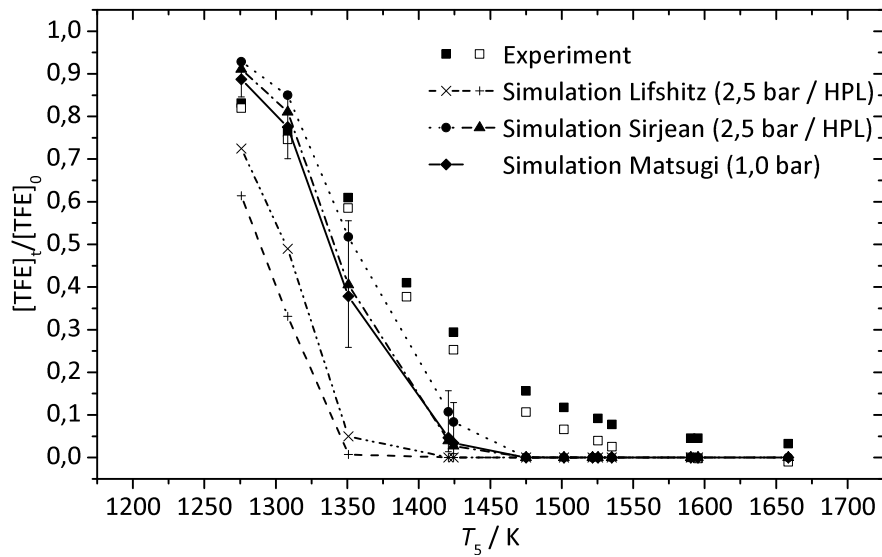


Abb. 3.10. Pyrolyseexperimente mit 1,1,1-Trifluorethan bei $(8,0 \pm 0,5)$ bar und Simulationen mit den unter Abs. 3.3.2 genannten Geschwindigkeitskoeffizienten für 1,0 bar, 2,5 bar bzw. die Hochdruckgrenze (HPL: High Pressure Limit) [8, 43, 44] (vgl. Abb. 3.11 mit T_5^*).

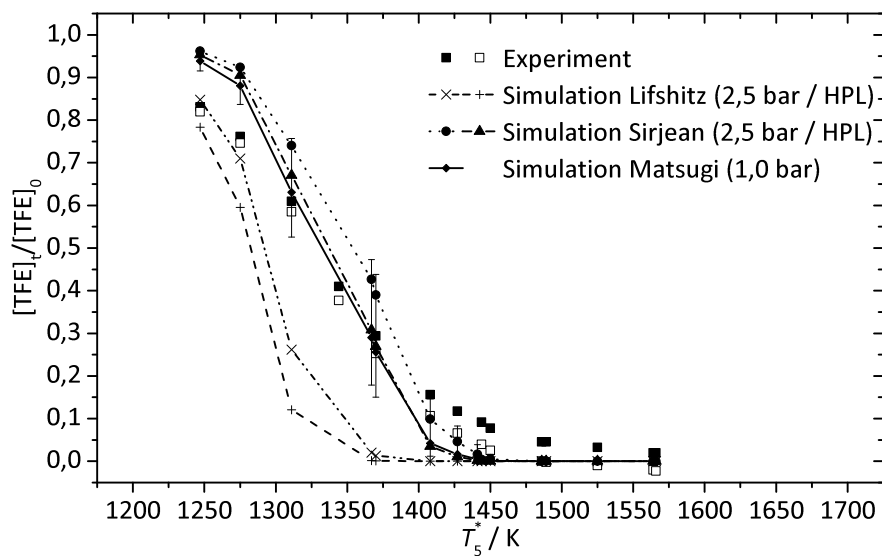


Abb. 3.11. Pyrolyseexperimente mit 1,1,1-Trifluorethan und Simulationen mit den unter Abs. 3.3.2 genannten Geschwindigkeitskoeffizienten für 1,0 bar, 2,5 bar bzw. die Hochdruckgrenze (HPL) unter Anwendung der korrigierten Temperatur T_5^* [8, 43, 44] (vgl. Abb. 3.10 mit T_5).

3.4. Simulationsrechnungen

Senkin ist ein Programm im Chemkin II-Paket [45], das die zeitliche Veränderung eines homogenen Gases in einem geschlossenen System durch chemische Reaktion berechnet. Dabei wird ein Modell mit parametrisierten Geschwindigkeitskoeffizienten für Elementarreaktionen sowie thermodynamischen Daten der beteiligten Verbindungen zugrunde gelegt.

3.4.1. Simulationen mit experimentell bestimmtem Druckprofil

Wie in Abs. 3.3.3 beschrieben, findet hinter der reflektierten Stoßwelle eine Nachkompression statt, die während der Reaktionsdauer zu einer Druckerhöhung führt. Nach Eintreffen des Verdünnungsfächers kommt es wiederum zu einer Abnahme des Drucks. Da diese Druckänderung und die dadurch entstehende Änderung der Temperatur das Reaktionsgeschehen beeinflussen, werden sie in den Simulationen berücksichtigt. Das vom Druckaufnehmer in Messebene 2 gegenüber der Probenahme aufgezeichnete Druckprofil wird dazu in eine von Senkin lesbare Form umgewandelt. Aus diesen Daten wird auch die Reaktionsdauer ermittelt. Jeder Simulation liegt daher ein experimentelles Druckprofil zugrunde. Als Startparameter wird die aus der Temperaturkalibrierung bestimmte Temperatur T_5^* vorgegeben. Die Software löst dann für jeden Zeitschritt die Energieerhaltungsgleichung. Neben der Kompression bzw. Expansion hat also auch die Wärmetönung der Reaktion einen kleinen Einfluss auf die Temperatur. Normalerweise ist so jedem Experiment eine Simulation zugeordnet. Durch Fehler im Trigger oder in der Bedienung kann es jedoch vorkommen, dass kein Druckprofil aufgenommen wird. Es gibt daher in den Diagrammen experimentelle Daten, denen keine Simulation zugeordnet werden kann. Andererseits ist es auch möglich, dass ein Druckprofil aufgenommen wurde, jedoch keine Probe gewonnen werden konnte, z. B. durch Fehler in der Probenahme oder in der GC-Analyse. In diesen Fällen sind in den Diagrammen Simulationen ohne experimentelle Daten zu sehen, die jedoch auf gemessenen Druckprofilen beruhen.

3.4.2. Reaktionsmechanismen

Die Reaktionsmechanismen bestehen jeweils aus einer Sammlung von einzelnen Reaktionen. Der Geschwindigkeitskoeffizient k_{fi} der i -ten Reaktion wird in Form von Arrheniusparametern A , β und E angegeben:

$$k_{fi} = A_i \cdot T^{\beta_i} \cdot e^{\frac{-E_i}{RT}}. \quad (3.14)$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion k_{ri} wird mittels der Gleichgewichtskonstanten K_{ci} berechnet

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{K_{ci}}. \quad (3.15)$$

Für jede im Mechanismus vorkommende Spezies gibt es einen Datensatz thermodynamischer Daten zur Berechnung der Wärmekapazität $c_p(T)$, der Standardbildungs-

enthalpie $\Delta H_f(T)$ und der Entropie $S(T)$, der zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie verwendet wird. Diese wird dann zur Berechnung von k_{ri} für die Rückreaktion verwendet. Die Daten sind in Form der sogenannten NASA-Polynome [46] parametrisiert. Für jede Spezies gibt es zwei Sets von sieben Parametern a_m für zwei Temperaturbereiche

$$\frac{c_p}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (3.16a)$$

$$\frac{H}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (3.16b)$$

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7. \quad (3.16c)$$

Dabei entspricht a_6 der Standardbildungsenthalpie bei 0 K und a_7 der Standardentropie bei 298 K.

Darüber hinaus sind für Dissoziations- oder Rekombinationsreaktionen weitere Angaben zur Druckabhängigkeit möglich. Eine Möglichkeit, die Druckabhängigkeit einer Reaktion anzugeben, ist die logarithmische Interpolation (PLOG) nach Miller und Lutz [47]. Hier werden Arrheniusparameter für verschiedene Drücke p_j angegeben. Für einen Druck $\{p|p_j \leq p \leq p_{j+1}\}$ kann dann aus den Geschwindigkeitskoeffizienten k_j bei p_j und k_{j+1} bei p_{j+1} der Geschwindigkeitskoeffizient k bei p durch

$$\ln(k) = \ln(k_j) + (\ln(k_{j+1}) - \ln(k_j)) \frac{\ln(p) - \ln(p_j)}{\ln(p_{j+1}) - \ln(p_j)} \quad (3.17)$$

interpoliert werden.

Wird im Folgenden auf eine einzelne Reaktion hingewiesen, so wird diese mit Buchstaben und einer Reaktionsnummer angegeben. Der Buchstabe steht dabei für die pyrolysierte Spezies „F“ für Furan und „B“ für Butanol, z.B. B-102. Diesen Reaktionsbezeichnungen können durch Schaubilder und die Tabellen im Anhang A die entsprechenden Reaktionen zugeordnet werden.

3.4.3. Reaktionsflussanalyse

Eine Reaktionsflussanalyse gibt Auskunft darüber, welchen Beitrag Reaktionen bzw. Reaktionspfade zu Bildung und Abbau einer Spezies in der Simulation leisten. Für die Reaktion i , in der eine bestimmte Spezies n gebildet wird, wird \mathcal{A}_{ni} als Anteil der Reaktion an der Bildung der Spezies definiert. Für die Reaktionen, in denen eine Spezies abgebaut wird, wird \mathcal{B}_{ni} definiert. Die Berechnung erfolgt aus dem Reaktionsfortschritt.

Der Reaktionsfortschritt q_i der i -ten Reaktion als Differenz der Reaktionsgeschwindigkeit der Vorwärts- und Rückwärtsreaktion ist definiert als

$$q_i = k_{fi} \prod_{n=1}^N c_n^{\nu'_{ni}} - k_{ri} \prod_{n=1}^N c_n^{\nu''_{ni}}. \quad (3.18)$$

c_n ist die molare Konzentration der n -ten Spezies und ν' und ν'' sind die Stöchiometrie-koeffizienten der Hin- bzw. Rückreaktion. Dieser von CHEMKIN II in den Einheiten $\left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{s}}\right]$ für jeden Zeitschritt ausgegebene Reaktionsfortschritt wird durch die molare

Dichte im Zeitschritt geteilt. Dadurch erhält man den Reaktionsfortschritt \tilde{q}_i in Einheiten von Molekülen pro Sekunde $[\frac{1}{s}]$. Integriert man den Reaktionsfortschritt über alle Zeitschritte der Simulation erhält man den dimensionslosen Gesamtreaktionsfortschritt,

$$Q_i = \int_{t=0}^{t_{end}} \tilde{q}_i dt. \quad (3.19)$$

Setzt man den integrierten Reaktionsfortschritt Q_i einer Reaktion i zur Summe der integrierten Reaktionsfortschritte aller Reaktionen, in denen eine Spezies $n \in N$ gebildet wird, ins Verhältnis, so bekommt man den Anteil \mathcal{A}_{ni} der Konzentration der Spezies n , die durch die Reaktion i gebildet wird:

$$\bar{Q}_i = \{Q_i | \nu'_{ni} \neq 0 \vee \nu''_{ni} \neq 0, n \in N\} \quad (3.20a)$$

$$\mathcal{A}_{ni} = \frac{(\nu''_{ni} - \nu'_{ni}) \bar{Q}_i}{\sum_{i=1}^I (\nu''_{ni} - \nu'_{ni}) \bar{Q}_i} \quad (3.20b)$$

$$\mathcal{A}_n = \sum_{i=1}^I \mathcal{A}_{ni} = 1. \quad (3.20c)$$

Dabei muss durch die vorangestellte Differenz der Stöchiometrikoeffizienten sichergestellt werden, dass die Reaktionsrichtung durch das Vorzeichen richtig wiedergegeben wird. Der Anteil \mathcal{B}_{ni} der Spezies n , der durch eine bestimmte Spezies abgebaut wird, ist analog definiert. Jedoch wird hier nicht auf die Summe aller Abbaureaktionen, sondern auf die Summe aller Bildungsreaktionen normiert. Dies erleichtert das Vergleichen der Werte. Durch diese Definition ist gewährleistet, dass für \mathcal{A}_{ni} gilt $\mathcal{A}_{ni} \geq 0$, und für \mathcal{B}_{ni} gilt $\mathcal{B}_{ni} \leq 0$. Des Weiteren muss für alle Produkte, die zu Beginn nicht in der Reaktionsmischung vorhanden sind, $|\mathcal{A}_n| \geq |\mathcal{B}_n|$ gelten, da nicht mehr abgebaut werden kann als bereits gebildet wurde. Die Werte \mathcal{A}_{ni} und \mathcal{B}_{ni} werden in den Ergebniskapiteln 4 und 5 in Tabellen verwendet um die Bedeutung einzelner Reaktionen für die Bildung der jeweiligen Spezies zu betrachten.

3.4.4. Störungsanalyse

Die Störungsanalyse hilft dabei, Reaktionen und Reaktionspfade zu bestimmen, die geschwindigkeitsbestimmend für die Bildung oder den Abbau einer Spezies sind. Hierzu wird der Geschwindigkeitskoeffizient einer Reaktion verändert (gestört) und der Einfluss der Störung auf die Konzentration der Spezies beobachtet.

Für die Störungsanalyse wurde zunächst für die Mechanismen eine $k=0$ -Analyse bei konstantem Druck für eine mittlere Reaktionsdauer von 2,5 ms durchgeführt. Bei einer $k=0$ -Analyse wird die Simulation wiederholt durchgeführt, jedoch wird bei jedem Durchlauf bei jeweils einer Reaktion der Geschwindigkeitskoeffizient für Hin- und Rückreaktion zu Null gesetzt und damit die Reaktion gewissermaßen *ausgeschaltet*. Durch die sich daraus ergebenden Änderungen in den Konzentrationen der Produkte erhält man eine Information über die *Wichtigkeit* der Reaktion hinsichtlich ihres Anteils an der Bildung oder des Verbrauchs der Reaktanten.

Die über diese Methode ermittelten wichtigsten Reaktionen werden dann einer

Störungsanalyse unterworfen. Bei einer Störungsanalyse werden wie bei der $k=0$ -Analyse wiederholt Simulationen bei konstantem Druck durchgeführt, jedoch wird der Geschwindigkeitskoeffizient nicht zu Null gesetzt, sondern mit einem Faktor, hier $f = 0,5$ bzw. $f = 2,0$, multipliziert. Als Ergebnis dieser Simulation erhält man den Störungskoeffizient s_{nif} , der für eine gewählte Reaktion i und einen gewählten Faktor f durch $s_{nif} = \frac{X_{nif}}{X_n^{\text{ref}}} - 1$ berechnet wird, wobei X_{nif} hier den Molenbruch der Spezies im gestörten System und X_n^{ref} im ungestörten System darstellt. Auf Grund der hohen Anzahl von Simulationsdurchläufen, die notwendig sind, um diese Daten zu erhalten, werden hier Simulationen bei konstantem Druck ohne Druckprofil durchgeführt.

Für die Experimente im MRAS-Stoßrohr mit 2,5-Dimethylfuran werden Simulationen bei konstanter Temperatur $\left(\frac{dT(t)}{dt} = 0\right)$ und konstantem Druck $\left(\frac{dp(t)}{dt} = 0\right)$ durchgeführt, hier wird die Energieerhaltungsgleichung nicht gelöst. Ein Ignorieren der Wärmetönung der Reaktion führt bei den geringen Konzentrationen nur zu minimalen Abweichungen, hat aber den Vorteil, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten konstant bleiben $\left(\frac{dk(t)}{dt} = 0\right)$.

Nachdem in diesem Kapitel und dem vorangegangenen die verwendeten Apparaturen und Methoden beschrieben wurden, werden in den beiden folgenden Kapiteln die Ergebnisse der Stoßrohrexperimente und Simulationen präsentiert und diskutiert.

4. Untersuchung der Butanolpyrolyse

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Pyrolyse von Butanol vorgestellt, die im Rahmen des SFB 606 (Instationäre Verbrennung: Transportphänomene, Chemische Reaktion, Technische Systeme) [48,49] durchgeführt wurden. Zunächst werden die experimentellen Parameter in Abs. 4.1 aufgeführt. Im Abs. 4.2 werden die für die Simulation verwendeten Reaktionsmechanismen vorgestellt. Im Abs. 4.3 schließlich werden die Ergebnisse aus Experiment und Simulation vergleichend dargestellt und interpretiert.

4.1. Untersuchung der Produktverteilung der Pyrolyse von Butanol

Die Experimente zur Pyrolyse von 1-Butanol, 2-Butanol und *iso*-Butanol wurden im *Single-Pulse*-Stoßrohr (s. Abs. 2.1) durchgeführt. Die durch die schnelle Probenahme (Abs. 2.1.2) gewonnenen Gasproben wurden mit einem Standardgemisch (interner Standard) versetzt und in den Gaschromatographen GC-14A und GCMS-QP2010 Plus untersucht (Abs. 2.1.5). Das Standardgemisch bestand jeweils aus einem Alkohol und *n*-Butan in Argon. Für die Analysen von 1-Butanol wurde 2-Propanol, für 2-Butanol und *iso*-Butanol dagegen 1-Butanol als Standard eingesetzt. Den aus den Stoßwellendaten abgeleiteten Temperaturen T_5 hinter der reflektierten Stoßwelle wurden die korrigierten Temperaturen $T_5^\#$ und T_5^* (s. Abs. 3.3.3) zugeordnet. Die einzelnen Experimente sind mit ihren Reaktionsbedingungen in den Tab. 4.1, 4.2 und 4.3 aufgelistet.

Neben dem jeweils eingesetzten Butanolisomer (Edukt) konnten im Produktgas die in Tab. 4.4 aufgeführten Spezies (Produkte) nachgewiesen und quantifiziert werden.

Tab. 4.1. Reaktionsbedingungen der Pyrolyseexperimente an **1-Butanol** mit dem eingesetzten Molenbruch X_0 in Argon. Die Starttemperatur T_1 betrug für alle Experimente 393 K ($T_5^\#$, T_5^* s. Abs. 3.3.3).

#	p_1 /bar	X_0 /ppm	p_5 /bar	T_5 /K	$T_5^\#$ /K	T_5^* /K
255	0,63	532	8,09	1 236	1 226	1 212
254	0,63	532	8,44	1 271	1 259	1 243
256	0,59	532	8,09	1 281	1 268	1 252
262	0,58	532	8,19	1 307	1 293	1 274
261	0,58	532	8,27	1 316	1 301	1 281
259	0,56	532	8,26	1 342	1 325	1 303
258	0,56	532	8,39	1 352	1 335	1 312
263	0,52	532	8,52	1 410	1 388	1 359
265	0,48	488	8,03	1 431	1 407	1 375
267	0,47	488	8,32	1 477	1 448	1 409
266	0,46	488	8,35	1 498	1 466	1 424
272	0,45	488	8,06	1 498	1 466	1 425
264	0,45	532	8,35	1 530	1 494	1 447
269	0,43	488	8,31	1 563	1 522	1 468
270	0,42	488	8,29	1 589	1 544	1 485
268	0,41	488	8,26	1 606	1 558	1 496
274	0,39	488	8,20	1 632	1 579	1 510
273	0,38	488	8,32	1 674	1 612	1 533
271	0,37	488	8,18	1 689	1 624	1 541

Tab. 4.2. Reaktionsbedingungen der Pyrolyseexperimente an **2-Butanol** mit dem eingesetzten Molenbruch X_0 in Argon. Die Starttemperatur T_1 betrug für alle Experimente 393 K ($T_5^\#$, T_5^* s. Abs. 3.3.3).

#	p_1 /bar	X_0 /ppm	p_5 /bar	T_5 /K	$T_5^\#$ /K	T_5^* /K
304	0,64	486	8,21	1 236	1 225	1 212
275	0,63	505	8,11	1 237	1 227	1 213
276	0,62	505	8,36	1 268	1 256	1 240
277	0,58	505	8,19	1 305	1 291	1 272
278	0,57	505	8,32	1 324	1 309	1 289
279	0,56	505	8,12	1 329	1 313	1 293
282	0,54	505	8,20	1 363	1 344	1 321
305	0,53	486	8,53	1 400	1 378	1 350
285	0,53	505	8,53	1 405	1 383	1 355
287	0,50	505	8,35	1 436	1 411	1 378
306	0,49	486	8,49	1 464	1 436	1 399
291	0,48	505	8,53	1 485	1 455	1 415
289	0,48	505	8,70	1 502	1 469	1 427
296	0,46	505	8,52	1 524	1 489	1 443
308	0,45	486	8,68	1 551	1 511	1 460
298	0,45	505	8,69	1 565	1 524	1 470
310	0,44	486	8,60	1 581	1 537	1 480
299	0,43	486	8,71	1 608	1 559	1 497
300	0,41	486	8,48	1 632	1 579	1 511
301	0,39	486	8,32	1 662	1 603	1 527
302	0,37	486	8,15	1 687	1 622	1 540

Tab. 4.3. Reaktionsbedingungen der Pyrolyseexperimente an **iso-Butanol** mit dem eingesetzten Molenbruch X_0 in Argon. Die Starttemperatur T_1 betrug für alle Experimente 393 K ($T_5^\#$, T_5^* s. Abs. 3.3.3).

#	p_1 /bar	X_0 /ppm	p_5 /bar	T_5 /K	$T_5^\#$ /K	T_5^* /K
316	0,63	508	8,08	1 239	1 228	1 215
318	0,62	508	7,98	1 241	1 230	1 216
350	0,60	513	7,96	1 260	1 249	1 234
321	0,58	508	8,21	1 308	1 294	1 275
322	0,57	508	8,16	1 314	1 299	1 280
325	0,55	508	8,15	1 339	1 323	1 301
326	0,55	508	8,10	1 341	1 324	1 303
355	0,52	513	7,98	1 360	1 342	1 318
328	0,52	508	8,27	1 402	1 380	1 352
354	0,52	513	8,41	1 402	1 381	1 352
332	0,51	508	8,31	1 422	1 398	1 368
358	0,46	513	7,86	1 453	1 426	1 392
339	0,48	513	8,18	1 454	1 428	1 393
330	0,50	508	8,54	1 458	1 430	1 395
351	0,50	513	8,53	1 458	1 431	1 395
356	0,47	513	8,10	1 461	1 433	1 397
338	0,49	513	8,51	1 468	1 440	1 403
344	0,47	513	8,16	1 471	1 442	1 405
357	0,47	513	8,42	1 496	1 464	1 423
345	0,47	513	8,58	1 513	1 479	1 435
341	0,46	513	8,54	1 525	1 489	1 443
340	0,46	513	8,60	1 534	1 497	1 449
346	0,44	513	8,30	1 536	1 499	1 451
353	0,43	513	8,29	1 552	1 512	1 461
314	0,42	508	8,39	1 593	1 547	1 488
336	0,40	508	8,34	1 625	1 573	1 507
348	0,39	513	8,39	1 666	1 606	1 529
349	0,37	513	8,28	1 705	1 636	1 549

Tab. 4.4. Übersicht über die bei der Pyrolyse gefundenen Produkte der drei untersuchten Butanolisomere. Geklammerte Spezies wurden nicht quantifiziert.

1-Butanol	2-Butanol	<i>iso</i> -Butanol
Allen	Allen	Allen
(1,3-Butadien)	(1,3-Butadien)	1,3-Butadien
(Butanal)	-	-
1-Buten	1-Buten	1-Buten
-	(<i>E</i>)-2-Buten	((<i>E</i>)-2-Buten)
-	(<i>Z</i>)-2-Buten	((<i>Z</i>)-2-Buten)
-	(<i>iso</i> -Buten)	<i>iso</i> -Buten
1,3-Butenin	1,3-Butenin	1,3-Butenin
(CO)	(CO)	(CO)
Ethan	Ethan	Ethan
(Ethanal)	Ethanal	Ethanal
Ethen	Ethen	Ethen
Ethin	Ethin	Ethin
Methan	Methan	Methan
Propen	Propen	Propen
(Propin)	(Propin)	Propin

4.2. Mechanismen der Pyrolyse von Butanol

Für die Simulation der Pyrolyse von den drei hier betrachteten Butanolisomeren (1-Butanol, 2-Butanol und *iso*-Butanol) wurden drei verschiedene Reaktionsmechanismen mit detaillierter Chemie (*detailed chemistry*) aus der Literatur verwendet, die im Folgenden vorgestellt werden. Die in dieser Arbeit genannten Reaktionen werden durch ein “B” (für Butanol) gefolgt von einer dreistelligen Zahl (z. B. B-025) benannt. Im Abs. 4.3 werden die Bezeichnungen durch Reaktionsschemata erklärt.

Die Tabellen A.1, A.2 und A.3 im Anhang A erleichtern das Auffinden der Reaktionsgleichungen in der Originalliteratur bzw. den zugehörigen Mechanismusdateien.

4.2.1. Chemisch-kinetisches Verbrennungsmodell Livermore12

Der in dieser Arbeit als *Livermore12* bezeichnete Reaktionsmechanismus wurde im Jahr 2012 veröffentlicht und in einem Fachartikel [1] vorgestellt. Es handelt sich dabei um eine Zusammenarbeit von Arbeitsgruppen aus Livermore, Aachen, Yokosuka, Bielefeld und Galway. Der Mechanismus beinhaltet sowohl Hoch- als auch Niedertemperaturpfade. Aus dieser Zusammenarbeit ging auch das Hochtemperaturmodell von Yasunaga *et al.* [30] hervor. Die Geschwindigkeitskoeffizienten im *Livermore12* wurden mittels so genannter *rate rules* abgeleitet. Die Methode wird in [50] beschrieben (ohne dort als solche benannt zu werden). Der Mechanismus basiert auf dem 1-Butanol-Mechanismus von Black *et al.* [51]. Er ist hierarchisch aus Submechanismen für H₂/CO/O₂, C₁-C₃ und C₄ aufgebaut. *Livermore12* enthält 426 Spezies und 2335 Reaktionen.

Der Mechanismus wurde mit experimentellen Daten validiert, darunter: Speziesprofile aus vorgemischten, laminaren Niederdruckflammen, Flammgeschwindigkeiten aus

vorgemischten, laminaren Atmosphärendruckflammen, Zündverzugszeiten aus einer *rapid compression machine* (schnelle Kompressionsmaschine) bei erhöhtem Druck, Zündverzugszeiten aus Hoch- und Atmosphärendruckstoßrohren und Speziesprofile aus einem *jet-stirred reactor* (Wirbelreaktor) bei erhöhtem Druck.

4.2.2. Chemisch-kinetisches Verbrennungsmodell Milano14

Der Mechanismus, der im Folgenden als *Milano14* bezeichnet wird, ist der Alkoholhochtemperaturmechanismus in der Version vom Juli 2014 (POLIMI_PRF_PAH_ALCOHOLS_ETHERS_HT_1407) der Gruppe um Ranzi und Faravelli (CRECK Modeling Group) in Mailand. Aktuelle und vorherige Versionen des Mechanismus können über die Homepage [52] heruntergeladen werden. Der Mechanismus beinhaltet neben den Butanolisomeren [2, 3] auch Ethanol und einen Modellbrennstoff [4] sowie 1-Propanol und *iso*-Propanol [5].

Der Mechanismus wurde mit experimentellen Daten validiert, darunter: Messungen in Batchreaktoren, Stoßrohren, im Strömungsrohrreaktor, Wirbelstromreaktor und nicht vorgemischten Gegenstromflammen [2]. Messungen in vorgemischten Niederdruckflammen führten zu einer Aktualisierung des Mechanismus [3]. Der Mechanismus in der hier verwendeten Version beinhaltet 225 Spezies in 7566 Reaktionen. Die Reaktionen sind teilweise unidirektional formuliert. Weiterhin sind auch Reaktionen mit gebrochenen Stöchiometriekoeffizienten enthalten. Der Aufbau des Mechanismus ist hierarchisch, die enthaltenen Stufen sind: CO/H₂-Mechanismus, C₁-C₃-Mechanismus, ein Mechanismus der Produkte aus Biomassevergasung, Mechanismus für einen Modellkraftstoff (PRF, *Primary Reference Fuel*) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) und schließlich ein Mechanismus für die Alkohole und Ether. Darüber hinaus gibt es noch weitere Stufen sowie Mechanismen mit Niedertemperaturverbrennung, die aber in dem hier besprochenen Mechanismus nicht enthalten sind und darum hier nicht betrachtet werden.

4.2.3. Chemisch-kinetisches Verbrennungsmodell Nancy08

Der erste Reaktionsmechanismus, der außer 1-Butanol auch seine isomeren Spezies betrachtet, wurde von Arbeitsgruppen in New York und Nancy erarbeitet und in [6] vorgestellt. Er wird in dieser Arbeit als *Nancy08* bezeichnet. Es handelt sich dabei um einen Hochtemperaturmechanismus. Der Mechanismus enthält 158 Spezies und 1250 Reaktionen und wurde mit der Software EXGAS [53] erstellt. Er besteht aus einem Primär- und einen Sekundärmechanismus sowie Mechanismen für C₀-C₂-Spezies und ungesättigte C₃-C₄-Spezies. Der Primärmechanismus beinhaltet dabei nur die Reaktionen der Butanolisomere, während der Sekundärmechanismus die Reaktionen der Produkte aus dem Primärmechanismus betrachtet. Hierbei werden teilweise verschiedene Isomere zu einer Spezies (*lumped species*) zusammengefasst. Die thermodynamischen Daten wurden mit der Software THERGAS [54] berechnet, die Geschwindigkeitsparameter wurden mit verschiedenen Methoden wie *transition state theory* (Eyring-Theorie) errechnet oder mittels Korrelationen mit ähnlichen Reaktionen abgeschätzt.

Der Mechanismus *Nancy08* wurde durch Zündverzugszeiten aus Stoßrohrexperimenten, die ebenfalls in [6] beschrieben sind, validiert.

4.3. Ergebnisse und Diskussion der 1-Butanolpyrolyse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den Experimenten (Abs. 4.1) in der *Single-Pulse*-Stoßrohranlage (Abs. 2.1) den Ergebnissen der Simulationen (Abs. 3.4) mit den Mechanismen (Abs. 4.2) gegenübergestellt und verglichen.

In den vergleichenden Abbildungen werden die Ausbeuten über der korrigierten Starttemperatur T_5^* (vgl. Abs. 3.3.3) dargestellt. Die Ausbeute ist dabei der Quotient aus der nach der Reaktionsdauer vorhandenen Konzentration einer Spezies und der Konzentration des eingesetzten Edukts zu Beginn der Reaktionsdauer. Die experimentell bestimmten Ausbeuten sind als Rauten dargestellt. Bei den nicht ausgefüllten Rauten handelt es sich dabei um die um den Einfluss des Totvolumens bereinigten Werte (vgl. Abs. 3.2), wohingegen die ausgefüllten Rauten die unkorrigierten Werte darstellen. Die Ausbeuten, die durch Simulationen bestimmt wurden, werden als kleinere ausgefüllte Symbole dargestellt. Zur besseren Übersicht werden an die Ergebnisse der einzelnen Simulationen Kurven angefügt.

Die wichtigsten Reaktionen, die im jeweiligen Mechanismus zur Bildung bzw. Abbau der nachgewiesenen Produkte führen, werden in Reaktionsschemata dargestellt. Dies sind Reaktionen, die mehr als 10 % zur Bildung oder zum Abbau einer betrachteten Spezies beitragen oder für die Bildung betrachteter Folgeprodukte von Bedeutung sind.

Die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse (Abs. 3.4.3) für je drei exemplarisch ausgewählte Experimente werden für die verschiedenen Mechanismen (*Livermore12*, *Milano14*, *Nancy08*) tabellarisch dargestellt. Die Experimente werden dabei durch ein Rautensymbol gefolgt von der Nummer des Experiments bezeichnet (z. B. #255). Bei den Tabellenwerten handelt es sich um die Nettodurchflüsse der Reaktionen, normiert auf die Summe der Nettodurchflüsse aller Reaktionen, die zur Bildung der jeweils betrachteten Spezies führen (\mathcal{A}_{ni} , Gleichung 3.20b, S. 42 bzw. \mathcal{B}_{ni}). Bei der Reaktionsflussanalyse der eingesetzten Spezies (Butanolisomere) wurde davon abweichend auf die Nettodurchflüsse aller Reaktionen, die zum Abbau der jeweiligen Spezies führen, normiert.

4.3.1. Abbau von 1-Butanol

Der Butanolzerfall ist in Abb. 4.1 gezeigt. Die Berücksichtigung des Totvolumens in der Probenahme (vgl. Abs. 3.2.4) führt hier teilweise zu negativen Werten. Der Effekt des Totvolumens wird hier also überschätzt.

Die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse sind in Tab. 4.5 dargestellt. Die Reaktionsschemata finden sich in den Abb. 4.2, 4.3 und 4.4. Die experimentellen Ergebnisse des Abbaus von 1-Butanol werden von *Livermore12* am besten wiedergegeben (Abb. 4.1). Beim Ergebnis der Reaktionsflussanalyse (Tab. 4.5) werden neun Reaktionen die zum Abbau von 1-Butanol führen aufgelistet. In den Reaktionsschemata werden jedoch nur die jeweils im Mechanismus wichtigsten Reaktionen dargestellt. Die Abbaureaktionen von 1-Butanol lassen sich in drei Gruppen unterteilen: H-Abstraktionsreaktionen, C-C-Bindungsbrüche und die Eliminierung von Wasser. Im *Livermore12* sind die beiden erstgenannten Gruppen die wichtigeren, wobei sich deren Anteil relativ gleichmäßig verteilt. Im *Milano14* ist von den H-Abstraktionsreaktionen die Abstraktion von der C₁-Position klar bevorzugt (B-001/B-002). Die C-C-Bindungsbrüche spielen auch

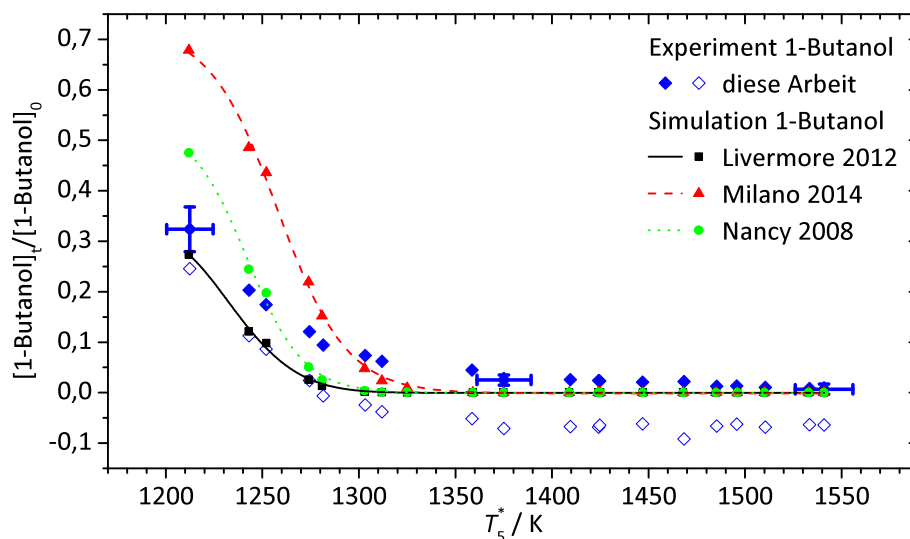


Abb. 4.1. Pyrolytischer Abbau von 1-Butanol. Erklärung der Symbole und Linien siehe Text (Abs. 4.3)

hier eine wichtige Rolle. Den größten Beitrag zum Abbau liefert jedoch die Eliminierung von Wasser (B-009). Im *Nancy08* schließlich dominiert mit bis zu 80 % die H-Abstraktion von der C₁-Position (B-001/B-002). Auch die Störungsanalyse (vgl. 3.4.4) weist B-001 als die mit Abstand wichtigste Reaktion aus. Das dabei entstehende 1-Hydroxybut-1-ylradikal wird wegen seiner zentralen Bedeutung im folgenden Abschnitt näher betrachtet.

Die Reaktionsmechanismen unterscheiden sich bereits bei der Gewichtung der ersten Schritte deutlich. So werden die Abspaltung von Wasser und die Gewichtung der möglichen H-Abstraktionen unterschiedlich bewertet. Auch die Summe aller Abbaureaktionen, die den Anteil an 1-Butanol im Produktgas bestimmt, unterscheidet sich deutlich.

Tab. 4.5. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zum Abbau von 1-Butanol, normiert auf den Abbau von 1-Butanol, für drei Experimente mit T_5^* (#255) = 1212 K, T_5^* (#265) = 1375 K und T_5^* (#271) = 1541 K (s. Abb. 4.2 bis 4.4).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#255	#265	#271	#255	#265	#271	#255	#265	#271
B-001	-0,18	-0,15	-0,14	-0,17	-0,11	-0,09	-0,78	-0,73	-0,66
B-002	-0,09	-0,06	-0,05	-0,07	-0,04	-0,03	-0,02	-0,02	-0,02
B-003	-0,13	-0,12	-0,11	-0,05	-0,03	-0,02	-0,02	-0,03	-0,03
B-004	-0,19	-0,17	-0,16	-0,09	-0,06	-0,05	-0,02	-0,03	-0,03
B-005	-0,10	-0,10	-0,11	-0,04	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,04
B-006	-0,08	-0,13	-0,15	-0,04	-0,11	-0,16	0,00	-0,01	-0,02
B-007	-0,04	-0,08	-0,10	-0,04	-0,11	-0,16	-0,01	-0,01	-0,03
B-008	-0,04	-0,08	-0,10	-0,03	-0,07	-0,11	-0,01	-0,02	-0,04
B-009	-0,03	-0,04	-0,04	-0,27	-0,30	-0,23	-0,04	-0,06	-0,09

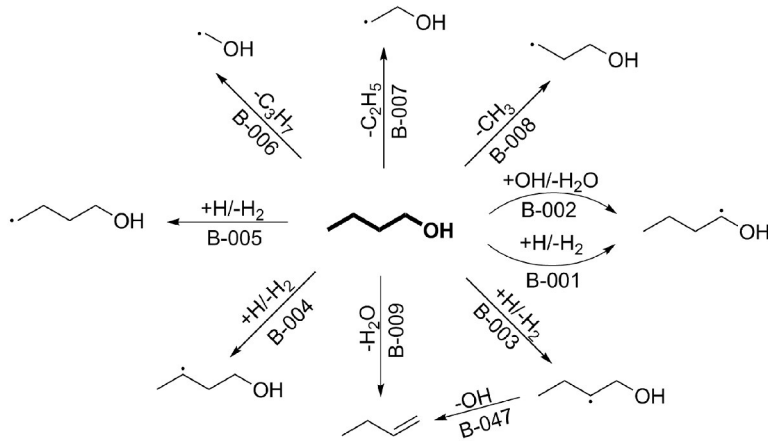


Abb. 4.2. Der Abbau von 1-Butanol im *Livermore12*.

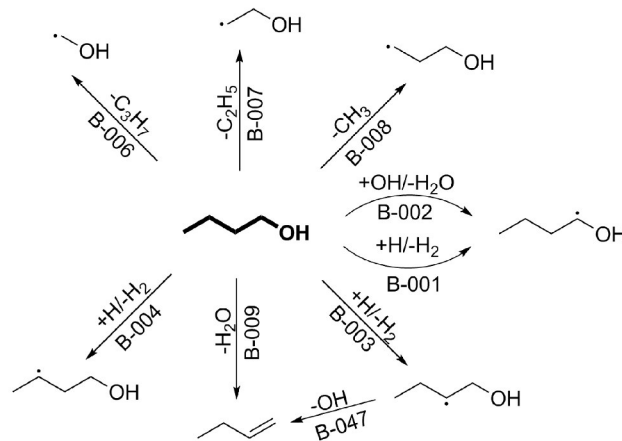


Abb. 4.3. Der Abbau von 1-Butanol im *Milano14*.

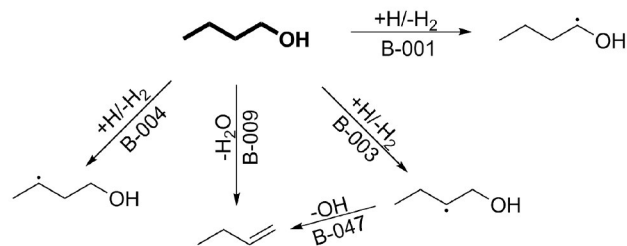


Abb. 4.4. Der Abbau von 1-Butanol im *Nancy08*.

4.3.2. Bildung und Abbau des 1-Hydroxybut-1-yl-radikals in der Pyrolyse von 1-Butanol

Die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse für 1-Hydroxybut-1-yl sind in Tab. 4.6 gezeigt, die Reaktionsschemata finden sich in den Abb. 4.6, 4.7 und 4.8.

Das 1-Hydroxybut-1-ylradikal spielt bei der Pyrolyse von 1-Butanol eine entscheidende Rolle. Es ist es das bevorzugte Produkt des 1-Butanolabbaus. Durch H-Atomabspaltung (B-010) kann das Radikal zum stabilen Butanal reagieren. Während dies im *Nancy08* mit ca. 50% den Hauptpfad darstellt, ist die Reaktion im *Milano14* von untergeordneter Bedeutung und findet im *Livermore12* quasi nicht statt. Die Konkurrenzreaktion dazu ist der Zerfall in Ethyl und Ethanal (im *Milano14* und *Nancy08* B-011) bzw. Ethenol (im *Livermore12* B-012). Ethanal und Ethenol sind über die Keto-Enol-Tautomerie miteinander verknüpft, die wesentlich weniger stabilen Enolformen [55–57] der Aldehyde werden nur im *Livermore12* berücksichtigt.

Da im *Nancy08* zunächst mehr 1-Hydroxybut-1-yl gebildet wird und dies zu einem wesentlich höheren Anteil zu Butanal reagiert, ist Butanal hier ein wichtiges Produkt (Abb. 4.5), während es in den anderen Mechanismen kaum von Bedeutung ist. Bei mittleren und hohen Temperaturen gewinnt der Abbau von Butanal im *Nancy08* durch H-Abstraktion an Bedeutung.

Im Experiment konnten lediglich Spuren von Butanal nachgewiesen werden. Diese wurden wegen ihrer geringen Menge nicht quantifiziert. Die experimentellen Ergebnisse deuten also auf eine Überschätzung dieses Pfades bei *Nancy08* hin.

Tab. 4.6. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) des 1-Hydroxybut-1-ylradikals, normiert auf die 1-Hydroxybut-1-ylradikalbildung für drei Experimente mit T_5^* (#255) = 1212 K, T_5^* (#265) = 1375 K und T_5^* (#271) = 1541 K (s. Abb. 4.6 bis 4.8).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#255	#265	#271	#255	#265	#271	#255	#265	#271
B-001	0,63	0,68	0,71	0,65	0,71	0,74	0,94	0,95	0,95
B-002	0,31	0,28	0,25	0,25	0,23	0,23	0,02	0,03	0,03
B-010	0,00	0,00	0,00	-0,07	-0,09	-0,11	-0,51	-0,51	-0,50
B-011	–	–	–	-0,80	-0,80	-0,79	-0,46	-0,45	-0,44
B-012	-0,99	-0,99	-0,99	–	–	–	–	–	–

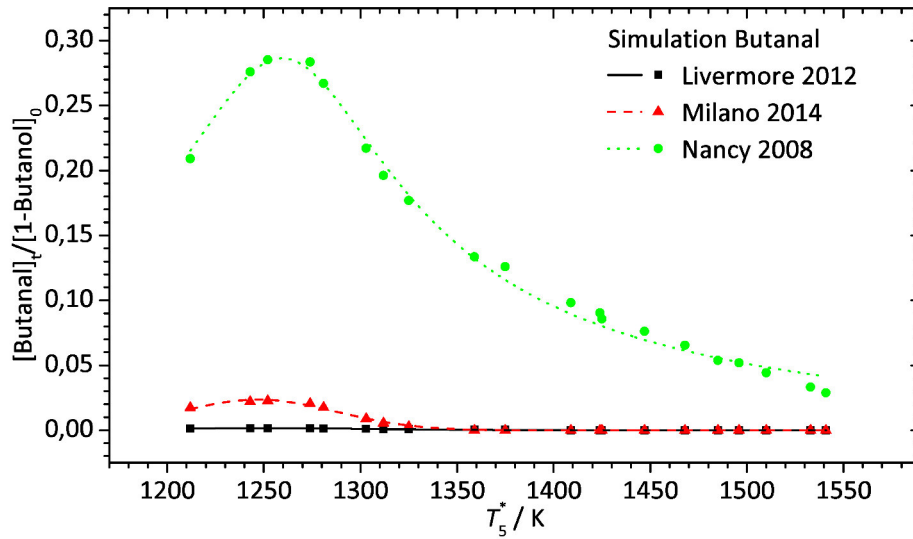


Abb. 4.5. Butanal: Produkt der Pyrolyse von 1-Butanol.

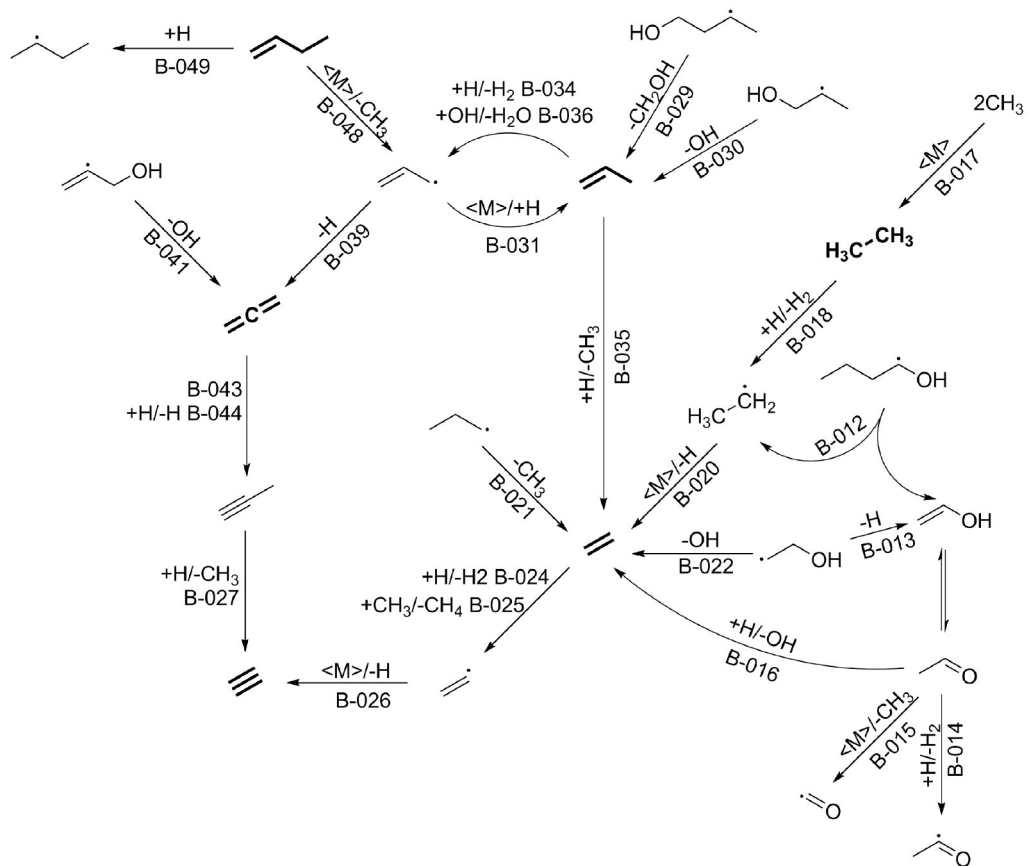


Abb. 4.6. Bildung und Abbau ausgewählter Produkte bei der Pyrolyse von 1-Butanol im *Livermore12*. Einleitungsschritte siehe Abb. 4.2.

4. Untersuchung der Pyrolyse von Butanol

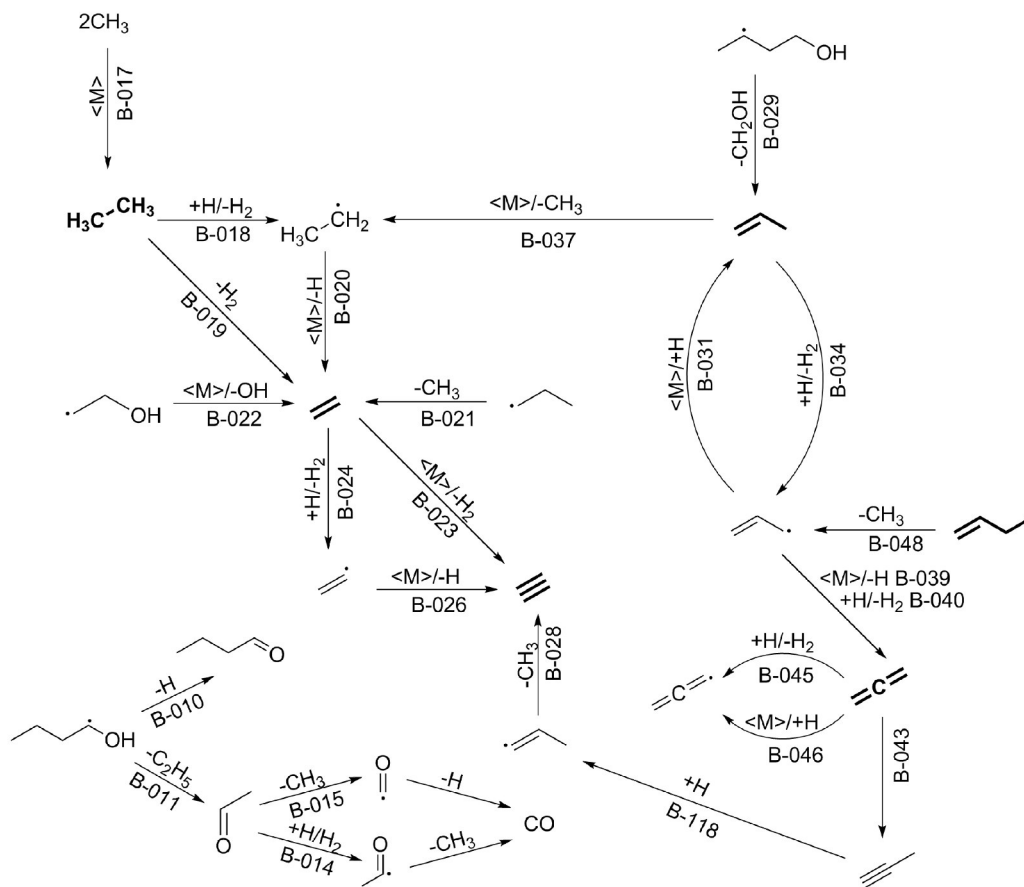


Abb. 4.7. Bildung und Abbau ausgewählter Produkte bei der Pyrolyse von 1-Butanol im *Milano14*. Einleitungsschritte siehe Abb. 4.3.

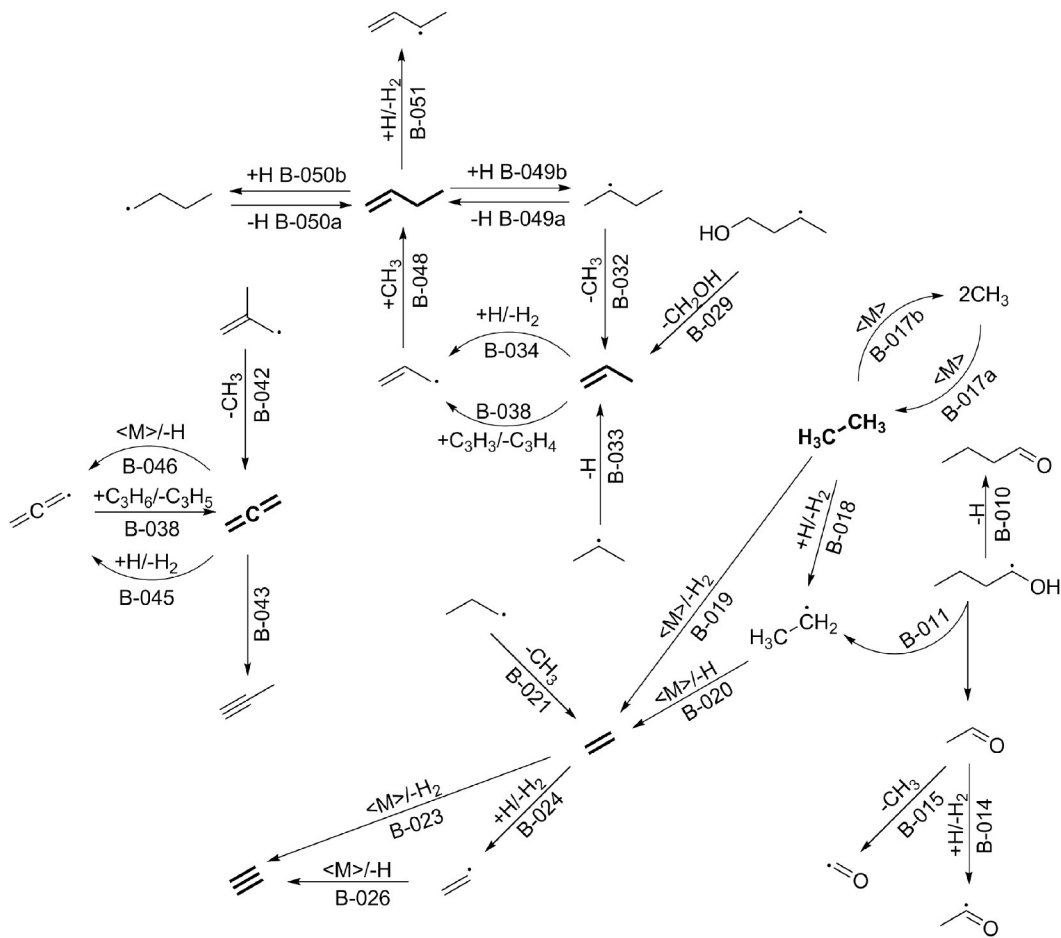


Abb. 4.8. Bildung und Abbau ausgewählter Produkte bei der Pyrolyse von 1-Butanol im *Nancy08*. Einleitungsschritte siehe Abb. 4.4.

4.3.3. Bildung und Abbau von Ethanal in der 1-Butanolpyrolyse

Die Ausbeuten an Ethanal und Ethenol sind in Abb. 4.9 zu sehen, die Reaktionsschemata in den Abb. 4.6, 4.7 und 4.8 und die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse in Tab. 4.7.

Ethanal wird im *Milano14* und *Nancy08* aus dem schon erwähnten 1-Hydroxybut-1-ylradikal (Abs. 4.3.2) durch Abspaltung von Ethyl gebildet (B-011). Im *Livermore12* entsteht durch diese Reaktion (B-012) das Tautomer Ethenol, das zu Ethanal isomerisieren kann. Hier ist auch die umgekehrte Reihenfolge der Reaktionsschritte implementiert, zunächst wird vom 1-Butanol Ethyl (B-007, Abb. 4.2) und erst im zweiten Schritt das H-Atom abgespalten (B-013, Abb. 4.6).

Beim Abbau von Ethanal zu Kohlenstoffmonoxid sind auch verschiedene Reihenfolgen der Reaktionsschritte möglich. Es können zunächst ein H-Atom und anschließend die Methylgruppen abgespalten werden, oder umgekehrt zunächst die Methylgruppe und anschließend das H-Atom.

Die Menge an gebildetem Ethanal wurde bei den Experimenten zum 1-Butanol nicht quantifiziert, da die Bedeutung dieses Produkts zu spät erkannt wurde, um eine Kalibrierung durchzuführen. Die Ausbeuten von Ethanal liegen jedoch für die später durchgeführten Experimente mit 2-Butanol (s. Abs. 4.4.9) und *iso*-Butanol (s. Abs. 4.5.8) vor.

Tab. 4.7. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Ethanal, normiert auf die Ethanalbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#255) = 1212 K, T_5^* (#265) = 1375 K und T_5^* (#271) = 1541 K (s. Abb. 4.6 bis 4.8).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#255	#265	#271	#255	#265	#271	#255	#265	#271
B-012	0,93	0,76	0,60	–	–	–	–	–	–
B-013	0,03	0,20	0,37	–	–	–	–	–	–
B-011	–	–	–	0,99	0,96	0,94	1,00	1,00	0,99
B-014	–0,04	–0,29	–0,24	–0,25	–0,69	–0,69	–0,04	–0,21	–0,16
B-015	0,00	–0,27	–0,33	–0,01	–0,14	–0,17	–0,04	–0,68	–0,79
B-016	–0,07	–0,14	–0,18	–	–	–	–	–	–

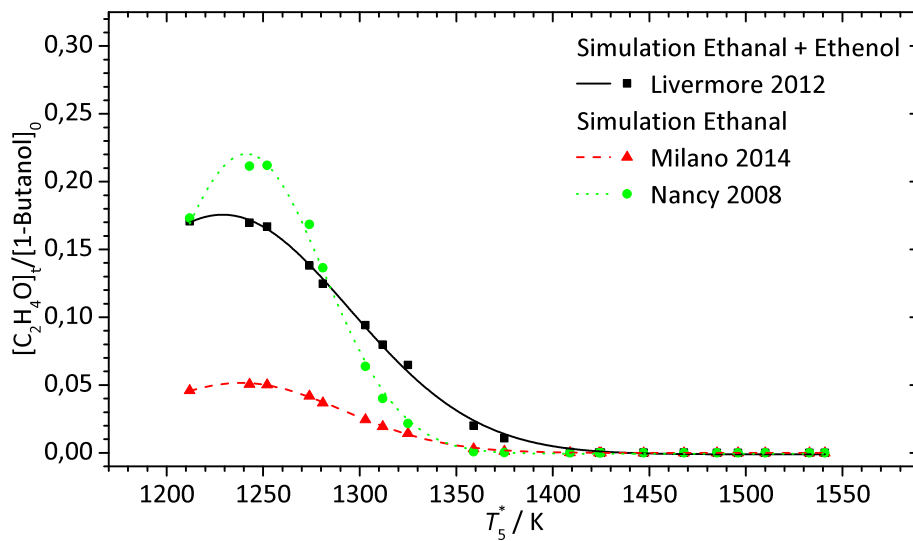


Abb. 4.9. Ethanal und Ethenol: Produkte in der Pyrolyse von 1-Butanol.

4.3.4. Bildung von Methan in der 1-Butanolpyrolyse

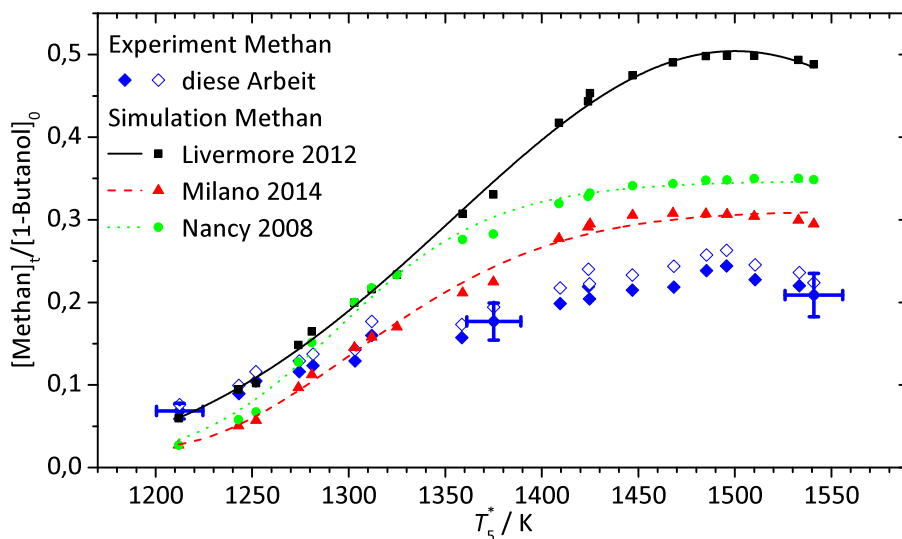
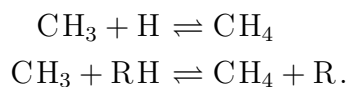


Abb. 4.10. Methan : Produkt der Pyrolyse von 1-Butanol.

Die Ausbeute an Methan bei der Pyrolyse von 1-Butanol ist in Abb. 4.10 gezeigt. *Livermore12* überschätzt die Methanausbeute bei mittleren und hohen Temperaturen, gibt die Konzentrationen bei niedrigen Temperaturen jedoch am besten wieder. *Milano14* unterschätzt die Methankonzentrationen bei niedrigen Temperaturen, gibt sie aber für mittlere und hohe Temperaturen am besten wieder. Die Vorhersage von *Nancy08* liegt zwischen der von *Livermore12* und *Milano14*. Die Reaktionsflussanalyse zeigt, dass Methan in allen drei Mechanismen aus Methyl gebildet wird, und zwar entweder durch Addition eines H-Atoms oder durch die Abstraktion eines H-Atoms

verschiedener Substrate



Die Methanbildung konkurriert mit der Ethanbildung um die Methylradikale. Der Abbau von Methan hat in den Mechanismen bei den gewählten Reaktionsbedingungen keine Bedeutung.

4.3.5. Bildung und Abbau von Ethan in der 1-Butanolpyrolyse

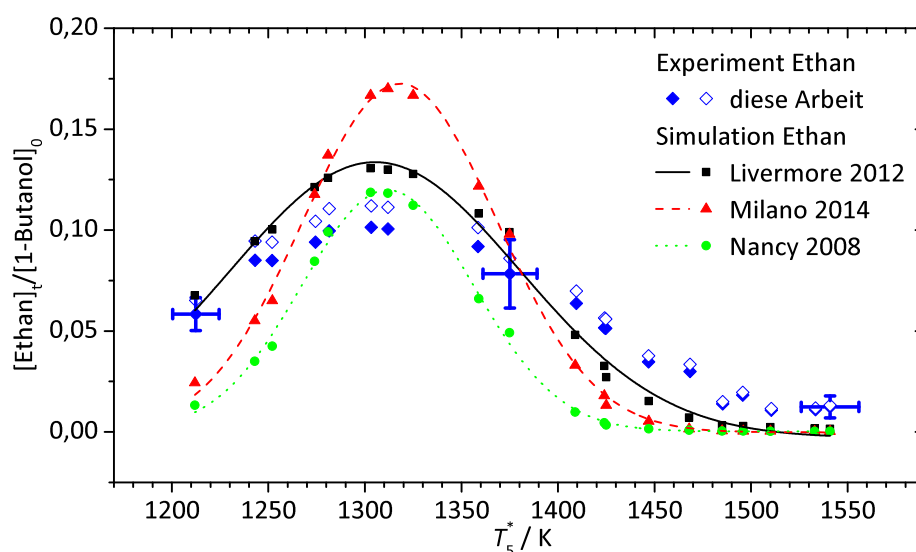


Abb. 4.11. Ethan: Produkt der Pyrolyse von 1-Butanol.

Die Ausbeute an Ethan ist in Abb. 4.11 gezeigt, die Bildungs- und Abbaureaktionen sind in den Abb. 4.6, 4.7 und 4.8 wiedergegeben.

Die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse sind in Tab. 4.8 aufgelistet. Ethan wird durch die Rekombination zweier Methylradikale gebildet (B-017). Der Abbau von Ethan bei höheren Temperaturen erfolgt im *Livermore12* unter H-Abstraktion durch H-Atome zum Ethylradikal (B-018). Während diese Reaktion auch bei *Milano14* und *Nancy08* eine Rolle spielt, ist dort die stoßinduzierte β -Eliminierung (B-019) eines Wasserstoffmoleküls unter Bildung von Ethen der wichtigere Pfad. Die Ausbeute an Ethan wird vom *Livermore12* am besten wiedergegeben. Die Position des Maximums wird auch von den anderen beiden Mechanismen gut getroffen. Bei hohen Temperaturen dominiert der Abbau von Ethan, das hier nur noch einen kleinen Anteil an der Produktverteilung hat.

Tab. 4.8. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Ethan, normiert auf die Ethanbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#255) = 1212 K, T_5^* (#265) = 1375 K und T_5^* (#271) = 1541 K (s. Abb. 4.6 bis 4.8).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#255	#265	#271	#255	#265	#271	#255	#265	#271
B-017	0,99	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00
B-018	-0,07	-0,45	-0,83	-0,02	-0,17	-0,27	-0,01	-0,21	-0,21
B-019	-	-	-	0,00	-0,30	-0,67	-0,01	-0,44	-0,71

4.3.6. Bildung und Abbau von Ethen in der 1-Butanolpyrolyse

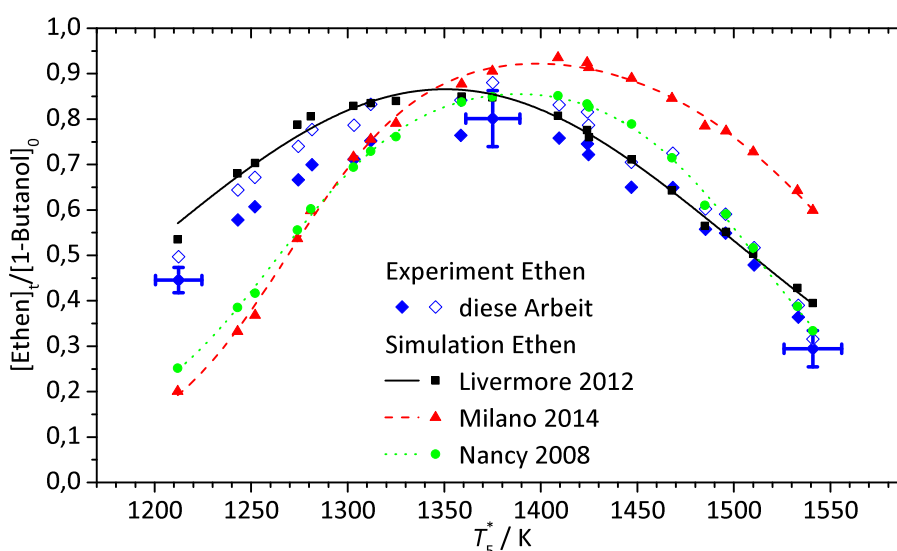


Abb. 4.12. Ethen: Produkt der Pyrolyse von 1-Butanol.

Die Ausbeute an Ethen ist in Abb. 4.12 zu sehen. Die Reaktionsschemata sind in den Abb. 4.6, 4.7 und 4.8 und die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse in Tab. 4.9 wiedergegeben.

Ethen wird aus verschiedenen Quellen gebildet. Die im vorherigen Abschnitt angesprochene direkte Bildung aus Ethan (B-019) spielt nur eine untergeordnete Rolle. Bedeutend ist dagegen die Bildung aus Ethyl (B-020), wobei dies ebenfalls nur zu geringen Teilen auf Ethan zurückgeht und hauptsächlich aus 1-Hydroxybut-1-yl (B-011 (*Milano14* und *Nancy08*), B-012 (*Livermore12*)) gebildet wird. Weitere wichtige Vorläufer des Ethens sind das Propylradikal (B-021) und das 2-Hydroxyethylradikal (B-022).

Beim Abbau von Ethen wird im *Livermore12* ein H-Atom durch Methyl bzw. ein H-Radikal abstrahiert (B-024/B-025). Im *Milano14* erfolgt dies beinahe ausschließlich durch das H-Radikal (B-024). Im *Nancy08* hat die β -Eliminierungsreaktion (B-023) den größten Durchfluss. *Livermore12* gibt die experimentellen Werte sehr gut wieder. *Nancy08* gibt die absoluten Werte bei hohen Temperaturen gut wieder, weicht aber im Profil ab. *Milano14* schließlich unterschätzt Ethen bei niedrigen Temperaturen und überschätzt die Konzentration bei hohen Temperaturen.

Tab. 4.9. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Ethen, normiert auf die Ethenbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#255) = 1212 K, T_5^* (#265) = 1375 K und T_5^* (#271) = 1541 K (s. Abb. 4.6 bis 4.8).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#255	#265	#271	#255	#265	#271	#255	#265	#271
B-020	0,45	0,42	0,47	0,43	0,36	0,34	0,81	0,48	0,41
B-021	0,19	0,21	0,20	0,18	0,23	0,21	0,08	0,30	0,31
B-019	–	–	–	0,00	0,06	0,07	0,00	0,09	0,10
B-022	0,16	0,12	0,08	0,20	0,16	0,17	0,05	0,04	0,06
B-023	–	–	–	0,00	0,00	–0,12	0,00	–0,03	–0,54
B-024	–0,01	–0,05	–0,29	–0,01	–0,06	–0,32	0,00	–0,03	–0,12
B-025	–0,01	–0,10	–0,26	0,00	–0,01	–0,02	0,00	0,00	0,00

4.3.7. Bildung und Abbau von Ethin in der 1-Butanolpyrolyse

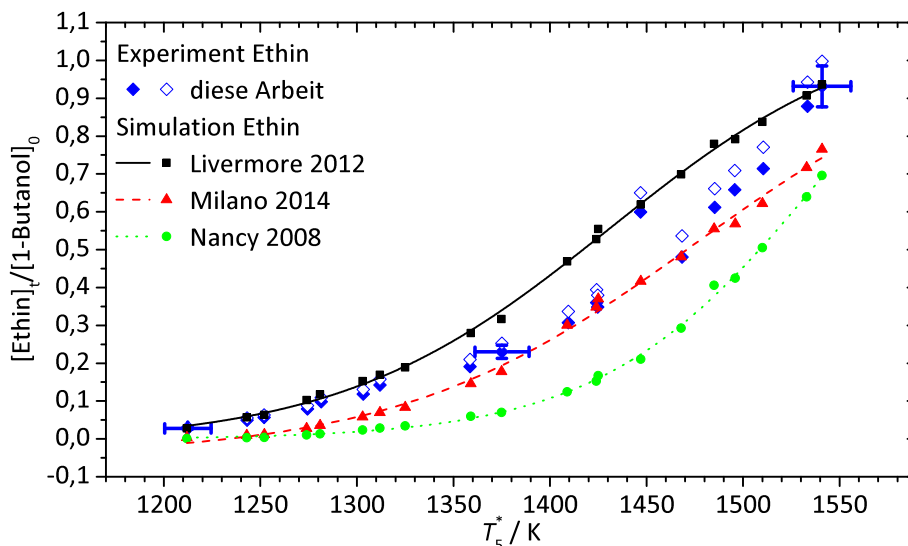


Abb. 4.13. Ethin: Produkt der Pyrolyse von 1-Butanol.

Ethin ist ein wichtiger Russvorläufer und bei hohen Temperaturen das Hauptprodukt der Pyrolyse unter den hier gewählten Bedingungen. Darum ist die genaue Vorhersage der Konzentration von Bedeutung.

Die Ausbeute an Ethin ist in Abb. 4.13 gezeigt, die Bildungs- und Abbaureaktionen sind in den Abb. 4.6, 4.7 und 4.8 dargestellt. Die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse sind in Tab. 4.10 aufgelistet.

Ethin wird hauptsächlich aus Ethen (Abs. 4.3.6) gebildet. Dies kann durch direkte β -Eliminierung von Wasserstoff (B-023, nicht im *Livermore12*) oder durch einen zweistufigen Prozess, aus H-Abstraktion (B-024) und stoßinduzierter H-Atomabspaltung (B-026), geschehen. Die Bildung aus Propin als einstufige Reaktion im *Livermore12* (B-027) bzw. zweistufig im *Milano14* (B-118/B-028) spielt im *Nancy08* keine Rolle.

Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zeigt bei tiefen Temperaturen *Livermore12*, bei mittleren Temperaturen jedoch *Milano14*. *Nancy08* gibt

den Trend wieder, unterschätzt jedoch die Ausbeute an Ethin erheblich.

Da der Vorläufer Ethen von *Livermore12* sehr gut wiedergegeben wird, liegt der Schluss nahe, dass die Überschätzung der Ausbeute aus dem Pfad aus Propin (B-027) herrührt. Dies kann entweder eine Überschätzung der Propinkonzentration durch vorangegangene Schritte oder aber eine Überschätzung des Propinabbaus zum Ethin sein. Verringert man versuchsweise die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Abbaus um den Faktor zehn, erhält man eine sehr viel bessere Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen Daten; allerdings verschlechtert dieser isolierte Eingriff die Vorhersage der Allenkonzentration.

Tab. 4.10. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Ethin, normiert auf die Ethinbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#255) = 1212 K, T_5^* (#265) = 1375 K und T_5^* (#271) = 1541 K (s. Abb. 4.6 bis 4.8).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#255	#265	#271	#255	#265	#271	#255	#265	#271
B-026	0,83	0,67	0,72	0,73	0,60	0,57	0,91	0,61	0,21
B-023	–	–	–	0,00	0,01	0,17	0,09	0,35	0,77
B-027	0,03	0,24	0,16	0,00	0,03	0,03	0,00	0,03	0,01
B-028	0,10	0,06	0,03	0,10	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00

4.3.8. Bildung und Abbau von Propen in der 1-Butanolpyrolyse

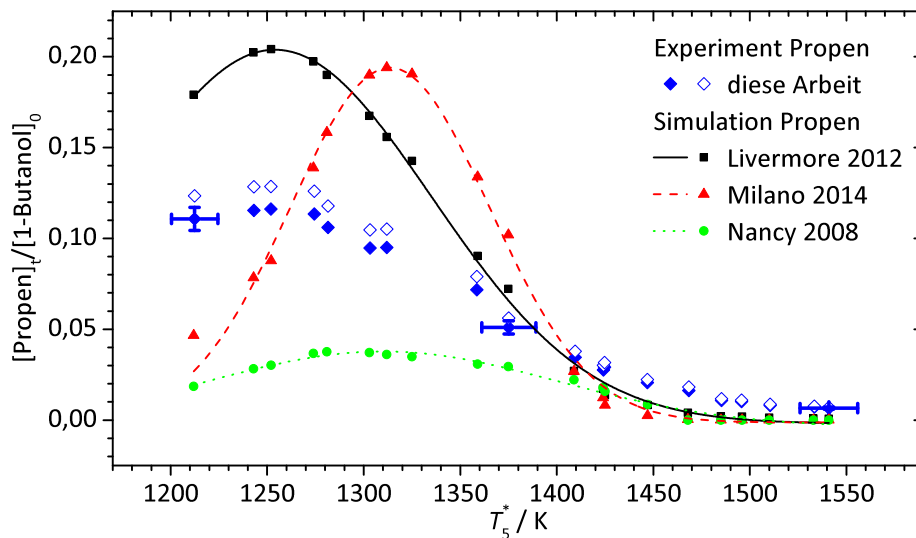


Abb. 4.14. Propen: Produkt der Pyrolyse von 1-Butanol.

Die Ausbeuten an Propen in den Simulationen weichen sehr stark voneinander und von den experimentell bestimmten Werten ab (Abb. 4.14). Den Trend der Experimente gibt *Livermore12* noch am besten wieder, aber auch hier gibt es bei niedrigen Temperaturen Abweichungen. Die Reaktionsflussanalyse (Tab. 4.11) offenbart ebenfalls große Unterschiede in den Mechanismen (Abb. 4.6, 4.7 und 4.8), was die Implementierung der

Propen-Bildungspfade anbelangt. Gemeinsam ist den Mechanismen die Bildung von Propen aus 4-Hydroxy-2-butyl unter Abspaltung von Hydroxymethyl (B-029). Dies ist für niedrige Temperaturen der bevorzugte Bildungspfad. Da aber in *Milano14* und *Nancy08* sehr wenig 4-Hydroxy-2-butyl gebildet wird (vgl. Tab. 4.5, B-004), sind auch die gebildeten Mengen an Propen im Vergleich zu *Livermore12* niedrig. Das Nebenprodukt Hydroxymethyl kann zu Methanal abgebaut werden, das wegen seiner Giftigkeit auch in niedrigen Konzentrationen eine Rolle spielt.

Weiterhin gemeinsam ist den Mechanismen die Verknüpfung zwischen Propen und Prop-2-en-1-yl. Prop-2-en-1-yl trägt durch die Addition eines H-Atoms zur Bildung von Propen (B-031) und durch H-Abstraktion (B-034/B-036/B-038) zum Abbau von Propen bei. Die Anteile sind in den Mechanismen jedoch stark unterschiedlich. So wird beispielsweise im *Nancy08* auf diesen Pfaden Propen fast nur abgebaut und kaum gebildet.

Darüber hinaus sind in den Mechanismen Pfade vorhanden, die in den jeweils anderen nicht vorkommen oder aber nur vernachlässigbare Durchflüsse aufweisen. Im *Livermore12* sind das die Bildung von Propen aus 1-Hydroxy-2-propyl (B-030) und der Abbau zu Ethen (B-035), im *Milano14* der Abbau zu Ethenyl (B-037) und im *Nancy08* die Bildung aus 2-Butyl (B-032) und 2-Propyl (B-033).

Die hier gezeigten unterschiedlichen Pfade in den Mechanismen und die starken Abweichungen in den Vorhersagen ergeben, dass hier ein wichtiger Anknüpfungspunkt für Verbesserungen der Mechanismen besteht. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dies identifiziert, jedoch nicht weiter verfolgt werden.

Tab. 4.11. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Propen, normiert auf die Propenbildung für drei Experimente mit T_5^* (#255) = 1212 K, T_5^* (#265) = 1375 K und T_5^* (#271) = 1541 K (s. Abb. 4.6 bis 4.8).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#255	#265	#271	#255	#265	#271	#255	#265	#271
B-029	0,68	0,49	0,48	0,77	0,29	0,39	0,90	0,54	0,35
B-030	0,13	0,20	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B-031	0,08	0,20	0,18	0,12	0,61	0,50	0,00	0,02	0,06
B-032	0,07	0,05	0,03	0,08	0,07	0,08	0,03	0,18	0,18
B-033	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,02	0,04	0,26	0,27
B-034	-0,07	-0,27	-0,37	-0,04	-0,23	-0,43	-0,02	-0,26	-0,22
B-035	-0,05	-0,17	-0,17	-	-	-	-	-	-
B-036	-0,06	-0,09	-0,10	-0,01	-0,02	-0,03	0,00	-0,02	-0,02
B-037	0,00	0,00	-0,03	0,01	-0,03	-0,13	-	-	-
B-038	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,15	-0,74

4.3.9. Bildung und Abbau von Allen in der 1-Butanolpyrolyse

Die Ausbeute an Allen ist in Abb. 4.15 zu sehen. Die Reaktionsschemata sind in den Abb. 4.6, 4.7 und 4.8 und die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse in Tab. 4.12 wiedergegeben.

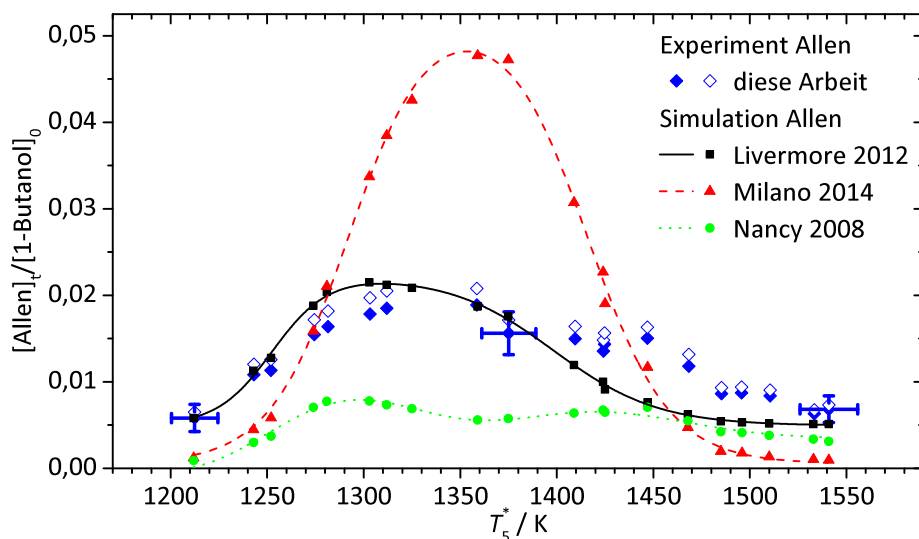


Abb. 4.15. Allen: Produkt der Pyrolyse von 1-Butanol.

Die Simulation mit *Livermore12* gibt die experimentell gewonnenen Daten gut wieder, während *Milano14* und *Nancy08* eine schlechtere Voraussage treffen. Die Reaktionsflussanalyse offenbart dementsprechend große Differenzen in den Mechanismen. Propenyl ist im *Livermore12* und *Milano14* die wichtigste Quelle für Allen. Im *Milano14* wird dabei entweder ein H-Atom spontan abgespalten (B-039) oder abstrahiert (B-040). Im *Livermore12* spielt die Abstraktion (B-040) keine Rolle. Im *Nancy08* wird Allen nicht aus Propenyl gebildet.

Propenyl taucht im *Nancy08* dagegen als Produkt der Reaktion von Propen und dem Propadienylradikal unter Bildung von Propenyl und Allen auf (B-038). Diese und auch die weitere im *Nancy08* bedeutende Allenbildungsreaktion, der Zerfall des *iso*-Butenylradikals (B-042), spielen in den anderen beiden Mechanismen keine Rolle. Im *Livermore12* ist dagegen der Zerfall von 1-Hydroxy-2-propen-2-yl zu Allen und dem OH-Radikal (B-041) von Bedeutung, der in den anderen Mechanismen nicht enthalten ist.

Beim Abbau von Allen gibt es zwei Pfade. Allen kann zu Propin isomerisieren (B-043/B-044), was von *Livermore12* und *Nancy13* bevorzugt wird, oder unter Verlust eines H-Atoms zum Propadienylradikal werden (B-045/B-046), welches im *Milano14* den größeren Beitrag zum Abbau von Allen liefert.

Durch diese Analyse lässt sich Verbesserungspotential im Mechanismus *Nancy08* feststellen. Der Geschwindigkeitskoeffizient für den thermischen Zerfall des Propenylradikals zu Allen und einem H-Atom (B-039) sollte angepasst werden, so dass diese Reaktion zur Bildung von Allen beiträgt. Die Überschätzung von Allen bei *Milano14* hängt mit zu hohen Ausbeuten an Propen zusammen, so dass eine Verbesserung dort auch zu einer besseren Vorhersage von Allen führen sollte.

Tab. 4.12. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Allen, normiert auf die Allenbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#255) = 1212 K, T_5^* (#265) = 1375 K und T_5^* (#271) = 1541 K (s. Abb. 4.6 bis 4.8).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#255	#265	#271	#255	#265	#271	#255	#265	#271
B-039	0,61	0,87	0,87	0,07	0,42	0,48	0,00	-0,04	-0,02
B-040	0,01	0,01	0,01	0,89	0,53	0,48	-	-	-
B-038	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,33	0,63
B-041	0,17	0,07	0,08	-	-	-	-	-	-
B-042	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,98	0,67	0,36
B-043	-0,04	-0,29	-0,36	-0,01	-0,12	-0,15	-0,03	-0,56	-0,71
B-044	-0,32	-0,48	-0,49	-	-	-	-	-	-
B-045	0,00	-0,01	-0,01	-0,06	-0,35	-0,58	-0,01	-0,11	-0,10
B-046	0,00	0,00	-0,02	0,01	-0,01	-0,11	0,00	-0,02	-0,12

4.3.10. Bildung und Abbau von 1-Buten in der 1-Butanolpyrolyse

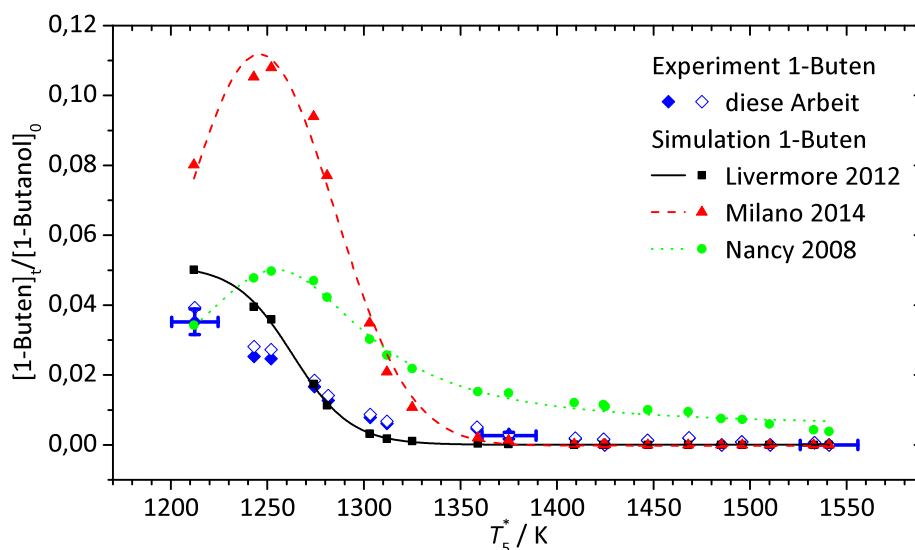


Abb. 4.16. 1-Buten: Produkt der Pyrolyse von 1-Butanol.

Die wichtigsten Reaktionen, in denen 1-Buten gebildet wird, sind in den Abb. 4.2, 4.3 und 4.4 gezeigt. Weitere Reaktionen, an denen 1-Buten beteiligt ist, finden sich in den Abb. 4.6, 4.7 und 4.8.

Der Mechanismus *Milano14* unterscheidet nicht zwischen 1-Buten und 2-Buten, die beiden Spezies werden als n -Buten zusammengefasst. Da aber bei der Pyrolyse von 1-Butanol im Experiment 2-Buten nicht in nennenswerten Mengen entsteht, wird hier n -Buten mit 1-Buten gleichgesetzt.

Die Ausbeuten an 1-Buten in den Experimenten (Abb. 4.16) werden vom *Livermore12* gut wiedergegeben. Die Simulationen mit *Milano14* und *Nancy08* weisen bei ca. 1260 K ein Maximum auf, das die Experimente nicht bestätigen. Die Reaktionsflussanalyse (Tab. 4.13) zeigt jedoch größere Übereinstimmungen zwischen *Livermore12* und

Milano14. In allen drei Mechanismen wird 1-Buten direkt aus 1-Butanol (B-009) oder nach vorheriger H-Atomabstraktion aus dem 1-Hydroxy-2-butyl (B-047) gebildet. Die Anteile der beiden Pfade unterscheiden sich dabei stark.

Tab. 4.13. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zur Bildung und Abbau von 1-Buten, normiert auf die 1-Butenbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#255) = 1212 K, T_5^* (#265) = 1375 K und T_5^* (#271) = 1541 K (s. Abb. 4.2 bis 4.4 und 4.6 bis 4.8).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#255	#265	#271	#255	#265	#271	#255	#265	#271
B-009	0,22	0,36	0,48	0,82	0,90	0,90	0,60	0,58	0,56
B-047	0,75	0,63	0,50	0,18	0,10	0,10	0,38	0,29	0,19
B-048	0,03	-0,49	-0,59	-0,11	-0,75	-0,76	0,01	0,13	0,25
B-049	-0,18	-0,18	-0,12	-0,04	-0,05	-0,04	-0,02	-0,12	-0,12
B-050	-0,06	-0,07	-0,05	-0,02	-0,03	-0,03	-0,04	-0,24	-0,23
B-051	-0,06	-0,09	-0,07	-0,04	-0,07	-0,07	-0,05	-0,42	-0,52

Die Spaltung von 1-Buten in Propenyl und Methyl (B-048) trägt im *Livermore12* und *Milano14* maßgeblich zum Abbau von 1-Buten bei. Im *Nancy08* ist lediglich die Rückreaktion enthalten. Sie ist hier als Rekombination mit einer temperaturunabhängigen Geschwindigkeitskonstante eingefügt. Dadurch trägt die Reaktion zur Bildung statt zum Zerfall bei. Dies führt für mittlere und hohe Temperaturen zu einer deutlich zu hohen 1-Butenkonzentration. Fügt man statt der Rekombinationsreaktion die Gleichgewichtsreaktion mit den Parametern, die im *Milano14* verwendet werden, ein, bekommt man eine sehr viel bessere Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Werten (Abb. 4.17).

Weitere Abbaureaktionen von 1-Buten sind die Addition eines H-Atoms an die Doppelbindung zum 2-Butylradikal (B-049) (bevorzugt im *Livermore12*) bzw. 1-Butylradikal (B-050) (bevorzugt im *Nancy08*). Im *Nancy08* wird durch das H-Atom jedoch hauptsächlich ein H-Atom in der C₃-Position abstrahiert und Butenyl gebildet (B-051).

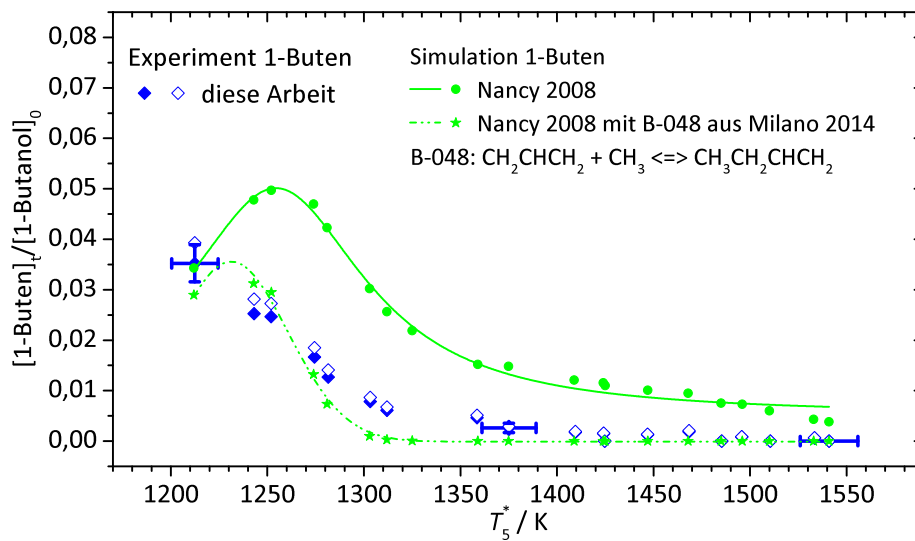


Abb. 4.17. 1-Buten: Produkt der Pyrolyse von 1-Butanol. Simulation mit *Nancy08* und modifiziertem *Nancy08*.

4.3.11. Bildung und Abbau von 1,3-Butenin in der 1-Butanolpyrolyse

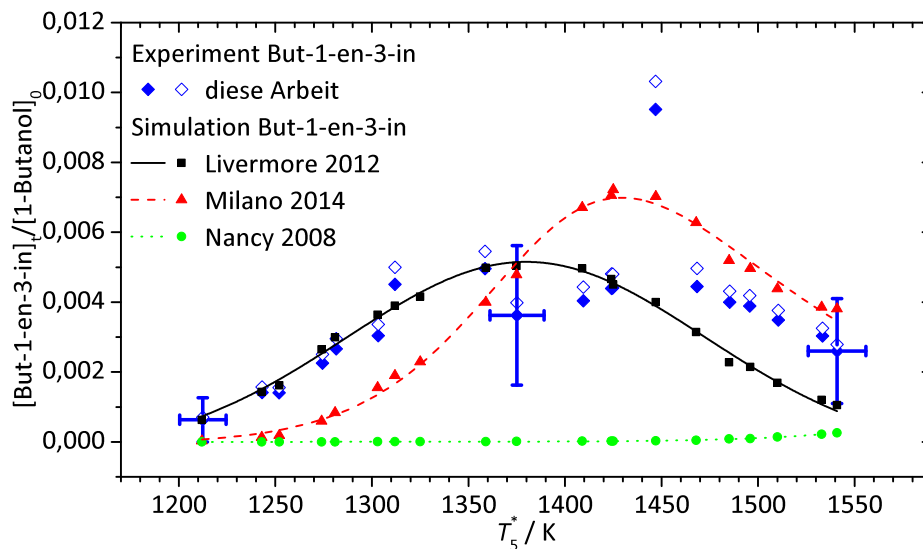


Abb. 4.18. 1,3-Butenin: Produkt der Pyrolyse von 1-Butanol.

Bei 1,3-Butenin handelt es sich um ein Nebenprodukt, das zu weniger als einem Prozent in der Produktverteilung vorkommt. Berücksichtigt man die niedrigen Konzentrationen und damit verbundenen hohen Unsicherheiten sowohl im Experiment als auch in der Simulation, werden die experimentellen Werte (Abb. 4.18) von *Livermore12* und *Milano14* gut wiedergegeben. *Nancy08* sagt wesentlich niedrigere Konzentrationen an 1,3-Butenin voraus.

Die Reaktionsflussanalyse (Tab. 4.14) zeigt, dass 1,3-Butenin im *Livermore12* hauptsächlich aus zwei verschiedenen Butadienylisomeren unter H-Abspaltung gebildet wird

(B-052/B-053, Abb. 4.19). Auch im *Milano14* (Abb. 4.20) spielt diese Reaktion (B-054) bei niedrigen Temperaturen eine wichtige Rolle, wobei hier nicht zwischen verschiedenen Isomeren unterschieden wird. Im *Nancy08* (Abb. 4.21) ist die Reaktion von Ethen mit Ethinyl unter Substitution eines H-Atoms der wichtigste Bildungspfad (B-057). Diese Reaktion ist im *Milano14* bei hohen Temperaturen dominierend.

Bei den Abbaureaktionen von 1,3-Butenin unterscheiden sich die Mechanismen. Während im *Livermore12* und *Milano14* hauptsächlich C_2H_2 -Spezies gebildet werden (B-058/B-063/B-059), ist im *Nancy08* die H-Abstraktion (B-060) die wichtigste Reaktion.

Tab. 4.14. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von 1,3-Butenin, normiert auf die 1,3-Buteninbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#255) = 1212 K, T_5^* (#265) = 1375 K und T_5^* (#271) = 1541 K (s. Abb. 4.19 bis 4.21).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#255	#265	#271	#255	#265	#271	#255	#265	#271
B-052	0,35	0,24	0,12	–	–	–	0,01	0,00	0,00
B-053	0,63	0,53	0,31	–	–	–	0,23	0,37	0,14
B-054	–	–	–	0,89	0,67	0,25	–	–	–
B-055	0,01	0,15	0,17	0,00	0,01	0,00	–	–	–
B-056	0,00	0,08	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22
B-057	–	–	–	0,05	0,12	0,63	0,75	0,58	0,54
B-058	0,00	–0,02	–0,33	–	–	–	–	–	–
B-059	–	–	–	0,00	–0,04	–0,49	–	–	–
B-060	0,00	–0,06	–0,20	–	–	–	–0,02	–0,28	–0,46
B-061	0,00	–0,04	–0,16	–	–	–	0,00	–0,01	–0,01
B-062	–	–	–	–0,01	–0,06	–0,14	–	–	–
B-063	0,00	–0,05	–0,14	0,01	–0,02	–0,05	0,00	0,00	0,00
B-064	–	–	–	0,00	–0,02	–0,13	–	–	–

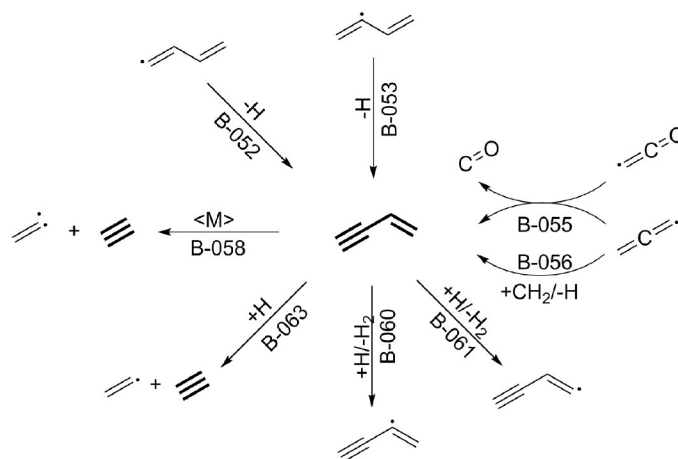


Abb. 4.19. Bildung und Abbau von 1,3-Butenin bei der Pyrolyse von 1-Butanol im *Livermore12*.

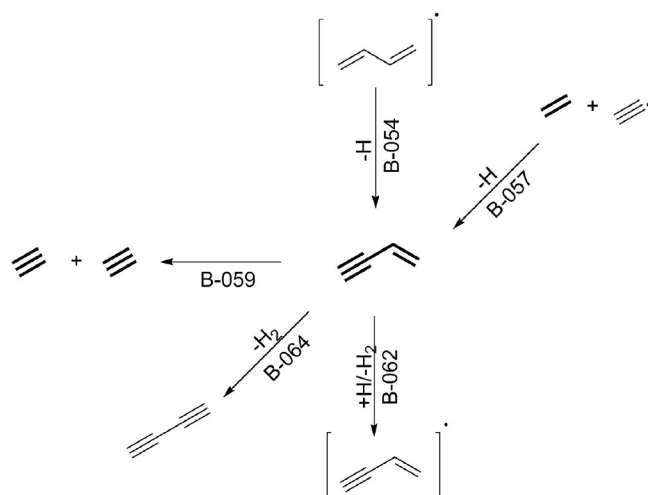


Abb. 4.20. Bildung und Abbau von 1,3-Butenin bei der Pyrolyse von 1-Butanol im *Milano14*.

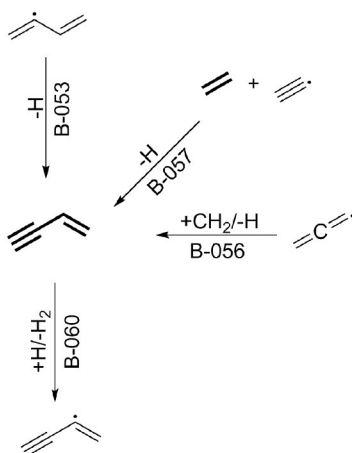


Abb. 4.21. Bildung und Abbau von 1,3-Butenin bei der Pyrolyse von 1-Butanol im *Nancy08*.

4.4. Ergebnisse und Diskussion der 2-Butanolpyrolyse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den Experimenten (Abs. 4.1) in der *Single-Pulse*-Stoßrohranlage (Abs. 2.1) Ergebnissen der Simulationen (Abs. 3.4) mit den Mechanismen (Abs. 4.2) gegenübergestellt. Die Abbildungen und Tabellen wurden bereits in der Einleitung des Abs. 4.3 erklärt.

4.4.1. Abbau von 2-Butanol

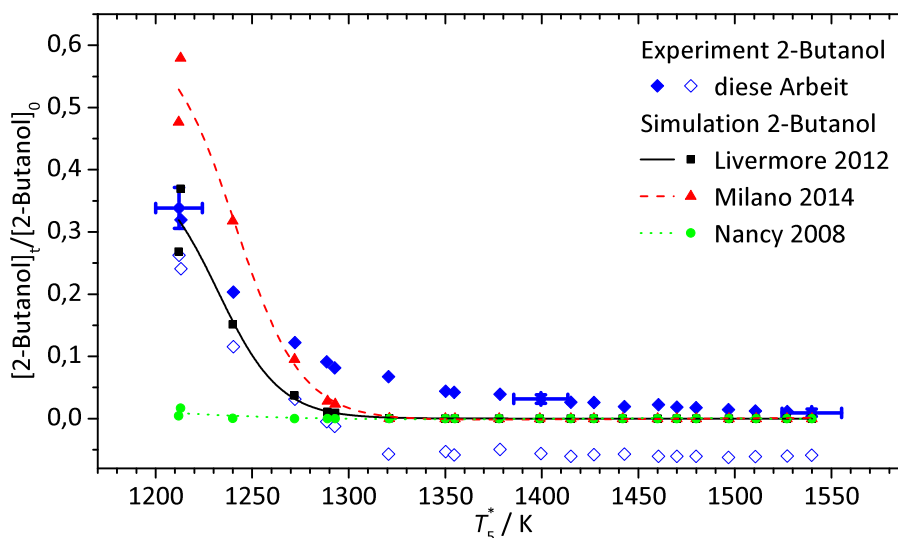


Abb. 4.22. Pyrolytischer Abbau von 2-Butanol.

Die experimentellen Ergebnisse der Pyrolyse von 2-Butanol sind in Abb. 4.22 dargestellt. Die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse sind in Tab. 4.15 aufgelistet. Die zugehörigen Reaktionen sind in den Abb. 4.23, 4.24 und 4.25 gezeigt.

Wie aus Abb. 4.22 ersichtlich, werden die experimentellen Ergebnisse des 2-Butanolabbaus am besten vom *Livermore12* wiedergegeben. Wie beim 1-Butanol (Abs. 4.3.1) sind auch beim 2-Butanol drei Reaktionstypen zu beobachten (H-Abstraktion, C-C-Bindungsbruch und Wassereliminierung).

Im *Livermore12* (Abb. 4.23) sind wiederum die beiden erstgenannten Reaktionstypen die wichtigeren, wobei bei den C-C-Bindungsbrüchen die Spaltung in Hydroxyethyl und Ethyl (B-065) klar bevorzugt ist. Die Eliminierung von Wasser (B-070/B-071) kann im *Livermore12* zu zwei verschiedenen Isomeren führen (1-Buten und 2-Buten) und kommt etwas häufiger als bei 1-Butanol vor. Im *Milano14* (Abb. 4.24) spielt die H-Abstraktion keine Rolle, während die Eliminierung von Wasser (B-071) deutlich wichtiger ist, als dies in der Pyrolyse von 1-Butanol der Fall ist. Dies liegt an der höheren Zahl an H-Atomen in β -Stellung zur OH-Gruppe. Dabei wird *n*-Buten gebildet. Im *Milano14* wird nicht zwischen 1-Buten und 2-Buten unterschieden; die Spezies werden unter dem Begriff *n*-Buten zusammengefasst. Eine weitere Besonderheit des *Milano14* ist die Eliminierung eines Wasserstoffmoleküls unter Bildung von Butanon (B-074).

Im *Nancy08* (Abb. 4.25) reagiert das 2-Butanol fast ausschließlich unter Wasserabspaltung (B-070/B-071). Lediglich die H-Abstraktion an der dem Sauerstoffatom be-

4. Untersuchung der Pyrolyse von Butanol

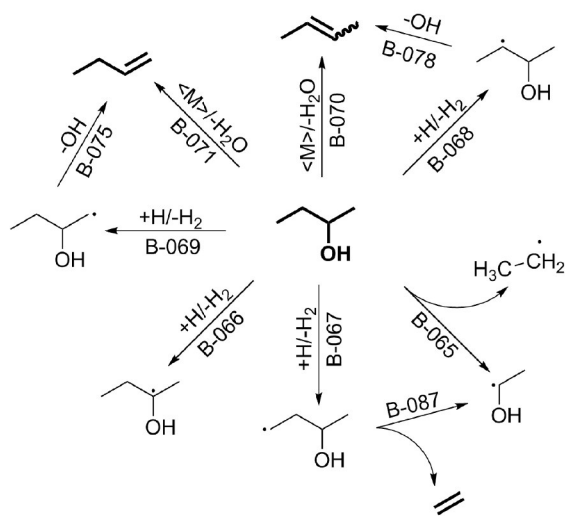


Abb. 4.23. Der Abbau von 2-Butanol im *Livermore12*.

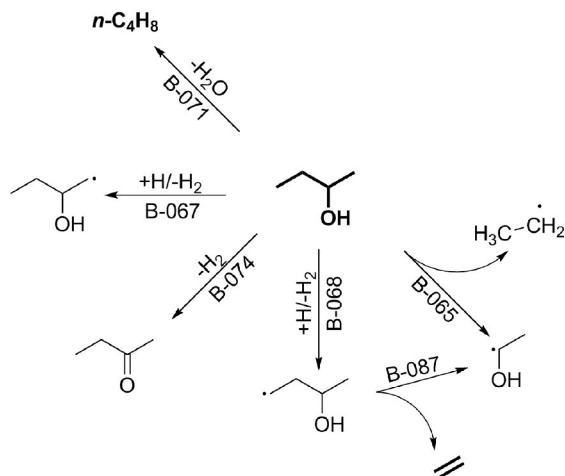


Abb. 4.24. Der Abbau von 2-Butanol im *Milano14*.

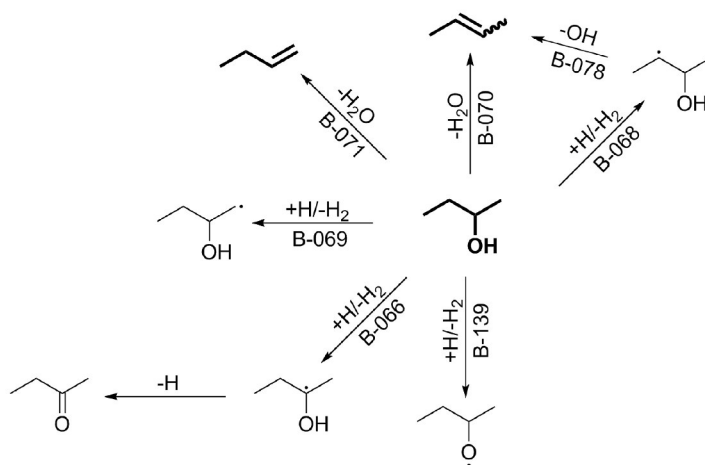


Abb. 4.25. Der Abbau von 2-Butanol im *Nancy08*.

nachbarten C₂-Position (B-066) ist bei niedrigen Temperaturen noch von Bedeutung. Das hierbei entstehende 2-Hydroxybut-2-yl zerfällt unter H-Abspaltung zu Butanon.

Im Experiment wurde kein Hinweis auf Butanon (Abb. 4.26) gefunden. Dies deutet darauf hin, dass die Ausbeute an Butanon von *Milano14* und *Nancy08* stark überschätzt wird.

Tab. 4.15. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zum 2-Butanolabbau, normiert auf den 2-Butanolabbau, für drei Experimente mit T_5^* (#304) = 1212 K, T_5^* (#287) = 1378 K und T_5^* (#302) = 1540 K (s. Abb. 4.23 bis 4.25).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#304	#287	#302	#304	#287	#302	#304	#287	#302
B-065	-0,20	-0,27	-0,30	-0,02	-0,04	-0,08	0,00	0,00	0,00
B-066	-0,12	-0,10	-0,09	-0,03	-0,03	-0,03	-0,19	-0,14	-0,06
B-067	-0,13	-0,14	-0,14	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	0,00
B-068	-0,16	-0,15	-0,15	-0,02	-0,02	-0,02	-0,01	-0,01	0,00
B-069	-0,13	-0,14	-0,14	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	0,00
B-070	-0,06	-0,05	-0,05	–	–	–	-0,06	-0,07	-0,08
B-071	-0,04	-0,03	-0,04	-0,77	-0,73	-0,64	-0,69	-0,74	-0,83
B-072	0,00	-0,01	-0,01	-0,01	-0,04	-0,07	0,00	0,00	0,00
B-073	-0,01	-0,02	-0,02	-0,01	-0,04	-0,07	0,00	-0,01	-0,01
B-074	–	–	–	-0,05	-0,05	-0,05	–	–	–

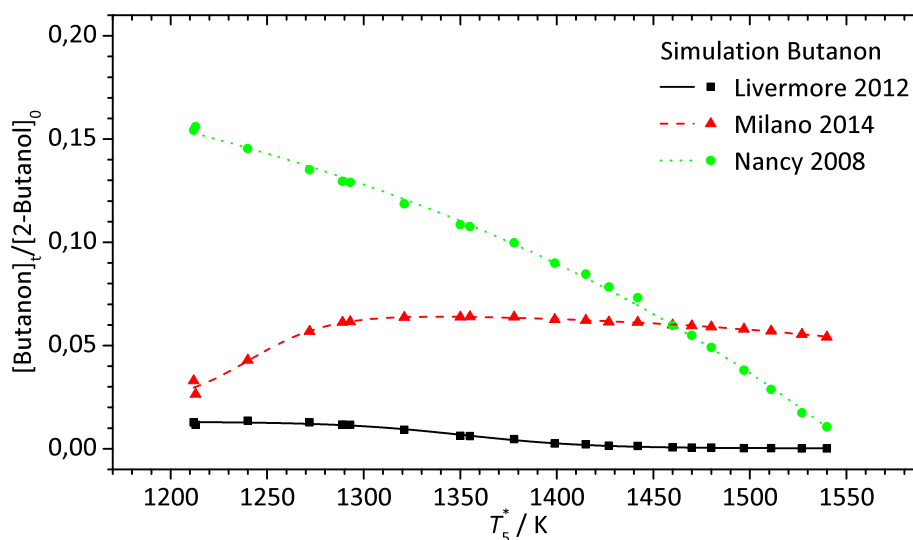


Abb. 4.26. Butanon: Produkt der Pyrolyse von 2-Butanol. Im Experiment konnte kein Butanon nachgewiesen werden.

4.4.2. Bildung und Abbau von Buten in der 2-Butanolpyrolyse

In den Experimenten mit 2-Butanol konnten drei verschiedene Butenisomere (1-Buten, (*E*)-2-Buten und (*Z*)-2-Buten) nachgewiesen werden. In den Mechanismen *Livermore12*

4. Untersuchung der Pyrolyse von Butanol

und *Nancy08* wird nur zwischen 1-Buten und 2-Buten unterschieden, während *Milano14* alle drei zum *n*-Buten zusammenfasst.

Die Ausbeuten an 1-Buten und 2-Buten sind in den Abb. 4.27, 4.28 und 4.29 dargestellt. Die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse von Buten sind in den Tabellen 4.16 und 4.17 aufgelistet.

Im *Livermore12* (Abb. 4.23) wird 1-Buten zusätzlich zur direkten Bildung aus 2-Butanol (B-071) auch über den Zwischenschritt 2-Hydroxybut-1-yl (B-069/B-075) gebildet. Der analoge Pfad zum 2-Buten (B-068/B-078) spielt auch im *Nancy08* (Abb. 4.25) eine Rolle.

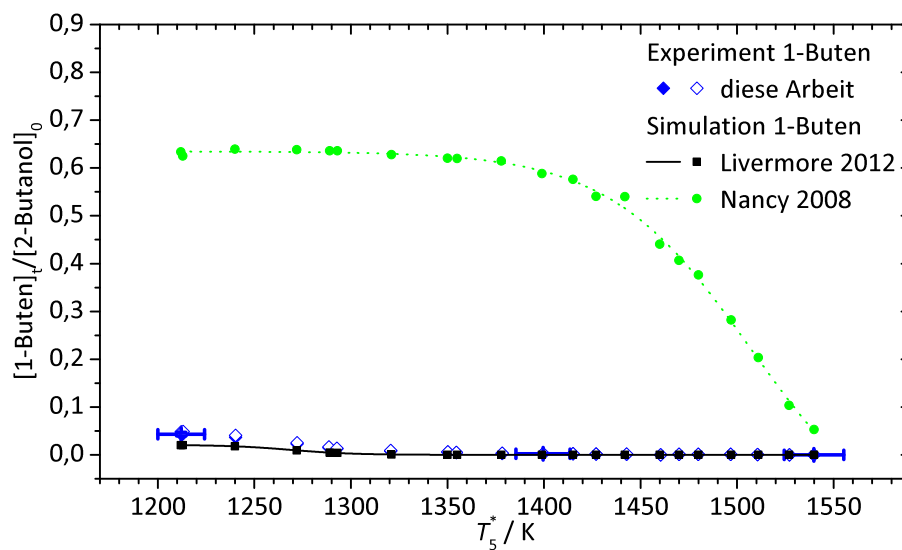


Abb. 4.27. 1-Buten: Produkt der Pyrolyse von 2-Butanol.

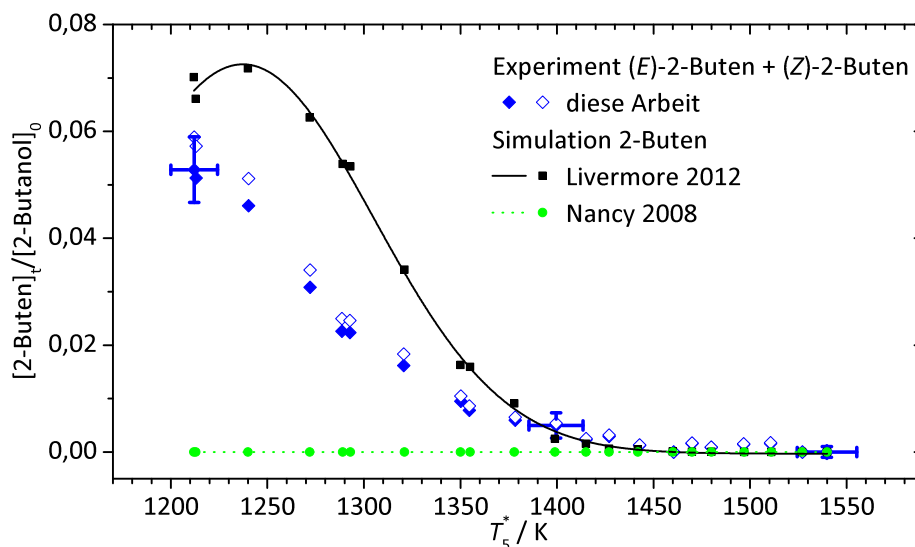


Abb. 4.28. Summe aus (*E*)-2-Buten und (*Z*)-2-Buten: Produkte der Pyrolyse von 2-Butanol.

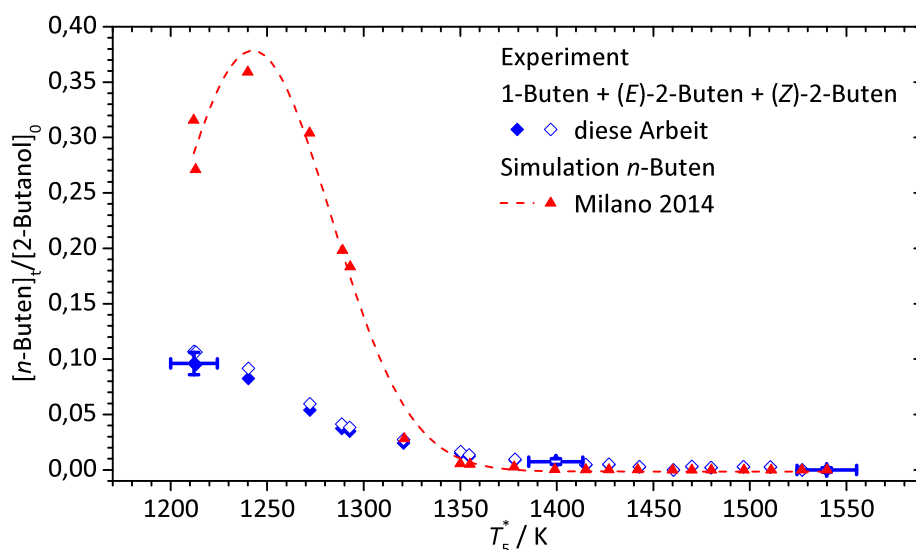


Abb. 4.29. Summe aus 1-Buten, (*E*)-2-Buten und (*Z*)-2-Buten: Produkte der Pyrolyse von 2-Butanol.

Tab. 4.16. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von 1-Buten (*n*-Buten bei *Milano14*), normiert auf dessen Bildung, für drei Experimente mit T_5^* (#304) = 1212 K, T_5^* (#287) = 1378 K und T_5^* (#302) = 1540 K (s. Abb. 4.23 bis 4.25 und Abb. 4.30 bis 4.32).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#304	#287	#302	#304	#287	#302	#304	#287	#302
B-071	0,67	0,68	0,73	0,99	0,99	0,98	0,98	0,98	0,99
B-075	0,31	0,28	0,23	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01
B-049	-0,20	-0,20	-0,13	-0,01	-0,02	-0,02	-0,01	-0,02	-0,09
B-051	-0,07	-0,10	-0,09	-0,01	-0,03	-0,03	-0,04	-0,08	-0,39
B-076	-0,06	-0,11	-0,11	-	-	-	-	-	-
B-077	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	-0,14
B-048	-0,05	-0,46	-0,55	-0,16	-0,83	-0,84	0,00	0,00	0,00
B-050	-0,07	-0,08	-0,05	-0,01	-0,01	-0,01	-0,03	-0,04	-0,16

Der Abbau von 1-Buten erfolgt im *Livermore12* (Abb. 4.30) und *Milano14* (Abb. 4.31) hauptsächlich durch Methylasspaltung zum konjugierten Propenylradikal (B-048), das bei der Bildung von Propen und Allen eine zentrale Rolle einnimmt. Im *Milano14* ist 1,3-Butadien ein weiteres Produkt (B-091). 1,3-Butadien wurde in den Experimenten nachgewiesen, jedoch nicht quantifiziert (Abb. 4.33).

Im *Nancy08* (Abb. 4.32) ist das 1-Buten weitgehend stabil und wird erst bei hohen Temperaturen abgebaut. Hierbei dominiert die Bildung des konjugierten Butenylradikals (B-051), das hauptsächlich zu 1,3-Butadien abgebaut wird, welches aber bei diesen Temperaturen laut *Nancy08* nicht stabil ist und ebenfalls zerfällt (Abb. 4.33).

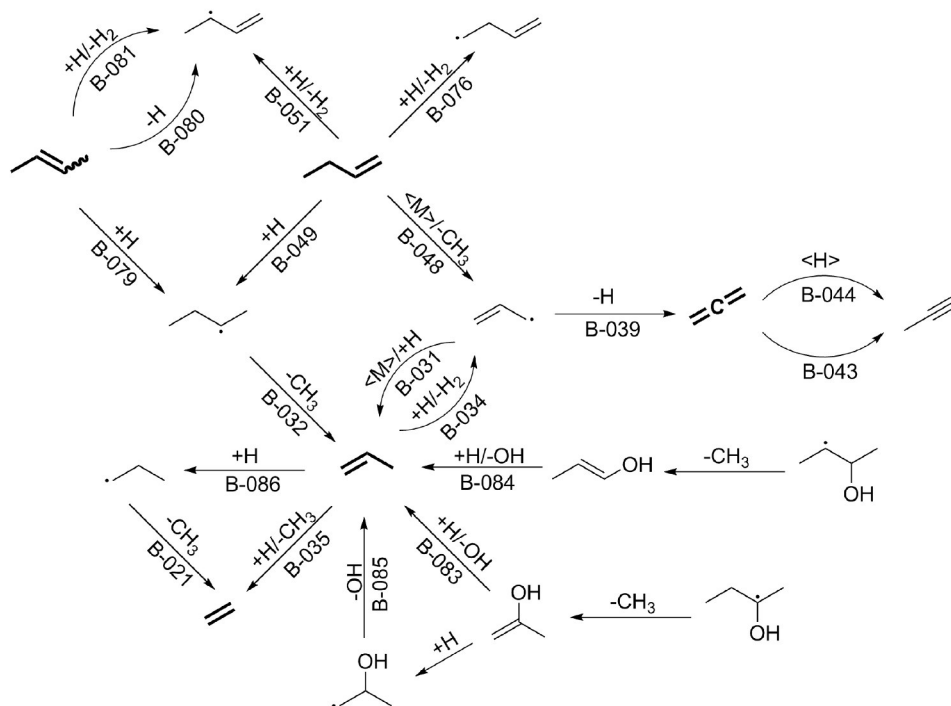


Abb. 4.30. Bildung und Abbau ausgewählter Produkte bei der Pyrolyse von 2-Butanol im *Livermore12*. Einleitungsschritte siehe Abb. 4.23.

2-Buten wird im *Livermore12* (Abb. 4.23) und *Nancy08* (Abb. 4.25) über die Reaktionen B-070 und B-068/B-078 gebildet (Tab. 4.17). Der Abbau erfolgt im *Livermore12* (Abb. 4.30) zum 2-Butenyl (B-079) und konjugierten Butenyl (B-080/B-081), die jeweils auch Produkte des Abbaus von 1-Buten sind. Im *Nancy08* (Abb. 4.32) ist der Abbau zum konjugierten Butenyl (B-080) sehr schnell, dies führt zu sehr geringen Konzentrationen an 2-Buten. Durch diese niedrige Konzentration verläuft die Reaktion B-079 in umgekehrter Richtung und trägt hier zur Bildung von 2-Buten bei.

Tab. 4.17. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von 2-Buten, normiert auf die 2-Butenbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#304) = 1212 K, T_5^* (#287) = 1378 K und T_5^* (#302) = 1540 K (s. Abb. 4.23, 4.25, 4.30 und 4.32).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#304	#287	#302	#304	#287	#302	#304	#287	#302
B-070	0,45	0,50	0,58	–	–	–	0,84	0,88	0,88
B-078	0,54	0,49	0,41	–	–	–	0,15	0,11	0,04
B-079	–0,09	–0,29	–0,24	–	–	–	0,01	0,02	0,09
B-080	0,00	–0,05	–0,13	–	–	–	–1,00	–0,97	–0,70
B-081	–0,10	–0,46	–0,52	–	–	–	0,00	0,00	0,00

Der Vergleich der experimentellen Werte mit den Simulationen von 1-Buten (Abb. 4.27) und 2-Buten (Abb. 4.28) zeigt, dass *Livermore12* beide Isomere am besten wiedergibt. *Nancy08* und *Milano14* dagegen überschätzen die Ausbeute an 1-Buten bzw. *n*-Buten stark. Daraus kann geschlossen werden, dass die Eliminierung von Wasser, durch die Buten gebildet wird, in den Mechanismen *Milano14* und *Nancy08* klar überschätzt wird. Des weiteren ist auch der Abbau von 1-Buten im *Nancy08* stark zu hohen Temperaturen verschoben. Gleichzeitig ist der Abbau von 2-Buten zu schnell, um die Ausbeuten richtig wiederzugeben.

Die im Abs. 4.3.10 für die Pyrolyse von 1-Butanol vorgeschlagene Modifikation der Reaktion B-048 im *Nancy08* führt bei mittleren und hohen Temperaturen auch zu einer sehr viel besseren Vorhersage der Ausbeute an 1-Buten (Abb. 4.34) in der Pyrolyse von 2-Butanol.

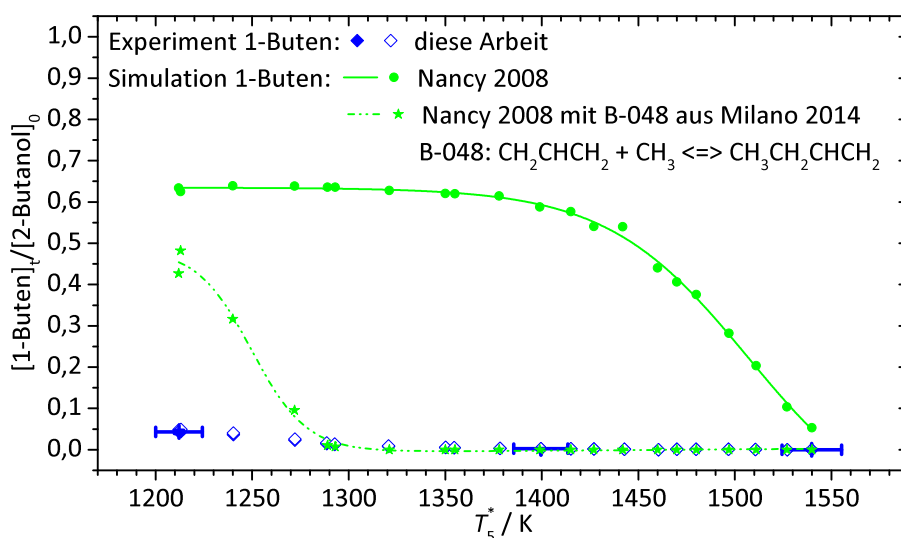


Abb. 4.34. 1-Buten: Produkt der Pyrolyse von 2-Butanol. Simulation mit *Nancy08* und modifiziertem *Nancy08* (vgl. Abb. 4.17).

4.4.3. Bildung und Abbau von Propen in der 2-Butanolpyrolyse

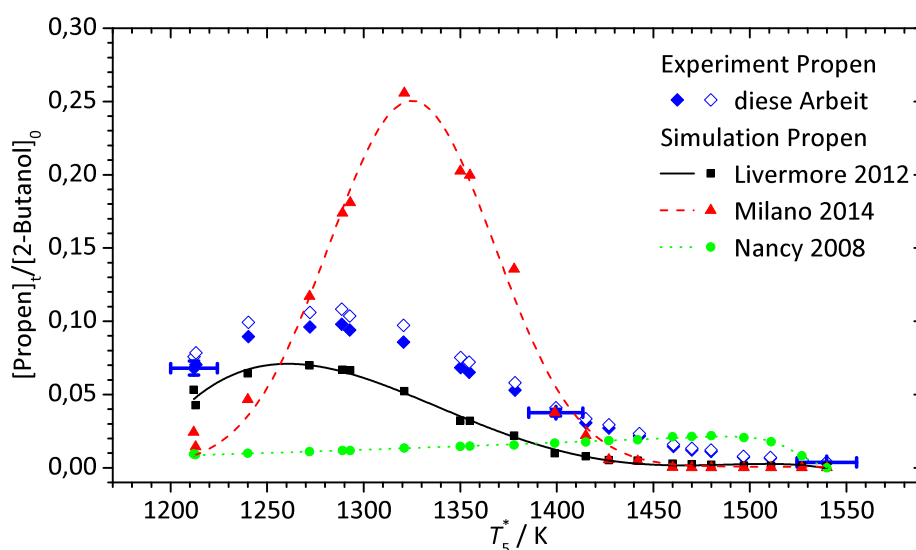


Abb. 4.35. Propen: Produkt der Pyrolyse von 2-Butanol.

Die Ausbeute an Propen ist in Abb. 4.35 dargestellt. Die Reaktionspfade zu Bildung und Abbau von Propen sind in den Abb. 4.30, 4.31 und 4.32 und die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse in Tab. 4.18 gezeigt. Der Anteil an Propen an der Produktverteilung (Abb. 4.35) wird von *Livermore12* im Trend gut wiedergegeben, die absoluten Werte werden jedoch unterschätzt. Bei der Pyrolyse von 1-Butanol wird sie dagegen überschätzt (Abs. 4.3.8).

Wie auch die Produkte Allen und *n*-Buten wird auch Propen im *Milano14* überschätzt. *Nancy08* zeigt ein stark zu hohen Temperaturen verschobenes Maximum, so dass es bei niedrigen Temperaturen zur signifikant ausgeprägten Unterschätzung

der Propenausbeute kommt.

Gebildet wird Propen im *Nancy08* (Abb. 4.32) hauptsächlich aus dem 2-Butylradikal (B-032). Wie beim Allen spielt die Bildung aus Propenyl wegen dessen niedriger Konzentration keine Rolle. Propenyl ist das Hauptabbauprodukt von Propen (B-038).

Im *Milano14* (Abb. 4.31) ist Propenyl dagegen die Hauptquelle für Propen (B-031). Die Bildung von Propen aus dem 2-Butylradikal (B-032) ist hier nur bei niedrigen Temperaturen relevant. Zwar reagiert ein Teil des gebildeten Propens über B-034 zurück zu Propenyl, jedoch überwiegt die Bildung den Abbau. Weitere Abbaupfade des Propens sind die Addition von H-Atomen unter Bildung von Propyl (B-086) sowie der Zerfall zum Methyl und Ethyl (B-037).

Im *Livermore12* (Abb. 4.30) sind wegen der niedrigeren Konzentration an Propenyl auch andere Pfade für die Bildung von Propen konkurrenzfähig. Dies sind die im *Nancy08* dominierende Bildung von Propen aus 2-Butyl (B-032) aber auch die Bildung aus 2-Hydroxyprop-1-yl (B-085). Hinzu kommen im *Livermore12* Bildungspfade von Propen aus Propenolen (B-083/B-084) die in den anderen Mechanismen nicht vorkommen. Interessant ist das Verhältnis zwischen der Bildung von Propen aus Propenyl (B-031) und seinem Abbau zu Propenyl (B-034). Während bei niedrigen Temperaturen zunächst die Bildung von Propen überwiegt, findet bei mittleren und hohen Temperaturen vor allem der Abbau von Propen statt. Dieses Verhältnis beeinflusst maßgeblich die Position des Maximums und damit die Kurvenform in Abb. 4.35. Weitere Abbaupfade führen zu Ethen (B-035) und, wie in den anderen Mechanismen, zu Propenyl (B-086).

Obwohl sich die experimentell bestimmten Ausbeuten an Propen bei der Pyrolyse von 1-Butanol und 2-Butanol sehr ähneln, unterscheiden sich die Vorhersagen von *Livermore12*: Überschätzung der Propenausbeute beim 1-Butanol (Abb. 4.14), Unterschätzung beim 2-Butanol (Abb. 4.35). Hier bietet sich ein guter Ansatzpunkt für eine globale Optimierung des Reaktionssystems [58].

Tab. 4.18. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Propen, normiert auf die Propenbildung für drei Experimente mit T_5^* (#304) = 1212 K, T_5^* (#287) = 1378 K und T_5^* (#302) = 1540 K (s. Abb. 4.30 bis 4.32).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#304	#287	#302	#304	#287	#302	#304	#287	#302
B-031	0,10	0,25	0,24	0,62	0,82	0,86	0,00	0,00	0,00
B-032	0,24	0,27	0,25	0,24	0,05	0,06	0,92	0,83	0,92
B-083	0,22	0,14	0,15	–	–	–	–	–	–
B-084	0,17	0,14	0,17	–	–	–	–	–	–
B-085	0,19	0,12	0,13	0,04	0,02	0,05	0,02	0,03	0,01
B-037	0,01	0,02	–0,01	0,01	–0,08	–0,26	–	–	–
B-034	–0,07	–0,33	–0,45	–0,01	–0,15	–0,30	–0,01	–0,02	–0,11
B-035	–0,04	–0,16	–0,12	–	–	–	–	–	–
B-038	–	–	–	0,00	0,00	0,00	0,00	–0,08	–0,73
B-086	–0,05	–0,18	–0,13	–0,01	–0,14	–0,23	–0,03	–0,03	–0,15

Propen ist eine Spezies mit vielen Reaktionsmöglichkeiten, die Vorhersage der Ausbeute gestaltet sich deswegen schwierig. Die Ausbeute an Propen zeigt beim *Milano14* eine Überschätzung des Maximums. Das Maximum der Propenausbeute bei hohen

Temperaturen im *Nancy13* lässt sich wahrscheinlich auf den Abbau von 1-Buten zurückführen.

4.4.4. Bildung und Abbau von Allen in der 2-Butanolpyrolyse

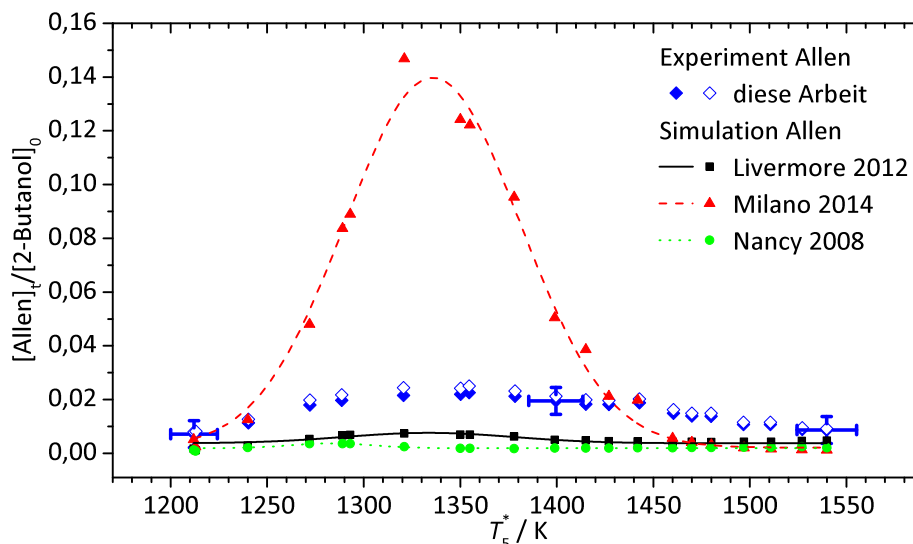


Abb. 4.36. Allen: Produkt der Pyrolyse von 2-Butanol.

Die Ausbeute an Allen ist in Abb. 4.36 gezeigt. Die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse sind in Tab. 4.19 und die Reaktionspfade in den Schemata Abb. 4.30, 4.31 und 4.32 dargestellt.

Allen ist ein Nebenprodukt; es trägt nur ca. zwei Prozent zur Produktverteilung bei (Abb. 4.36). Im *Livermore12* (Abb. 4.30) wird Allen durch H-Abspaltung aus Propenyl gebildet (B-039). Es kann zu Propin isomerisieren (B-043/B-044). *Livermore12* unterschätzt die Ausbeute an Allen über den gesamten Temperaturbereich.

Im *Milano14* (Abb. 4.31) wird Allen ebenfalls aus Propenyl gebildet, wobei hier, wie die Reaktionsflussanalyse (Tab. 4.19) zeigt, neben der H-Abspaltung (B-039) auch Abstraktionsreaktionen eine Rolle spielen (B-040/B-082). Die Ausbeute an Allen wird deutlich überschätzt, was eine Folge der zu hohen Propenylkonzentration (Abs. 4.4.3) ist.

Nancy08 sagt nur sehr geringe Konzentrationen an Allen voraus, es wird hier aus *iso*-Buten gebildet. Die Bildung aus Propenyl ist zwar implementiert (B-039, nicht im Schema dargestellt), ihr Beitrag zur Allenbildung liegt jedoch unter einem Prozent (Tab. 4.19). Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion B-039 liegen in den drei Mechanismen in der gleichen Größenordnung, jedoch wird im *Nancy08* sehr viel weniger des Vorläufermoleküls Propenyl gebildet (vgl. B-048, Tab. 4.16).

Die betrachteten Mechanismen sagen die Ausbeute an Allen nicht gut voraus, *Livermore12* und *Milano14* treffen jedoch den ungefähren Temperaturbereich des Maximums richtig. Im *Nancy08* wird die Bildung von Propenyl stark unterschätzt. Hier könnten Verbesserungen des Mechanismus ansetzen.

Tab. 4.19. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zur Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Isomerisierung (\mathcal{B}_{ni}) von Allen, normiert auf die Allenbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#304) = 1212 K, T_5^* (#287) = 1378 K und T_5^* (#302) = 1540 K (s. Abb. 4.30 bis 4.32).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#304	#287	#302	#304	#287	#302	#304	#287	#302
B-039	0,74	0,90	0,92	0,25	0,58	0,55	0,00	0,00	0,00
B-040	0,01	0,01	0,01	0,55	0,34	0,42	–	–	–
B-082	0,00	0,00	0,00	0,19	0,07	0,01	–	–	–
B-038	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,91
B-042	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,80	0,09
B-043	-0,04	-0,26	-0,33	-0,01	-0,15	-0,15	-0,05	-0,69	-0,76
B-044	-0,35	-0,52	-0,48	–	–	–	–	–	–
B-045	0,00	-0,01	-0,02	-0,02	-0,30	-0,54	0,00	-0,01	-0,03
B-046	0,00	0,01	-0,02	0,00	-0,06	-0,15	0,00	-0,04	-0,17

4.4.5. Bildung von Methan in der 2-Butanolpyrolyse

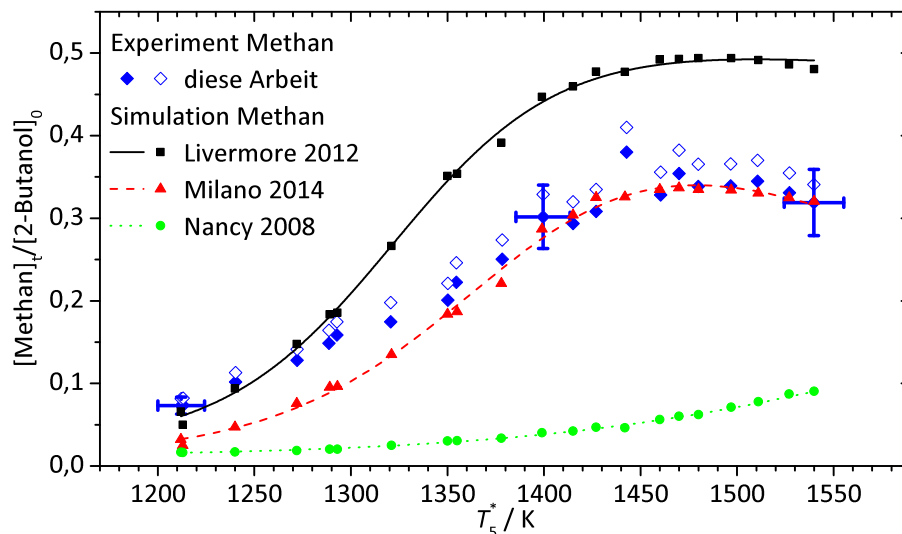


Abb. 4.37. Methan : Produkt der Pyrolyse von 2-Butanol.

Methan wird bei der Pyrolyse von 2-Butanol durch die gleichen Reaktionen wie bei der Pyrolyse von 1-Butanol gebildet (Abs. 4.3.4). *Livermore12* überschätzt die Methanausbeute (Abb. 4.37) bei mittleren und hohen Temperaturen, gibt die Konzentrationen bei geringeren Temperaturen jedoch am besten wieder. *Milano14* unterschätzt die Konzentrationen bei niedrigen Temperaturen, gibt sie aber für mittlere und hohe Temperaturen am besten wieder. Hier gleicht das Bild sehr der Methanbildung bei 1-Butanol (Abs. 4.3.4). Die Vorhersage der Ausbeute an Methan im *Nancy08* zeigt keine gute Übereinstimmung mit der gemessenen Methanausbeute; die Konzentration an Methylradikalen und Wasserstoffatomen ist hier zu gering.

4.4.6. Bildung und Abbau von Ethan in der 2-Butanolpyrolyse

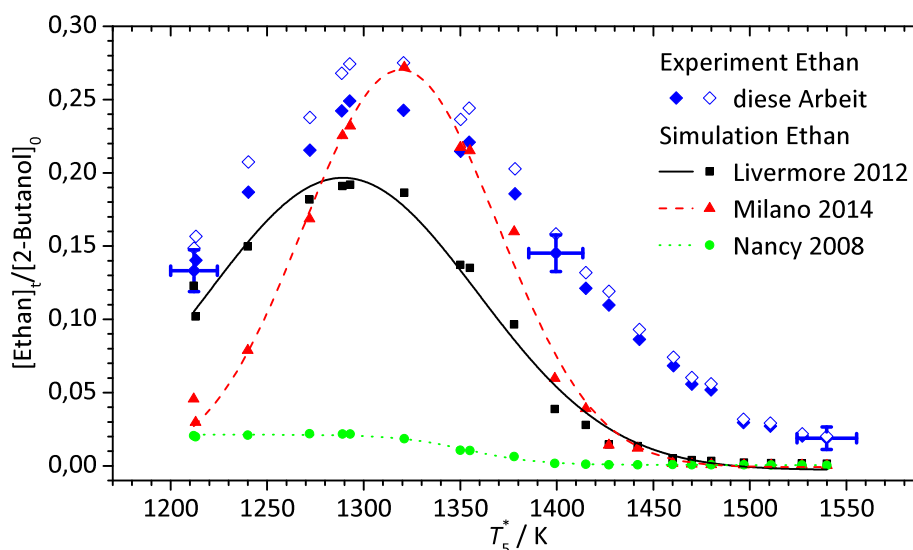


Abb. 4.38. Ethan: Produkt der Pyrolyse von 2-Butanol.

Die Ausbeute an Ethan bei der Pyrolyse von 2-Butanol ist in Abb. 4.38 zu sehen. Die Reaktionsflussanalyse zeigt Tab. 4.20 und die Reaktionspfade finden sich in den Abb. 4.39, 4.31 und 4.32. Bei der Pyrolyse von 2-Butanol wird mehr Ethan gebildet als bei der Pyrolyse von 1-Butanol (Abs. 4.3.5). *Livermore12* gibt den Trend der Kurve (Abb. 4.38) bei niedrigen Temperaturen gut wieder, unterschätzt jedoch die Ausbeute. *Milano14* gibt die Lage und die Amplitude des Maximums gut wieder, zeigt aber sowohl einen zu starken Anstieg als auch einen zu steilen Abfall über den Temperaturverlauf. *Nancy08* schließlich sagt, wie auch schon beim Methan (Abs. 4.4.5), eine viel zu niedrige Konzentration über den gesamten Temperaturverlauf voraus.

Die Bildung und der Abbau von Ethan laufen über den gleichen Mechanismus ab wie bei 1-Butanol (Abs. 4.3.5). Aufgrund der niedrigen Konzentration an Methyl und Wasserstoffatomen kommt es beim *Nancy08* in der Abbaugeschwindigkeit von Ethan (B-018 und B-019) zu Unterschieden gegenüber der Pyrolyse von 1-Butanol (vgl. Tab. 4.8 und 4.20). Der Abbau zum Ethyl (B-018) spielt bei der Pyrolyse von 2-Butanol kaum noch eine Rolle.

Tab. 4.20. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Ethan, normiert auf die Ethanbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#304) = 1212 K, T_5^* (#287) = 1378 K und T_5^* (#302) = 1540 K (s. Abb. 4.39, 4.31 und 4.32).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#304	#287	#302	#304	#287	#302	#304	#287	#302
B-017	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00
B-018	-0,10	-0,60	-0,83	-0,01	-0,11	-0,21	-0,01	-0,01	-0,02
B-019	-	-	-	0,00	-0,36	-0,72	-0,02	-0,68	-0,94

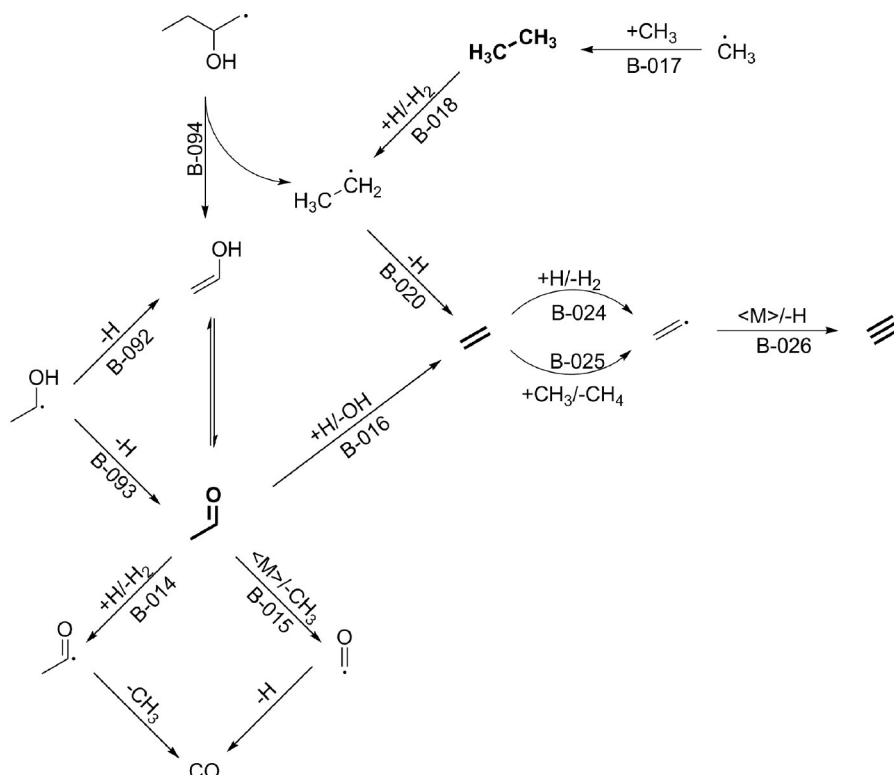


Abb. 4.39. Bildung und Abbau ausgewählter Produkte bei der Pyrolyse von 2-Butanol im *Livermore12* (vgl. Abb. 4.23 und 4.30).

4.4.7. Bildung und Abbau von Ethen in der 2-Butanolpyrolyse

Die Ausbeute an Ethen ist in Abb. 4.40 zu sehen. Die Reaktionsschemata sind in den Abb. 4.39, 4.31 und 4.32 und die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse in Tab. 4.21 dargestellt. Der Anteil von Ethen an der Produktverteilung wird von den Mechanismen nicht gut vorhergesagt, der Trend wird jedoch am besten von *Livermore12* wiedergegeben. Hier wird Ethen wie auch beim 1-Butanol (Abs. 4.3.6) hauptsächlich aus Ethyl gebildet (B-020, Abb. 4.39). Die beim 1-Butanol ebenfalls wichtige Bildung aus Propyl (B-021, Abb. 4.30) spielt beim 2-Butanol keine Rolle (Tab. 4.21). Dagegen gibt es bei der Pyrolyse von 2-Butanol als spezifische Bildungsreaktion den Zerfall von 3-Hydroxybut-1-yl (B-087, Abb. 4.23). Der Abbau von Ethen verläuft im Falle des 2-Butanols ebenso wie beim 1-Butanol (Abs. 4.3.6) zu Ethenyl (B-024/B-025, Abb. 4.39).

Im *Milano14* (Abb. 4.31) lassen sich die gleichen Trends wie bei *Livermore12* beobachten. Die Bildung von Ethen aus Ethyl (B-020) nimmt zu, während die Bildung aus Propyl (B-021) an Bedeutung verliert. Ebenfalls gemeinsam mit *Livermore12* ist die Freisetzung von Ethen aus 3-Hydroxybut-1-yl (B-087, Abb. 4.24). An Bedeutung gewinnt beim 2-Butanol gegenüber dem 1-Butanol die β -Eliminierung von Wasserstoff aus Ethan (B-019), die bereits im Abschnitt 4.3.5 diskutiert wurde. Der Grund für die zunehmende Bedeutung von Reaktion B-019 gegenüber der Pyrolyse von 1-Butanol ist die im Maximum um einen Faktor zwei höhere Konzentration an Ethan.

Im *Nancy08* (Abb. 4.32) ist die durch die Überschätzung des 1-Butenpfades wichtig gewordene Bildung von Ethen aus dem 1-Butylradikal (B-088) zu erwähnen. Auch fällt im Vergleich zur Pyrolyse von 1-Butanol auf, dass das Verhältnis von β -Eliminierung

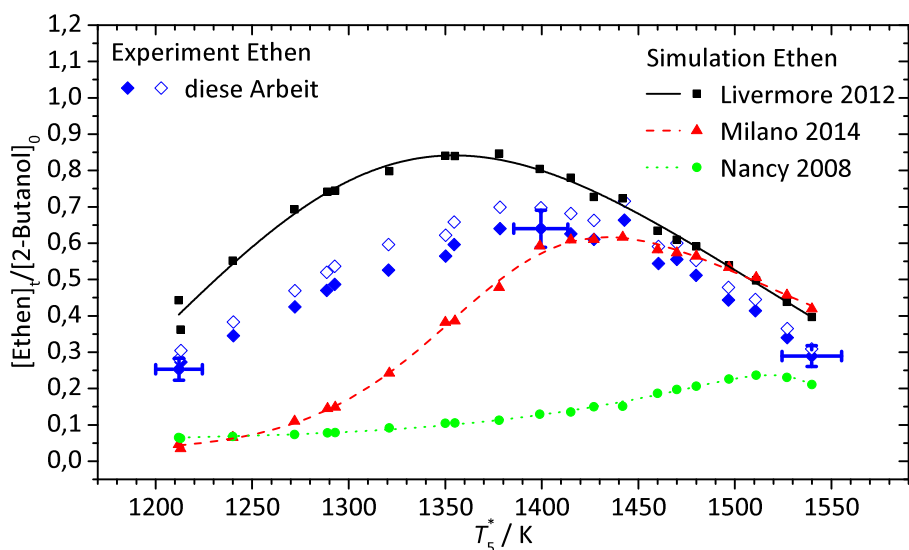


Abb. 4.40. Ethen: Produkt der Pyrolyse von 2-Butanol.

(B-023) und H-Abstraktion (B-024, B-025) beim Abbau von Ethen noch deutlicher auf Seiten der β -Eliminierung liegt.

Tab. 4.21. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Ethen, normiert auf die Ethenbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#304) = 1212 K, T_5^* (#287) = 1378 K und T_5^* (#302) = 1540 K (s. Abb. 4.30 bis 4.32 und 4.39).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#304	#287	#302	#304	#287	#302	#304	#287	#302
B-020	0,65	0,67	0,69	0,64	0,46	0,51	0,60	0,52	0,47
B-087	0,24	0,14	0,13	0,19	0,03	0,02	0,07	0,04	0,01
B-088	0,01	0,00	0,00	0,08	0,03	0,02	0,31	0,27	0,32
B-089	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,02	0,00	0,01	0,11
B-019	–	–	–	0,00	0,25	0,25	0,01	0,14	0,06
B-021	0,01	0,03	0,01	0,01	0,08	0,06	0,00	0,00	0,02
B-035	0,01	0,02	0,01	–	–	–	–	–	–
B-024	–0,01	–0,08	–0,32	0,00	–0,03	–0,26	0,00	0,00	–0,04
B-025	–0,02	–0,12	–0,25	0,00	–0,01	–0,02	0,00	0,00	0,00
B-023	–	–	–	0,00	0,00	–0,13	0,00	–0,03	–0,50

4.4.8. Bildung von Ethin in der 2-Butanolpyrolyse

Die in den Experimenten bestimmten Ausbeuten an Ethin (Abb. 4.41) werden von den Simulationen mit *Livermore12* und *Milano14* ähnlich gut wiedergegeben wie bei der Pyrolyse von 1-Butanol (Abb. 4.13). Die Vorhersagen von *Nancy08* passen jedoch im Vergleich zu den Vorhersagen bei der Pyrolyse von 1-Butanol noch etwas schlechter. Die Überschätzung der Ausbeute an Ethen beim *Livermore12* setzt sich beim Ethin fort. Die gute Vorhersage von *Milano14* ist erstaunlich, da der Abbau von Ethen als

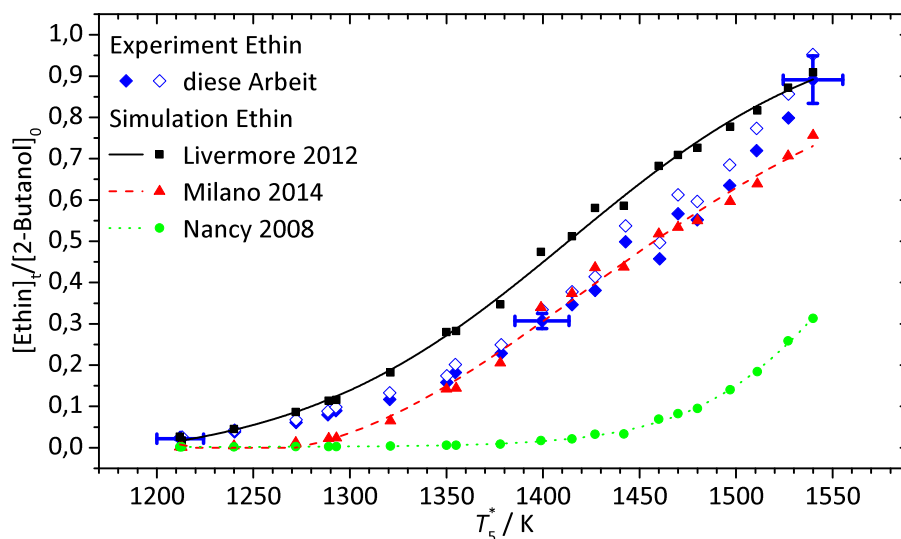


Abb. 4.41. Ethin: Produkt der Pyrolyse von 2-Butanol.

wichtiges Vorläufermolekül nicht so gut wiedergegeben wird. Erklärbar ist dies über die ethenunabhängigen Quellen (B-090 und B-091, Abb. 4.31, Tab. 4.22). Eine weitere Erklärung könnte in der gezielten Optimierung des *Milano14* auf die gute Vorhersage dieses Hauptprodukts liegen - auf Kosten der Vorhersagekraft für Ethen.

Tab. 4.22. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Ethin, normiert auf die Ethinbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#304) = 1212 K, T_5^* (#287) = 1378 K und T_5^* (#302) = 1540 K (s. Abb. 4.39, 4.31 und 4.32).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#304	#287	#302	#304	#287	#302	#304	#287	#302
B-026	0,93	0,83	0,82	0,70	0,33	0,42	0,98	0,52	0,27
B-023	–	–	–	0,00	0,01	0,13	0,02	0,47	0,73
B-090	–	–	–	0,06	0,22	0,07	–	–	–
B-091	–	–	–	0,04	0,17	0,02	–	–	–

4.4.9. Bildung und Abbau von Ethanal in der 2-Butanolpyrolyse

Die wichtigsten Reaktionen, an denen Ethanal beteiligt ist, sind in den Abb. 4.39, 4.31 und 4.43 dargestellt. Die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse finden sich in Tab. 4.23.

Die Ausbeute an Ethanal (Abb. 4.42) wird von *Livermore12* über-, von *Milano14* und *Nancy08* jedoch unterschätzt. Da Ethenol an Oberflächen schnell zu Ethanal isomerisiert [55, 56] und in den Analysen keine Hinweise auf Ethenol gefunden wurden, wird angenommen, dass Ethenol bei der Verarbeitung der Probe komplett zu Ethanal umgewandelt wird.

Um Ethanal oder das Tautomer Ethenol aus 2-Butanol zu bilden, müssen zwei Kohlenstoffatome und sechs Wasserstoffatome abgespalten werden. Dies ist auf verschiede-

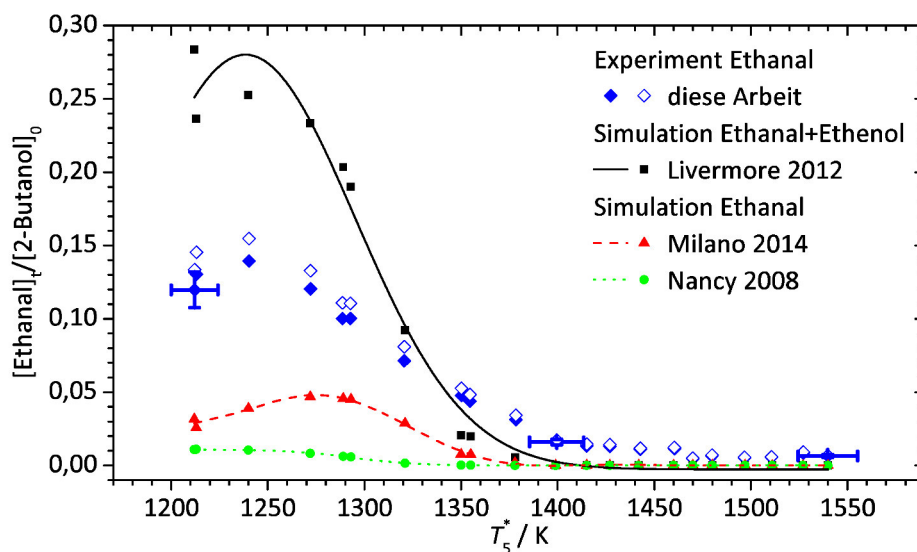


Abb. 4.42. Ethanal: Produkt der Pyrolyse von 2-Butanol.

nen Wegen und in verschiedenen Reihenfolgen unter Bildung verschiedener Zwischenprodukte möglich. Eine Möglichkeit ist die Abspaltung von Ethyl (B-065, Abb. 4.23/4.24) unter Bildung von 1-Hydroxyeth-1-yl, welches unter H-Abspaltung zu Ethanal (B-093) bzw. zu Ethenol (B-092) wird (Abb. 4.39, 4.31 und 4.43). Das Zwischenprodukt 1-Hydroxyeth-1-yl kann auch aus 3-Hydroxybut-1-yl unter Abspaltung von Ethen gebildet werden (B-087). Aus einem anderen Hydroxybutyl, dem 2-Hydroxybut-1-yl, wird unter Ethylabspaltung Ethenol (B-094) bzw. Ethanal (B-095) gebildet. Durch zweimalige Methylabspaltung kann ebenfalls Ethanal gebildet werden (B-096). Das Zwischenprodukt ist hierbei 1-Hydroxyprop-1-yl. Auch die Abstraktion des Wasserstoffatoms aus der OH-Gruppe als erster Schritt ist möglich, gefolgt von der Ethylabspaltung (B-097).

Der Abbau von Ethanal zu Kohlenstoffmonoxid geschieht über die selben Pfade wie beim 1-Butanol (Abs. 4.3.3: B-015 bzw. B-014). Im *Livermore12* ist zusätzlich auch der Zerfall zum Hydroxylradikal und Ethen (B-016) möglich.

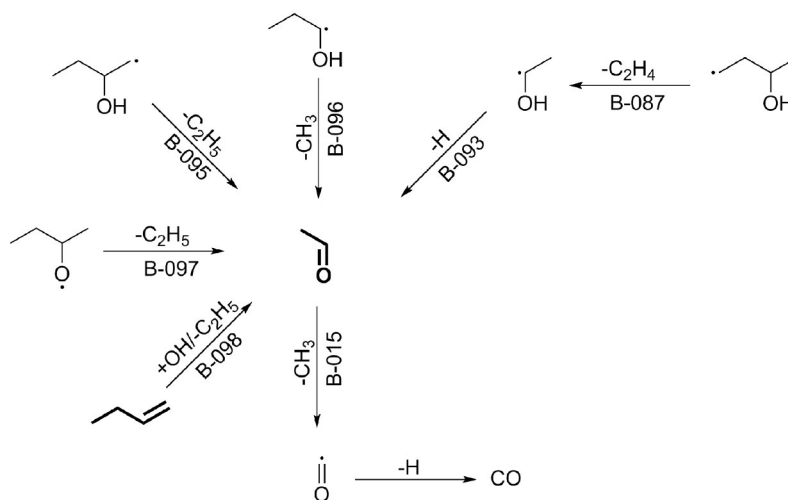


Abb. 4.43. Bildung und Abbau von Ethanal, Produkt der 2-Butanolpyrolyse im *Nancy08*.

Tab. 4.23. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Ethanal, normiert auf die Ethanalbildung für drei Experimente, mit T_5^* (#304) = 1212 K, T_5^* (#287) = 1378 K und T_5^* (#302) = 1540 K (s. Abb. 4.39, 4.31 und 4.43). Aufgrund der kleinen Durchflüsse im *Nancy08* bei hohen Temperaturen (#302) sind keine verlässlichen Angaben möglich.

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#304	#287	#302	#304	#287	#302	#304	#287	#302
B-092	0,20	0,23	0,25	–	–	–	–	–	–
B-093	0,42	0,42	0,40	0,48	0,52	0,53	0,29	0,34	–
B-094	0,25	0,22	0,22	–	–	–	–	–	–
B-095	–	–	–	0,24	0,13	0,09	0,39	0,32	–
B-096	–	–	–	0,13	0,20	0,23	0,05	0,09	–
B-097	0,02	0,02	0,02	0,09	0,05	0,04	0,16	0,12	–
B-098	–	–	–	–	–	–	0,08	0,10	–
B-015	–0,01	–0,21	–0,26	–0,01	–0,36	–0,42	–0,09	–0,93	–
B-016	–0,05	–0,09	–0,13	–	–	–	–	–	–
B-014	–0,12	–0,40	–0,36	–0,10	–0,43	–0,48	–0,04	–0,04	–

Bei der Pyrolyse von 1-Butanol wird im *Nancy08* das meiste Ethanal gebildet, während beim 2-Butanol die Ausbeute im *Nancy08* am geringsten ist (vgl. Abb. 4.9 und 4.42). Da hier 2-Butanol zu sehr durch Wassereliminierung abgebaut wird, werden die Pfade, die zu Ethanal führen, unterbewertet.

4.4.10. Bildung und Abbau von 1,3-Butenin in der 2-Butanolpyrolyse

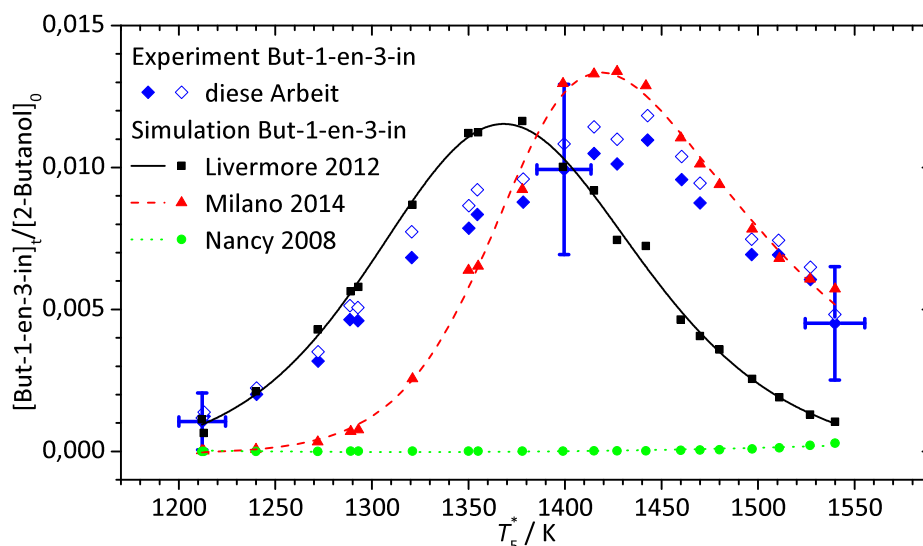


Abb. 4.44. 1,3-Butenin: Produkt der Pyrolyse von 2-Butanol.

Die Bildung von 1,3-Butenin läuft bei der Pyrolyse von 2-Butanol über die gleichen Reaktionen ab wie bei der Pyrolyse von 1-Butanol (Abs. 4.3.11, Abb. 4.19 und 4.20).

Auch hier wird die Ausbeute an 1,3-Butenin durch *Livermore12* und *Milano14* gut wiedergegeben (Abb. 4.44). Bei der Reaktionsflussanalyse (Tab. 4.24) gibt es im Vergleich zu den Werten aus Tab. 4.14 kaum Veränderungen. Im *Livermore12* verlieren die Reaktionen aus dem Allen-verwandten Allenylradikal (B-055/B-056) gegenüber der 1-Butanolpyrolyse etwas an Bedeutung, was nicht überrascht, da auch weniger Allen vorhergesagt wird.

Tab. 4.24. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von 1,3-Butenin, normiert auf die 1,3-Buteninbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#304) = 1212 K, T_5^* (#287) = 1378 K und T_5^* (#302) = 1540 K (s. Abb 4.19, 4.20 und 4.45).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#304	#287	#302	#304	#287	#302	#304	#287	#302
B-052	0,34	0,27	0,22	–	–	–	0,01	0,01	0,00
B-053	0,64	0,58	0,47	–	–	–	0,90	0,90	0,53
B-054	–	–	–	0,88	0,56	0,21	–	–	–
B-055	0,01	0,09	0,10	0,00	0,01	0,00	–	–	–
B-056	0,00	0,04	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B-057	–	–	–	0,02	0,12	0,63	0,04	0,02	0,08
B-099	0,00	0,01	0,02	0,01	0,06	0,04	0,00	0,01	0,38
B-058	0,00	–0,03	–0,29	–	–	–	–	–	–
B-059	–	–	–	0,00	–0,04	–0,51	–	–	–
B-060	–0,01	–0,09	–0,23	–	–	–	–0,02	–0,04	–0,43
B-061	0,00	–0,06	–0,17	–	–	–	0,00	0,00	–0,01
B-062	–	–	–	0,00	–0,04	–0,12	–	–	–
B-063	–0,01	–0,10	–0,19	0,00	–0,02	–0,06	0,00	0,00	0,00
B-064	–	–	–	0,00	–0,02	–0,13	–	–	–

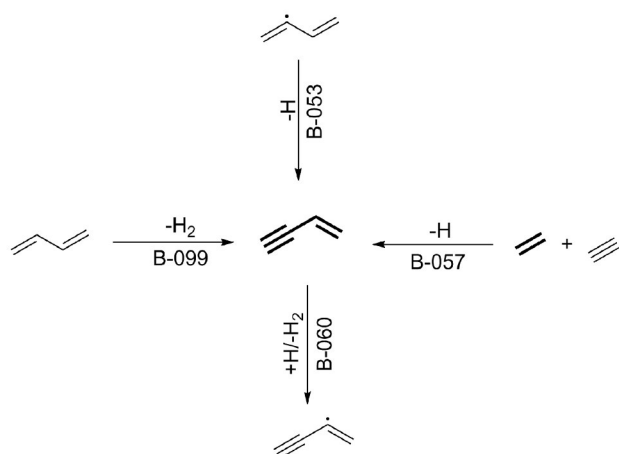


Abb. 4.45. Bildung und Abbau von 1,3-Butenin in der 2-Butanolpyrolyse im *Nancy08*.

4.5. Ergebnisse und Diskussion der *iso*-Butanolpyrolyse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zur Pyrolyse von *iso*-Butanol aus den Experimenten (Abs. 4.1) in der *Single-Pulse*-Stoßrohranlage (Abs. 2.1) den Ergebnissen der Simulationen (Abs. 3.4) mit den Mechanismen (Abs. 4.2) gegenübergestellt und verglichen. Die Abbildungen und Tabellen wurden bereits in der Einleitung des Abs. 4.3 erläutert.

4.5.1. Abbau von *iso*-Butanol

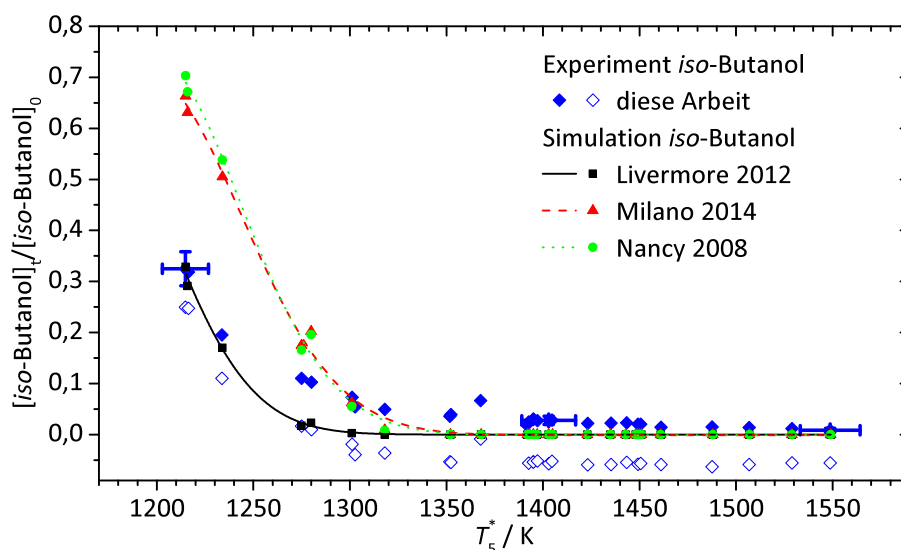


Abb. 4.46. Pyrolytischer Abbau von *iso*-Butanol.

Die experimentellen Werte der Pyrolyse von *iso*-Butanol sind in Abb. 4.46 gezeigt. Die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse sind in Tab. 4.25 aufgelistet und die wichtigsten Reaktionen in den verschiedenen Mechanismen in den Abb. 4.47 bis 4.49 dargestellt.

Wie auch beim 1-Butanol und 2-Butanol lassen sich die Reaktionen des *iso*-Butanol in die drei Gruppen H-Abstraktion, C-C-Bindungsbruch und Eliminierung von Wasser unterteilen. Bei der H-Abstraktion entscheiden die Bindungsstärke, die sterische Abschirmung und die Anzahl der äquivalenten H-Atome, welches H-Atom bevorzugt abstrahiert wird. Diese drei Faktoren werden in den unterschiedlichen Mechanismen unterschiedlich stark gewichtet. Im *Nancy08* wird stets das H-Atom, das an das dem Sauerstoff benachbarten C-Atom gebunden ist, bevorzugt abstrahiert. Dieses hat aufgrund des induktiven Effekts des Sauerstoffs die schwächste Bindung. Die Reaktionsflussanalyse in Tab. 4.25 zeigt, dass dies auch im Falle des *iso*-Butanols gilt. Das 1-Hydroxy-2-methyl-1-propyl wird bevorzugt gebildet (B-100). Im *Livermore12* spielt die Anzahl der äquivalent gebundenen H-Atome eine größere Rolle, darum wird hier vor allen Dingen 3-Hydroxy-2-methyl-1-propyl durch die Abstraktion von einem der sechs entarteten H-Atome gebildet. Diese H-Atome sind dreimal häufiger als die an der C₁-Position gebundenen zwei H-Atome und werden deshalb trotz stärkerer Bindungen häufiger abstrahiert. Das an der C₂-Position gebundene H-Atom wird aufgrund seiner sterischen Abschirmung und auf Grund der Tatsache, dass es nur einmal vorkommt,

in allen drei Mechanismen am seltensten abstrahiert. Bei den C-C-Bindungsbrüchen wird im *Livermore12* und *Milano14* die Spaltung in 2-Propanyl und Hydroxymethyl, welches zu Methanal weiter reagiert, bevorzugt (B-103). Im *Nancy08* ist dagegen die Abspaltung einer Methylgruppe unter Bildung von 1-Hydroxyprop-2-yl die häufigere C-C-Spaltung (B-105). Die Abspaltung von Wasser spielt beim *iso*-Butanol wie auch schon bei den anderen beiden betrachteten Isomeren im *Milano14* und *Nancy08* eine wichtigere Rolle als im *Livermore12* (B-104).

Livermore12 gibt den Anteil des zerfallenen *iso*-Butanols am besten wieder (Abb. 4.46). Damit zeigt *Livermore12* unter den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment für den Zerfall aller drei betrachteten Butanolisomere (vgl. Abb. 4.1 und 4.22).

Tab. 4.25. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zum *iso*-Butanolabbau, normiert auf den *iso*-Butanolabbau, für drei Experimente mit T_5^* (#316) = 1215 K, T_5^* (#351) = 1395 K und T_5^* (#349) = 1549 K (s. Abb. 4.47 bis 4.49).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#316	#351	#349	#316	#351	#349	#316	#351	#349
B-100	-0,19	-0,17	-0,16	-0,14	-0,12	-0,11	-0,33	-0,34	-0,33
B-101	-0,10	-0,09	-0,09	-0,08	-0,06	-0,06	-0,01	-0,02	-0,02
B-102	-0,22	-0,23	-0,24	-0,10	-0,09	-0,10	-0,02	-0,03	-0,04
B-103	-0,19	-0,26	-0,29	-0,05	-0,14	-0,21	-0,02	-0,04	-0,05
B-104	-0,14	-0,13	-0,13	-0,38	-0,36	-0,29	-0,27	-0,25	-0,21
B-105	-0,02	-0,03	-0,04	-0,01	-0,05	-0,08	-0,09	-0,17	-0,23

4. Untersuchung der Pyrolyse von Butanol

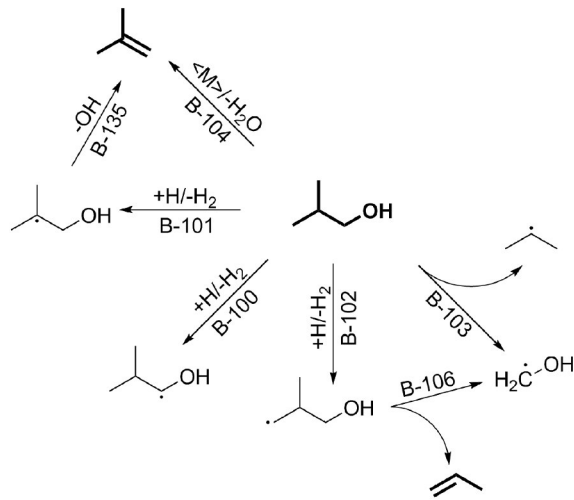


Abb. 4.47. Der Abbau von *iso*-Butanol im *Livermore12*.

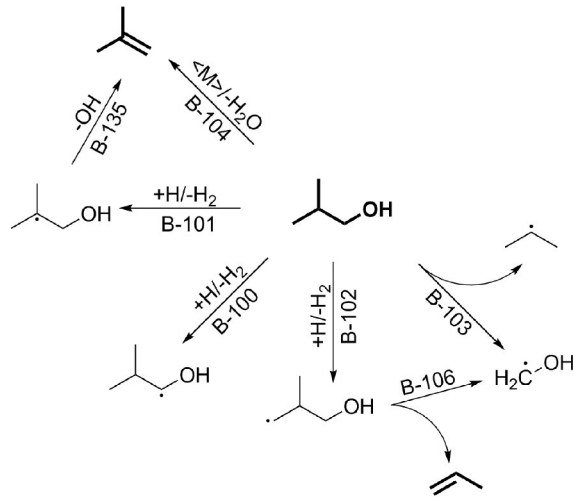


Abb. 4.48. Der Abbau von *iso*-Butanol im *Milano14*.

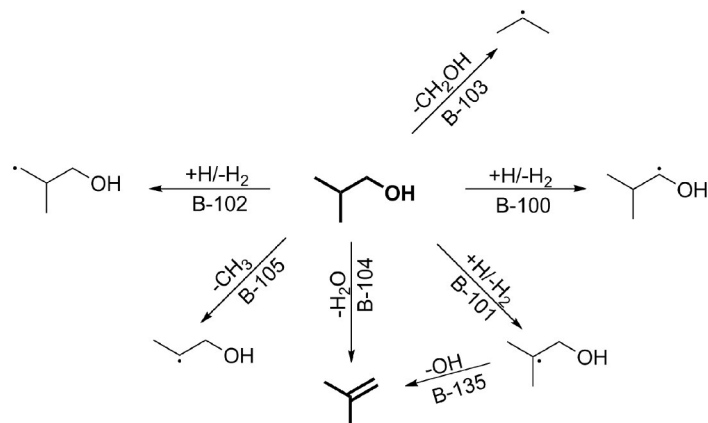


Abb. 4.49. Der Abbau von *iso*-Butanol im *Nancy08*.

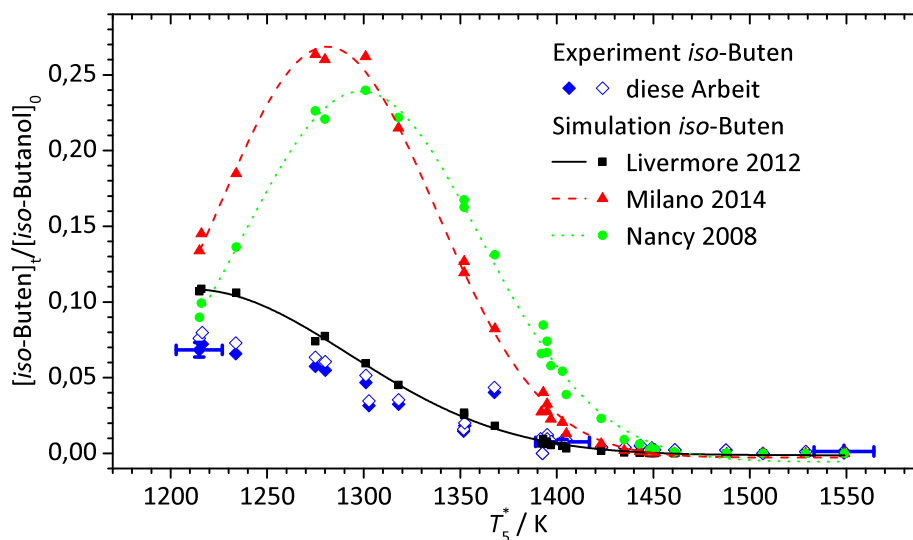
4.5.2. Bildung und Abbau von *iso*-Buten in der *iso*-Butanolpyrolyse

Abb. 4.50. *iso*-Buten: Produkt der Pyrolyse von *iso*-Butanol.

Die Ausbeute an *iso*-Buten ist in Abb. 4.50 gezeigt, die Bildungsreaktionen sind in den Abb. 4.47 bis 4.49 und die Abbaureaktionen in den Abb. 4.51 bis 4.53 dargestellt. Die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse sind in Tab. 4.26 zusammengefasst.

Das *iso*-Buten wird aus *iso*-Butanol wie das 1-Buten aus 1-Butanol und 2-Butanol durch Wasserabspaltung (B-104) oder durch H-Abstraktion von der C₂-Position (B-101) und anschließende Abspaltung der Hydroxygruppe (B-135) gebildet. Wie die Bildungspfade aus den verschiedenen Butanolisomeren, so gleichen sich auch die Vorhersagen der Simulationen für die experimentellen Ergebnisse. *Livermore12* gibt den Trend gut wieder (Abb. 4.50), wenn auch die absoluten Werte bei niedrigen Temperaturen überschätzt werden, während *Milano14* und *Nancy08* bei ca. 1300 K ein Maximum zeigen. Ein solches Maximum ist bei *Milano14* und *Nancy08* für das 1-Buten auch beim 1-Butanol (Abb. 4.16) zu sehen. Das Gleiche gilt bei *Milano14* für das 1-Buten auch beim 2-Butanol (Abb. 4.27). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Eliminierung von Wasser aus den Butanolisomeren in diesen beiden Mechanismen systematisch überschätzt wird.

Der Abbau von *iso*-Buten kann unter Abspaltung einer Methylgruppe zum Propen oder Allen erfolgen, je nachdem, ob zunächst ein H-Atom addiert (B-137, über *iso*-Butyl zum Propen), ein H-Atom durch ein weiteres H-Atom unter Bildung des *iso*-Butenyls abstrahiert (B-136 über *iso*-Butenyl zum Allen) oder direkt ein H-Atom abgespalten wird (B-138, über *iso*-Butenyl zum Allen). Im *Nancy08* findet nur B-136 oder B-138 unter nachfolgender Allenbildung statt, im *Milano14* sind diese Reaktionswege neben B-137 ebenfalls die Hauptwege des Abbaus von *iso*-Buten, im *Livermore12* wird *iso*-Buten fast nur durch B-136 und B-137 sowie die Substitution von Methyl durch ein H-Atom (B-108) abgebaut.

Tab. 4.26. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von *iso*-Buten, normiert auf die *iso*-Butenbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#316) = 1215 K, T_5^* (#351) = 1395 K und T_5^* (#349) = 1549 K (s. Abb. 4.47 bis 4.49 und 4.51 bis 4.53).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#316	#351	#349	#316	#351	#349	#316	#351	#349
B-104	0,58	0,60	0,65	0,82	0,87	0,87	0,88	0,89	0,88
B-135	0,39	0,37	0,32	0,18	0,12	0,13	0,12	0,11	0,12
B-108	-0,06	-0,15	-0,13	-	-	-	-	-	-
B-136	-0,11	-0,36	-0,39	-0,05	-0,33	-0,36	-0,01	-0,32	-0,34
B-137	-0,13	-0,32	-0,29	-0,07	-0,33	-0,31	0,00	0,00	0,00
B-138	0,01	0,01	-0,01	0,00	-0,17	-0,24	0,00	-0,35	-0,56

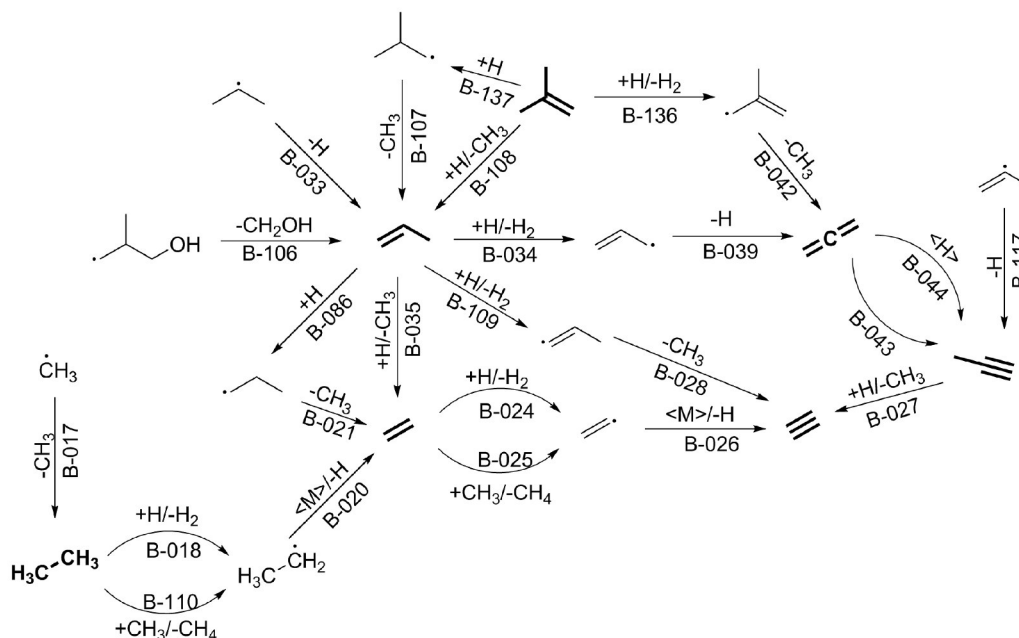


Abb. 4.51. Bildung und Abbau ausgewählter Produkte bei der Pyrolyse von *iso*-Butanol im *Livermore12*. Einleitungsschritte siehe Abb. 4.47.

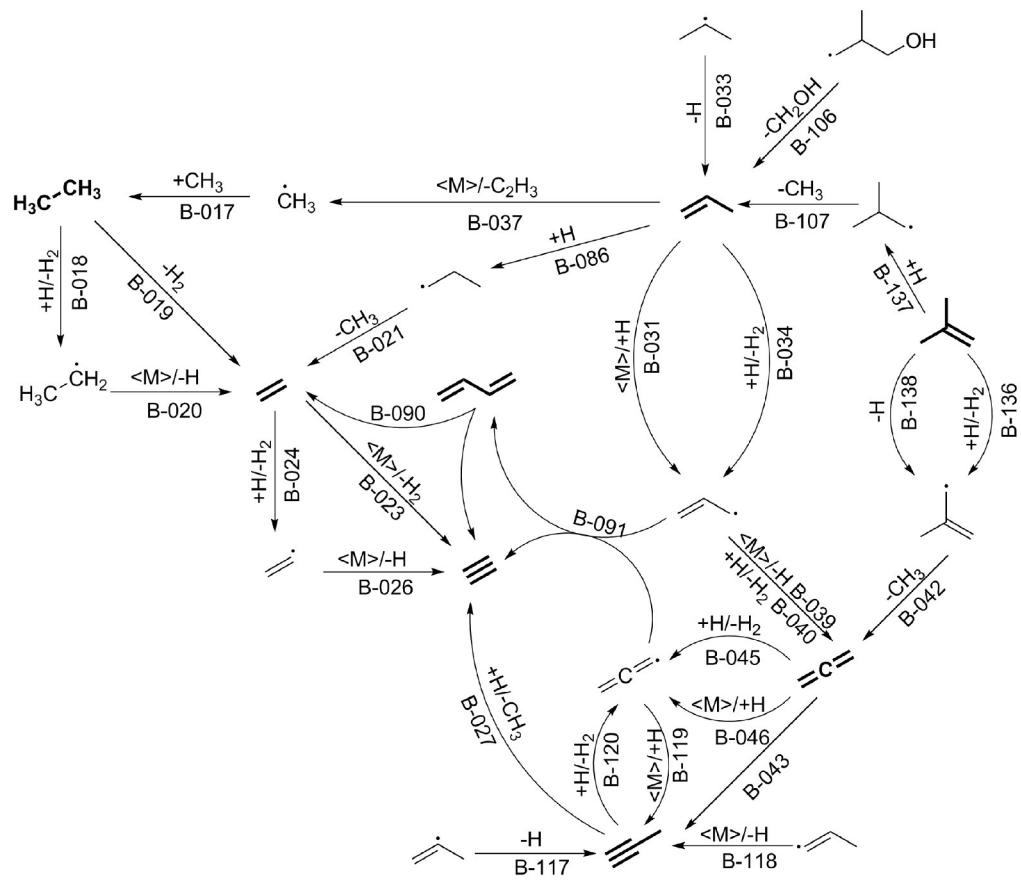


Abb. 4.52. Bildung und Abbau ausgewählter Produkte bei der Pyrolyse von *iso*-Butanol im *Milano14*. Einleitungsschritte siehe Abb. 4.48.

4. Untersuchung der Pyrolyse von Butanol

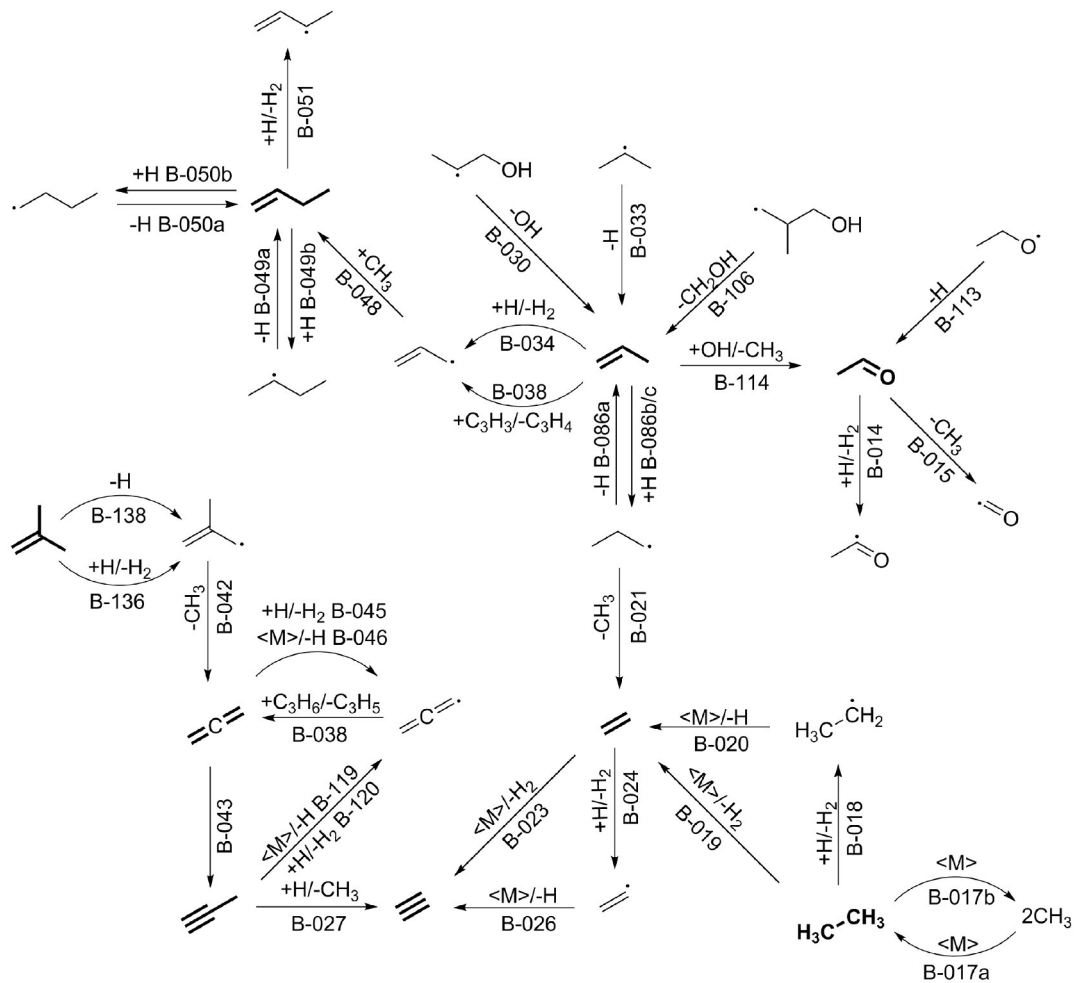


Abb. 4.53. Bildung und Abbau ausgewählter Produkte bei der Pyrolyse von *iso*-Butanol im Nancy08. Einleitungsschritte siehe Abb. 4.49.

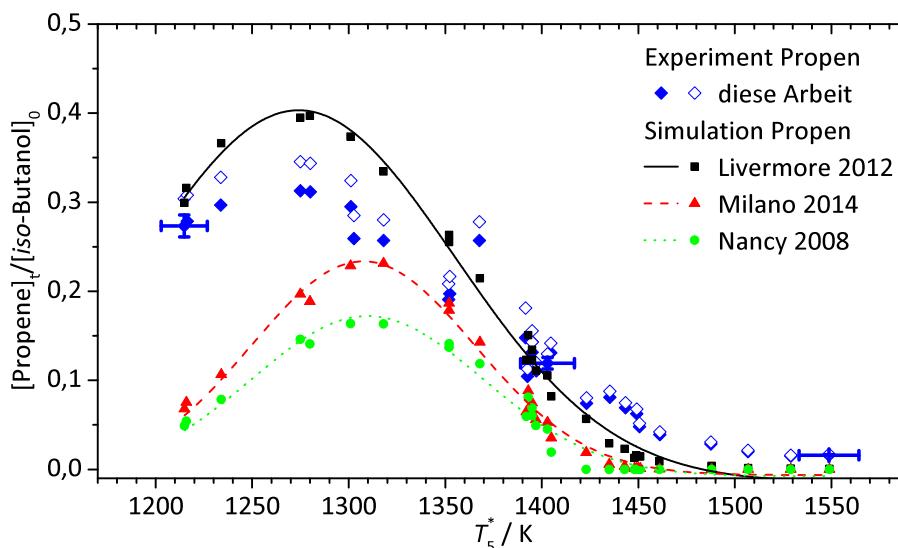
4.5.3. Bildung und Abbau von Propen in der *iso*-Butanolpyrolyse

Abb. 4.54. Propen: Produkt der Pyrolyse von *iso*-Butanol.

Die Ausbeute an Propen ist in Abb. 4.54 gezeigt. Die wichtigsten Reaktionspfade sind in den Abb. 4.51 bis 4.53 dargestellt. Die Reaktionsflussanalyse ist in Tab. 4.27 wiedergegeben.

Der Anteil von Propen an der Produktverteilung (Abb. 4.54) ist wesentlich höher als bei den anderen beiden Butanolisomeren (Abb. 4.14 und 4.35). *Livermore12* gibt die Position des Maximums erneut gut wieder, während sich die Vorhersagen von *Milano14* in allen drei Fällen stark ähneln und *Nancy08* wieder den Anteil an Propen unterschätzt.

Wie schon im Abs. 4.5.2 erwähnt, spielt bei der Bildung von Propen im *Livermore12* und *Milano14* *iso*-Buten eine Rolle (B-108/B-107, Tab. 4.27). Wichtiger ist jedoch die Abspaltung von Hydroxymethyl aus dem 3-Hydroxy-2-methyl-1-propylradikal (B-106), das aus *iso*-Butanol durch H-Abstraktion gebildet wird (B-102). Die analoge Reaktion (B-029), in der Hydroxymethyl aus dem 4-Hydroxy-2-butyldradikal abgespalten wird, ist bei der Pyrolyse von 1-Butanol wichtig (Tab. 4.11, Abb. 4.6 bis 4.8). Auch die umgekehrte Reihenfolge der Reaktionsschritte (Abspaltung von Hydroxymethyl mit anschließender H-Abspaltung) ist möglich (B-103/B-033). Diese Bildung aus 2-Propyl (B-033) trägt im *Nancy08* auch bei der Pyrolyse von 1-Butanol zur Bildung von Propen bei, ist aber im *Livermore12* und *Milano14* nur beim *iso*-Butanol von Bedeutung. Im *Nancy08* wird Propen auch aus 1-Hydroxyprop-2-yl unter Abspaltung der Hydroxygruppe gebildet (B-030). Während diese Reaktion im *Livermore12* bei der Pyrolyse von *iso*-Butanol keine Rolle spielt, trägt sie bei der Pyrolyse von 1-Butanol (Abb. 4.6, Tab. 4.11) durchaus zur Bildung von Propen bei.

Abgebaut wird Propen vor allem durch Reaktion mit H-Atomen. Durch H-Abstraktion von der Methylgruppe (B-034) entsteht Propenyl. Bei *Milano14* wird bei mittleren und hohen Temperaturen auch durch die Reaktion (B-031) Propenyl gebildet. Diese Reaktion verläuft bei der Pyrolyse von 1-Butanol in umgekehrter Richtung, hier ist Propenyl einer der Hauptlieferanten für Propen (vgl. Tab. 4.11).

Von den Reaktionen, die zum Propenyl führen, ist die Reaktion B-038 im *Nancy08* auffällig; sie ist als Reaktion mit Propargyl formuliert und hier die Hauptabbaureaktion von Propen. Sie scheint damit stark überbewertet. Allen Mechanismen gemein ist die Addition eines H-Atoms zum 1-Propyl (B-086) mit anschließender Methylabspaltung zum Ethen (B-021). Im *Livermore12* kann dies auch in einem Schritt erfolgen (B-035).

Tab. 4.27. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Propen, normiert auf die Propenbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#316) = 1215 K, T_5^* (#351) = 1395 K und T_5^* (#349) = 1549 K (s. Abb. 4.51 bis 4.53).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#316	#351	#349	#316	#351	#349	#316	#351	#349
B-033	0,35	0,39	0,43	0,37	0,36	0,48	0,17	0,19	0,18
B-106	0,40	0,29	0,31	0,41	0,17	0,15	0,31	0,17	0,13
B-107	0,07	0,11	0,10	0,17	0,38	0,28	0,00	0,00	0,00
B-030	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,05	0,52	0,62	0,61
B-108	0,02	0,04	0,04	–	–	–	–	–	–
B-086	–0,06	–0,19	–0,19	–0,04	–0,24	–0,24	0,00	–0,25	–0,20
B-034	–0,06	–0,28	–0,35	–0,03	–0,26	–0,30	0,00	–0,16	–0,18
B-035	–0,04	–0,18	–0,19	–	–	–	–	–	–
B-031	0,03	0,06	0,00	0,02	–0,14	–0,24	0,00	0,01	0,04
B-037	0,00	–0,02	–0,05	0,01	–0,07	–0,12	–	–	–
B-038	–	–	–	0,00	0,00	0,00	0,00	–0,27	–0,56
B-109	0,00	–0,04	–0,07	0,00	0,00	0,00	–	–	–

4.5.4. Bildung von Methan in der *iso*-Butanolpyrolyse

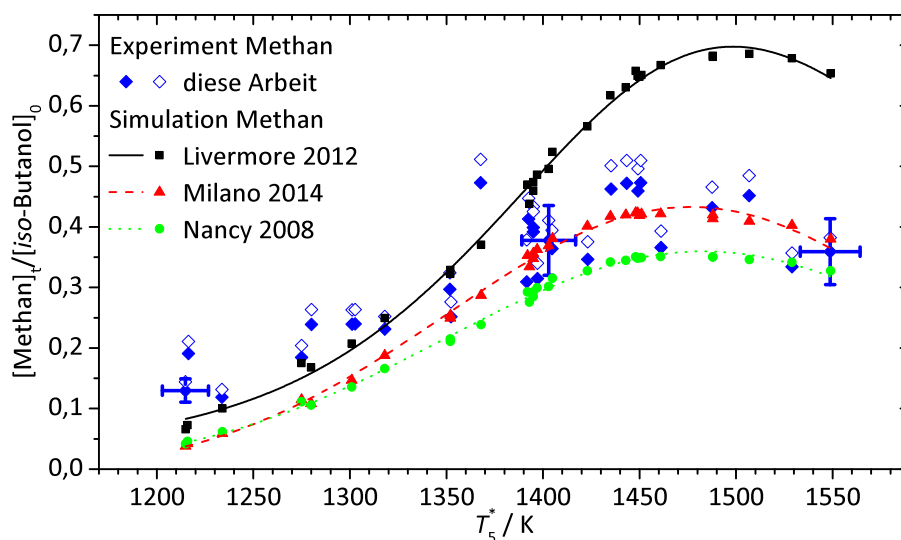


Abb. 4.55. Methan : Produkt der Pyrolyse von *iso*-Butanol.

Die Ausbeute von Methan als Produkt der Pyrolyse von *iso*-Butanol ist in Abb. 4.55 gezeigt. Die Messwerte unterliegen einer starken Streuung und sind damit schwierig

zu bewerten. Deutlich ist jedoch, dass bei der Pyrolyse von *iso*-Butanol mehr Methan gebildet wird als bei der Pyrolyse von 1-Butanol und 2-Butanol. Methan wird wie bei den anderen Butanolisomeren aus Methyl gebildet, es muss also auch mehr Methyl gebildet werden. Dies ist auf die Struktur des *iso*-Butanols zurückzuführen, aus dem leichter Methyl abgespalten werden kann. Dabei spielt eine Rolle, dass es zum einen zwei äquivalente Methylgruppen in β -Stellung zur OH-Gruppe gibt und zum anderen das entstehende Radikal eine höhere Stabilität aufweist.

Livermore12 überschätzt die Methanausbeute bei mittleren und hohen Temperaturen für alle drei Butanolisomere, gibt die Konzentrationen bei niedrigen Temperaturen jedoch am besten wieder. *Milano14* unterschätzt die Konzentrationen bei niedrigen Temperaturen, gibt aber für mittlere und hohe Temperaturen die beste Vorhersage. *Nancy08*, der bei den anderen beiden Butanolisomeren keine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Methanausbeuten aufweist, gibt die Werte bei der Pyrolyse von *iso*-Butanol besser wieder. Die Mechanismen sagen keinen nennenswerten Abbau von Methan vorher.

4.5.5. Bildung und Abbau von Ethan in der *iso*-Butanolpyrolyse

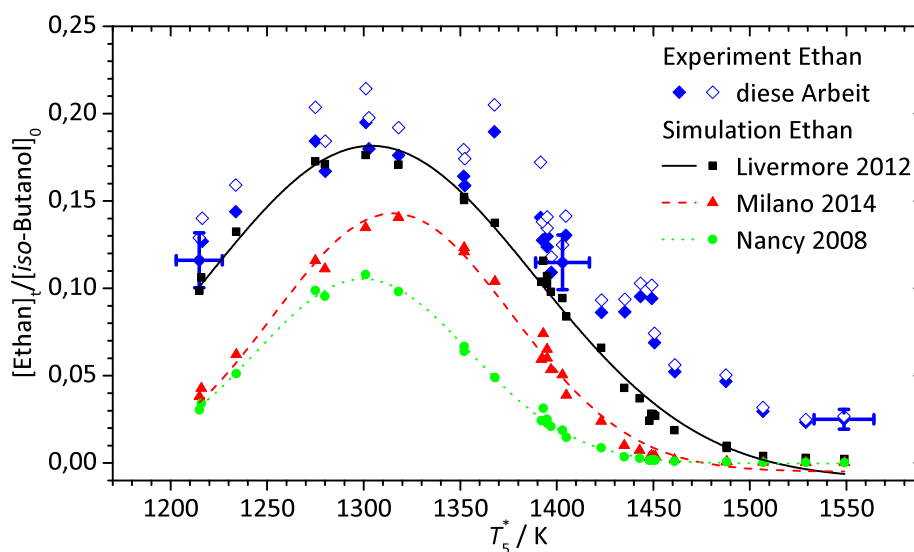


Abb. 4.56. Ethan: Produkt der Pyrolyse von *iso*-Butanol.

Die Ausbeute an Ethan ist in Abb. 4.56 und die Reaktionsflussanalyse in Tab. 4.28 gezeigt. Die wichtigsten Reaktionspfade sind in den Abb. 4.51 bis 4.53 wiedergegeben.

Die Bildung von Ethan erfolgt durch Rekombination zweier Methylradikale (B-017). Im Vergleich zu der Pyrolyse von 1-Butanol und 2-Butanol führt die höhere Methylkonzentration bei hohen Temperaturen nicht zu einer höheren Ethankonzentration, da in dem Temperaturbereich bereits der Abbau von Ethan zu Ethen (B-018/B-020, B-019) dominiert. Bei den Abbaureaktionen von Ethan gewinnt dann im *Livermore12* auch noch die Abstraktion eines H-Atoms durch Methyl (B-110) an Bedeutung, da *Livermore12* die höchsten Konzentrationen für Methyl vorhersagt. Die Ethanausbeuten (Abb. 4.56) zeigen die beste Übereinstimmung mit *Livermore12*.

Tab. 4.28. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Ethan, normiert auf die Ethanbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#316) = 1215 K, T_5^* (#351) = 1395 K und T_5^* (#349) = 1549 K (s. Abb. 4.51 bis 4.53).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#316	#351	#349	#316	#351	#349	#316	#351	#349
B-017	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	0,97	1,00	1,00	1,00
B-018	-0,07	-0,48	-0,79	-0,02	-0,22	-0,25	0,00	-0,11	-0,14
B-019	-	-	-	0,00	-0,44	-0,69	-0,01	-0,65	-0,74
B-110	-0,02	-0,12	-0,16	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,08	-0,08

4.5.6. Bildung und Abbau von Ethen in der iso-Butanolpyrolyse

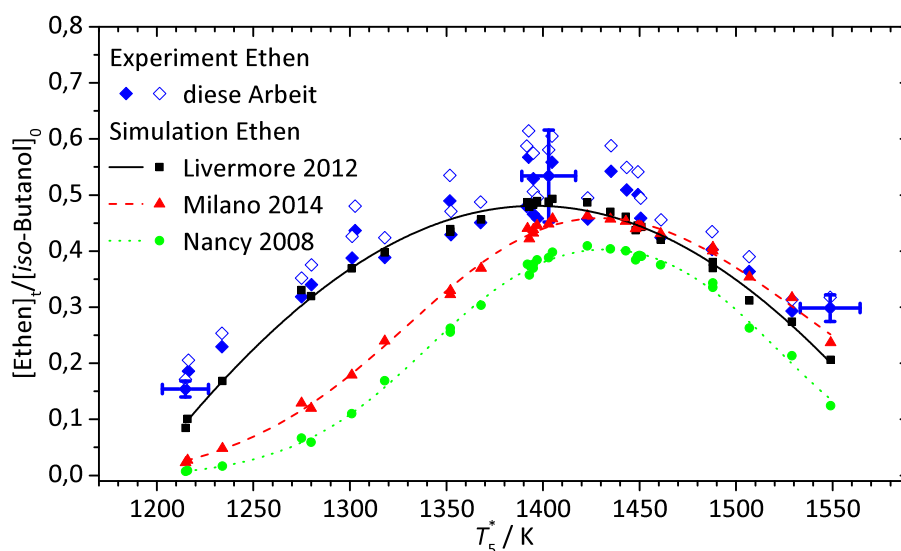


Abb. 4.57. Ethen: Produkt der Pyrolyse von *iso*-Butanol.

Die Ausbeute an Ethen ist in Abb. 4.57 gezeigt, die Reaktionsflussanalyse in Tab. 4.29. Die wichtigsten Reaktionspfade sind in den Abb. 4.51 bis 4.53 wiedergegeben.

Bei der Pyrolyse von *iso*-Butanol wird weniger Ethen (Abb. 4.57) gebildet als bei der Pyrolyse der anderen untersuchten Butanolisomere (vgl. Abb. 4.12 und 4.40). Die Reaktionsflussanalyse (Tab. 4.29) zeigt, dass Ethen im *Milano14* wie auch bei den anderen Butanolisomeren hauptsächlich aus Ethan gebildet wird (B-019 bzw. B-018/B-020). In *Livermore12* und *Nancy08* spielt dagegen auch die Bildung aus Propen über Propyl (B-086/B-021) eine Rolle. Im *Livermore12* ist diese Reaktion zusätzlich in einem Schritt (B-035) formuliert. Bei hohen Temperaturen wird Ethen zu Ethin abgebaut. Die beste Übereinstimmung mit den Experimenten zeigen die Vorhersagen der Ausbeute durch *Livermore12*.

Tab. 4.29. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Ethen, normiert auf die Ethenbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#316) = 1215 K, T_5^* (#351) = 1395 K und T_5^* (#349) = 1549 K (s. Abb. 4.51 bis 4.53).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#316	#351	#349	#316	#351	#349	#316	#351	#349
B-020	0,48	0,47	0,53	0,70	0,44	0,44	0,13	0,15	0,17
B-021	0,26	0,25	0,20	0,16	0,24	0,21	0,77	0,48	0,43
B-035	0,19	0,23	0,20	–	–	–	–	–	–
B-019	–	–	–	0,01	0,20	0,20	0,05	0,31	0,24
B-024	0,00	–0,04	–0,25	0,00	–0,08	–0,32	0,00	–0,02	–0,13
B-025	–0,01	–0,14	–0,36	0,00	–0,01	–0,02	0,00	0,00	0,00
B-023	–	–	–	0,00	–0,01	–0,15	0,00	–0,05	–0,63

4.5.7. Bildung und Abbau von Ethin in der iso-Butanolpyrolyse

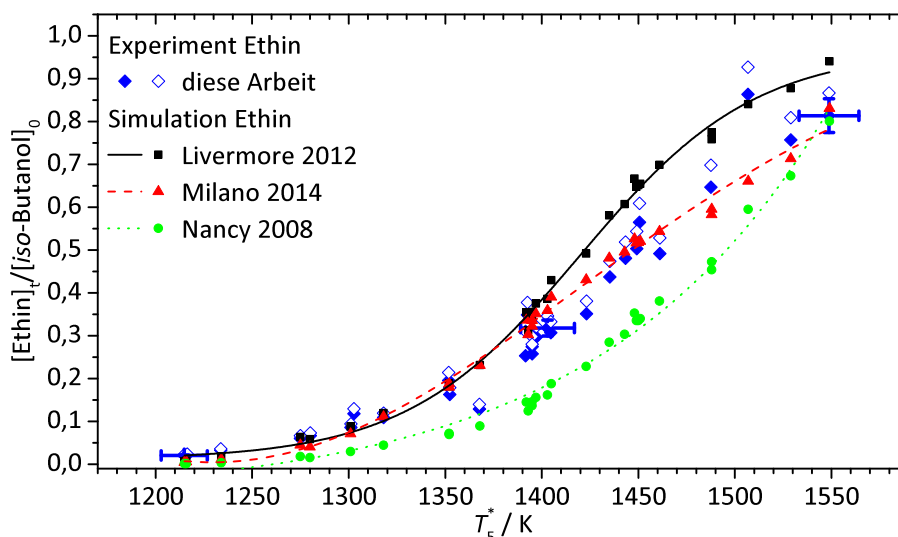


Abb. 4.58. Ethin: Produkt der Pyrolyse von *iso*-Butanol.

Die wichtigsten Reaktionspfade für das Produkt Ethin sind in den Abb. 4.51 bis 4.53 gezeigt. Die Ergebnisse der Experimente und Simulationen in Abb. 4.58 weisen große Ähnlichkeit mit den Ergebnissen aus der Pyrolyse von 1-Butanol auf (Abb. 4.13). Die Reaktionsflussanalyse (Tab. 4.30) zeigt jedoch, dass hier mehr Ethin aus Propin (Abb. 4.63) gebildet wird. Dies ist aufgrund der höheren Propen- (Abb. 4.54) und der damit verbundenen höheren Propinkonzentration erklärbar. Am stärksten ausgeprägt ist dies im *Livermore12*, in dem ein großer Anteil des Ethins aus Propin (B-027) gebildet wird (vgl. Tab. 4.10).

Tab. 4.30. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Ethin, normiert auf die Ethinbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#316) = 1215 K, T_5^* (#351) = 1395 K und T_5^* (#349) = 1549 K (s. Abb. 4.51 bis 4.53).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#316	#351	#349	#316	#351	#349	#316	#351	#349
B-026	0,28	0,38	0,50	0,65	0,54	0,42	1,00	0,76	0,46
B-023	–	–	–	0,00	0,01	0,10	0,00	0,13	0,43
B-027	0,25	0,49	0,34	0,00	0,07	0,07	0,00	0,11	0,09
B-028	0,43	0,10	0,06	0,09	0,06	0,03	0,00	–0,01	–0,01

4.5.8. Bildung und Abbau von Ethanal in der *iso*-Butanolpyrolyse

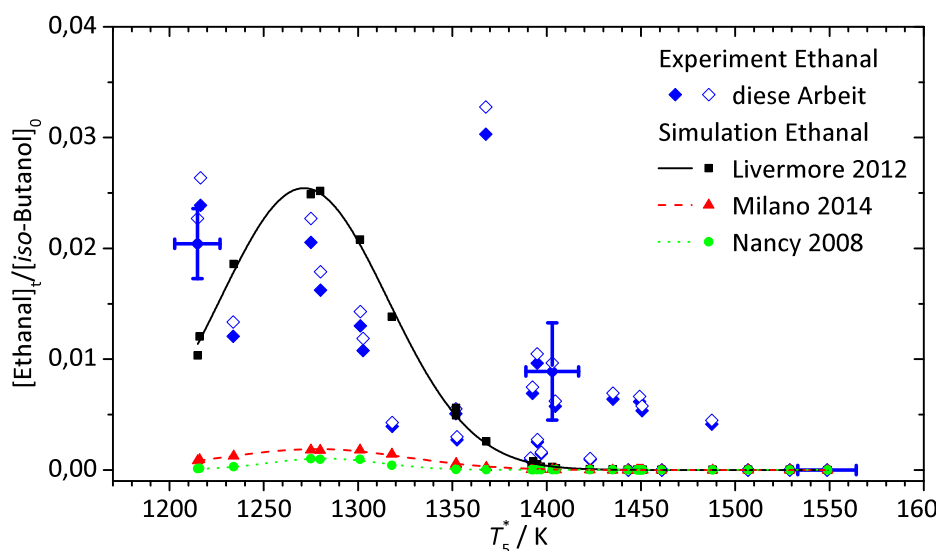


Abb. 4.59. Ethanal: Produkt der Pyrolyse von *iso*-Butanol.

Die Ausbeute an Ethanal ist in Abb. 4.59 gezeigt, die Reaktionsflussanalyse in Tab. 4.31. Die wichtigsten Reaktionspfade sind in den Abb. 4.60, 4.61 sowie 4.53 wiedergegeben.

Ethanal wird in der Pyrolyse von *iso*-Butanol nur zu geringen Anteilen gebildet (Abb. 4.59). Die experimentellen Daten weisen eine große Streuung auf. Trotzdem wird deutlich, dass der *Livermore12* die beste Vorhersage trifft. Die Reaktionsflussanalyse (Tab. 4.31) zeigt, dass die Hauptbildungspfade, die bei den anderen Butanolisomeren (Abs. 4.3.3 und 4.4.9) zu höheren Konzentrationen an Ethanal führen, nicht vorkommen, da die Vorläuferspezies aufgrund der Struktur des Ausgangsmoleküls fehlen. Daher kommen Bildungspfade, die im 1-Butanol- und 2-Butanolssystem nebensächlich sind, hier zum Tragen. Im *Livermore12* sind dies Pfade, die vom Propenol ausgehen (Abb. 4.60). Im *Nancy08* und *Milano14* werden nur marginale Ausbeuten vorhergesagt.

Tab. 4.31. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Ethanal, normiert auf die Ethanalbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#316) = 1215 K, T_5^* (#351) = 1395 K und T_5^* (#349) = 1549 K (s. Abb. 4.60, 4.61 und 4.53).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#316	#351	#349	#316	#351	#349	#316	#351	#349
B-111	0,60	0,62	0,65	–	–	–	–	–	–
B-112	0,32	0,27	0,23	–	–	–	–	–	–
B-113	0,01	0,02	0,02	–	–	–	0,06	0,11	0,14
B-093	0,03	0,04	0,02	0,32	0,13	0,14	0,00	0,00	0,00
B-114	–	–	–	0,18	0,36	0,40	0,93	0,86	0,80
B-115	–	–	–	0,11	0,12	0,05	–	–	–
B-116	–	–	–	0,13	0,20	0,18	–	–	–
B-095	–	–	–	0,12	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00
B-096	–	–	–	0,09	0,11	0,12	0,00	0,00	0,00
B-015	0,00	–0,39	–0,44	0,00	–0,24	–0,24	–0,02	–0,88	–0,92
B-014	–0,03	–0,24	–0,20	–0,18	–0,65	–0,67	–0,01	–0,04	–0,04
B-016	–0,05	–0,11	–0,13	–	–	–	–	–	–

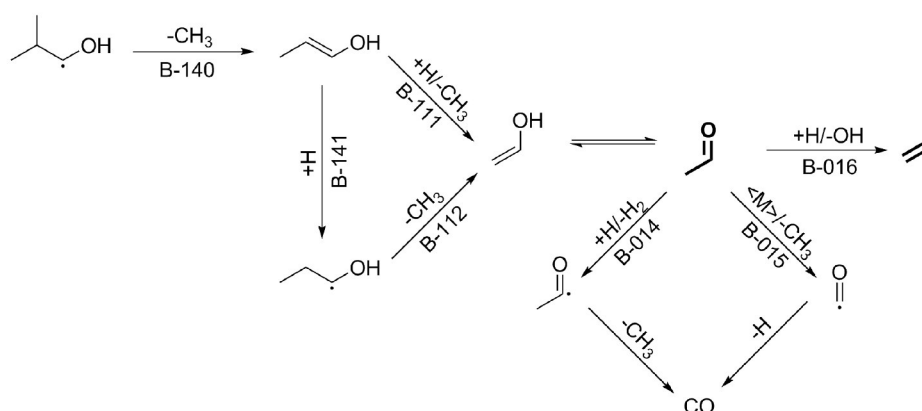


Abb. 4.60. Bildung und Abbau von Ethanal bei der *iso*-Butanolpyrolyse im *Livermore12*.

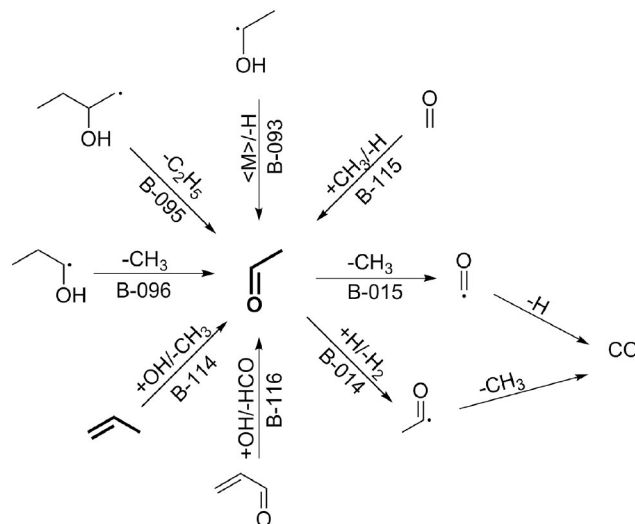


Abb. 4.61. Bildung und Abbau von Ethanal bei der *iso*-Butanolpyrolyse im *Milano14*.

4.5.9. Bildung und Abbau von Allen in der *iso*-Butanolpyrolyse

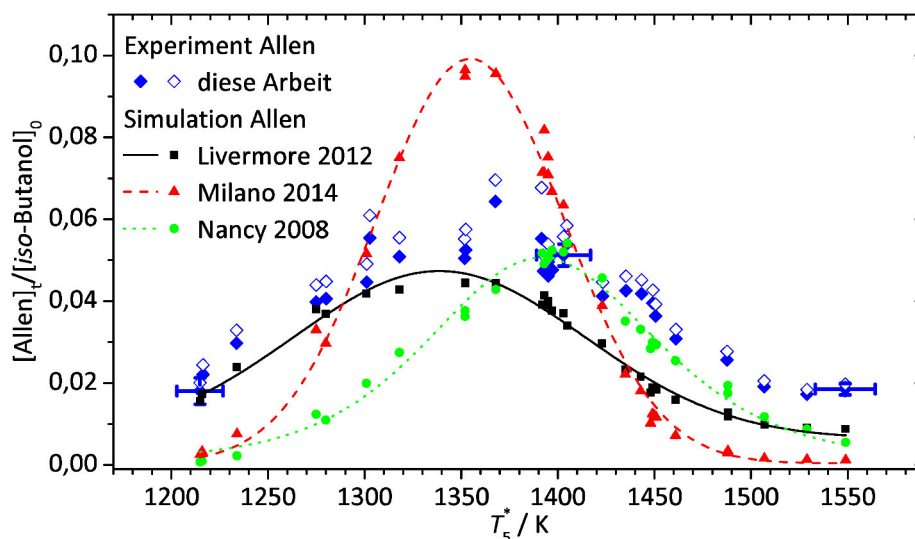


Abb. 4.62. Allen: Produkt der Pyrolyse von *iso*-Butanol.

Die Ausbeute an Allen ist in Abb. 4.62 gezeigt. Die wichtigsten Reaktionspfade sind in den Abb. 4.51 bis 4.53 und die Reaktionsflussanalyse ist in Tab. 4.32 wiedergegeben.

Die Ausbeute an Allen ist beim *iso*-Butanol im Vergleich zu der Pyrolyse von 1-Butanol und 2-Butanol im Maximum um einen Faktor zwei bis drei höher. *Livermore12* gibt die experimentellen Werte (Abb.4.62) gut wieder, unterschätzt die Ausbeute jedoch bei hohen Temperaturen. *Milano14* gibt zwar die Position des Maximums gut wieder, nicht jedoch dessen Höhe. Das Profil von *Nancy08* zeigt bei hohen Temperaturen bessere Übereinstimmung als bei niedrigen.

Die Reaktionsflussanalyse (Tab. 4.32) zeigt den Grund für die höheren Allenkonzentrationen: Neben der Bildung aus Propenyl kann Allen auch aus *iso*-Butenyl gebildet werden (B-042). Die bessere Vorhersage der Allenausbeute von *Nancy08* im Vergleich

zu den anderen Butanolen (Abb. 4.15 und 4.36) ist auch darauf zurückzuführen: Das Fehlen der Bildung aus Propenyl in dem Mechanismus kommt hier weniger zum Tragen, da dessen Rolle bei Pyrolyse von *iso*-Butanol abnimmt.

Tab. 4.32. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung und Abbau von Allen, normiert auf die Allenbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#316) = 1215 K, T_5^* (#351) = 1395 K und T_5^* (#349) = 1549 K.

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#316	#351	#349	#316	#351	#349	#316	#351	#349
B-042	0,77	0,30	0,24	0,84	0,54	0,43	1,00	0,70	0,54
B-039	0,17	0,65	0,70	-0,01	0,21	0,28	0,00	-0,01	-0,02
B-040	0,00	0,00	0,01	0,12	0,22	0,26	-	-	-
B-038	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,02	0,30	0,46
B-043	-0,05	-0,39	-0,43	-0,01	-0,14	-0,13	-0,04	-0,63	-0,73
B-044	-0,31	-0,37	-0,41	-	-	-	-	-	-
B-045	0,00	-0,01	-0,01	-0,06	-0,44	-0,58	0,00	-0,05	-0,11
B-046	0,00	0,00	-0,02	0,01	-0,05	-0,13	0,00	-0,04	-0,10

4.5.10. Bildung und Abbau von Propin in der *iso*-Butanolpyrolyse

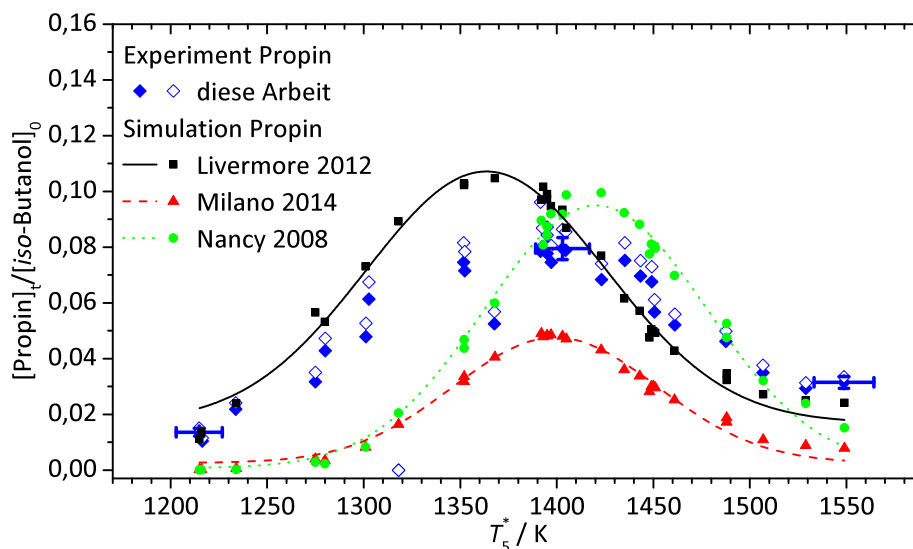


Abb. 4.63. Propin: Produkt der Pyrolyse von *iso*-Butanol.

Die Ausbeute an Propin ist in Abb. 4.63 gezeigt. Die wichtigsten Reaktionspfade sind in den Abb. 4.51 bis 4.53 und die Reaktionsflussanalyse ist in Tab. 4.33 wiedergegeben.

Die Bildung von Propin (Abb. 4.63) wird von *Livermore12* am besten wiedergegeben, obwohl das Maximum hier zu tieferen Temperaturen hin verschoben ist. Die Position des Maximums gibt *Milano14* am besten wieder. Hier wird jedoch über den gesamten Temperaturbereich zu wenig Propin vorhergesagt. Das Maximum von *Nancy08* ist wie schon beim Allen leicht zu hohen Temperaturen verschoben.

Propin ist durch eine Gleichgewichtsreaktion eng mit seinem Isomer Allen verknüpft, aus dem es hauptsächlich gebildet wird. Bei hohen Temperaturen liegt dieses Gleichgewicht auf Seiten des Propins. Im *Livermore12* und *Nancy08* weist Propin hier die ca. zweieinhalbfache Konzentration von Allen auf, im *Milano14* sogar die sechseinhalbfache. Gleiche Mengen an Propin und Allen werden im *Livermore12* schon bei einer Temperatur (T_5^*) von 1225 K und beim *Nancy08* erst bei 1325 K gefunden, während im *Milano14* das Propin erst oberhalb von 1425 K überwiegt.

Außer aus Allen kann Propin auch aus 1-Propen-1-yl (B-118 im *Milano14*) bzw. aus 1-Propen-2-yl (B-117 im *Livermore12* und *Milano14*) gebildet werden. Interessant ist auch die Verknüpfung mit Allenyl (Propinyl). Während die Reaktionen B-119 und B-120 im *Milano14* insgesamt zur Bildung von Propin beitragen, sind diese Reaktionen im *Nancy08* die Hauptabbaureaktionen von Propin. Im *Livermore12* wiederum spielt Allenyl nur eine untergeordnete Rolle. Hier wird, wie auch im *Milano14*, Propin hauptsächlich zum Ethin (B-027) abgebaut.

Tab. 4.33. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von Allen, normiert auf die Allenbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#316) = 1215 K, T_5^* (#351) = 1395 K und T_5^* (#349) = 1549 K (s. Abb. 4.51 bis 4.53).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#316	#351	#349	#316	#351	#349	#316	#351	#349
B-117	0,28	0,14	0,14	0,24	0,07	-0,05	0,00	0,00	0,00
B-044	0,58	0,38	0,39	-	-	-	-	-	-
B-043	0,09	0,40	0,41	0,10	0,62	0,62	0,93	1,00	1,00
B-118	0,00	0,00	0,00	0,40	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,00
B-119	0,01	0,00	-0,06	0,17	0,23	0,28	0,00	-0,18	-0,48
B-027	-0,13	-0,59	-0,79	0,00	-0,29	-0,55	0,03	-0,11	-0,25
B-120	0,00	-0,01	-0,02	-0,01	-0,11	-0,26	0,00	-0,09	-0,19

4.5.11. Bildung und Abbau von 1-Buten in der iso-Butanolpyrolyse

1-Buten spielt bei der Pyrolyse von *iso*-Butanol im Gegensatz zu den anderen Butanolisomeren auf Grund der Verzweigung des Ausgangsmoleküls kaum eine Rolle. Gebildet wird es, wie in Tab. 4.34 und den Abb. 4.65, 4.66 und 4.53 gezeigt, fast ausschließlich aus Propenyl durch Methyladdition (B-048). Abgebaut wird es zu verschiedenen Butyl- und Butenylradikalen. Diese Butenylradikale regieren weiter zum 1,3-Butadien, dies ist im *Milano14* durch Reaktion B-123 auch in einem Schritt direkt aus 1-Buten möglich. Die beste Vorhersage der Ausbeute erhält man durch Simulationen mit *Livermore12* (Abb. 4.64). Das Maximum von *Nancy08* ist stark zu hohen Temperaturen verschoben.

Wie bei der Pyrolyse von 1-Butanol und 2-Butanol führt auch hier die im Abs. 4.3.10 besprochene Modifikation im *Nancy08* der Dissoziationsreaktion (B-048) von 1-Buten in Allyl und Methyl zu einer Verbesserung der Vorhersage der Simulation bei hohen Temperaturen (Abb. 4.67).

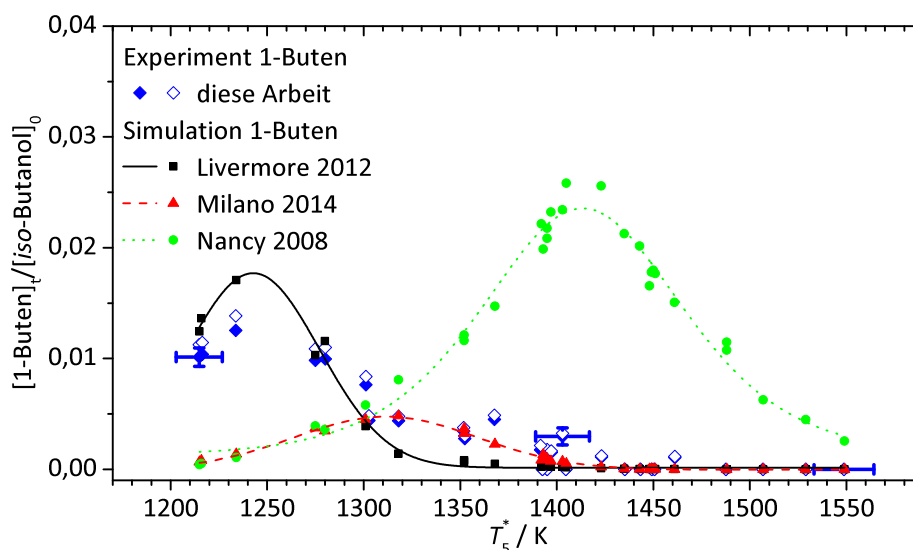


Abb. 4.64. 1-Buten: Produkt der Pyrolyse von *iso*-Butanol.

Tab. 4.34. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von 1-Buten, normiert auf die 1-Butenbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#316) = 1215 K, T_5^* (#351) = 1395 K und T_5^* (#349) = 1549 K (s. Abb. 4.65, 4.66 und 4.53).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#316	#351	#349	#316	#351	#349	#316	#351	#349
B-048	0,99	0,91	0,81	0,57	0,90	0,89	1,00	1,00	1,00
B-047	0,01	0,09	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B-121	–	–	–	0,33	0,05	0,07	–	–	–
B-050	–0,04	–0,15	–0,14	–0,02	–0,07	–0,07	0,00	–0,13	–0,22
B-049	–0,10	–0,28	–0,11	0,01	0,02	0,03	0,00	–0,07	–0,12
B-122	0,00	–0,04	–0,11	0,04	–0,04	–0,04	–	–	–
B-051	–0,04	–0,20	–0,23	–0,03	–0,17	–0,19	–0,01	–0,25	–0,54
B-076	–0,03	–0,22	–0,29	–0,01	–0,04	–0,05	–	–	–
B-123	–	–	–	–0,01	–0,47	–0,54	–	–	–

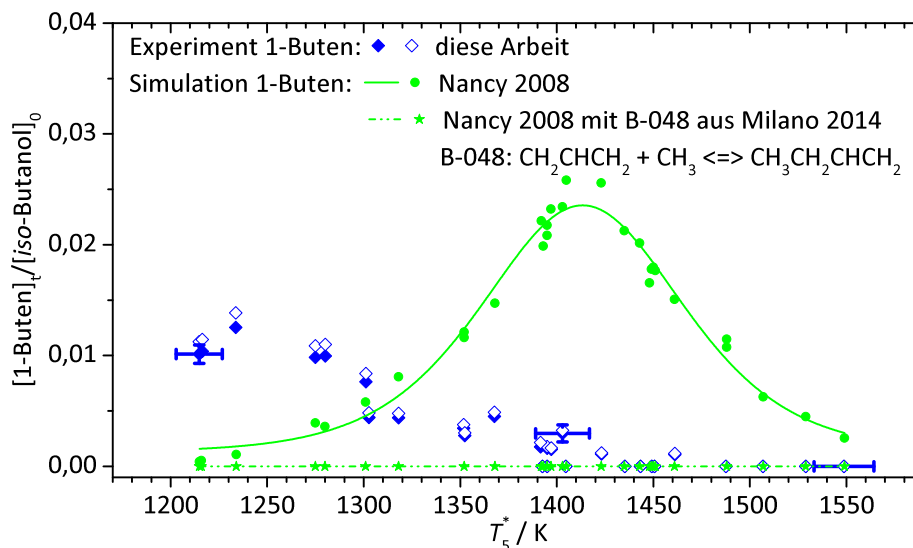


Abb. 4.67. 1-Buten: Produkt der Pyrolyse von *iso*-Butanol. Simulation mit *Nancy08* und modifiziertem *Nancy08*.

4.5.12. Bildung und Abbau von 1,3-Butadien in der Pyrolyse von *iso*-Butanol

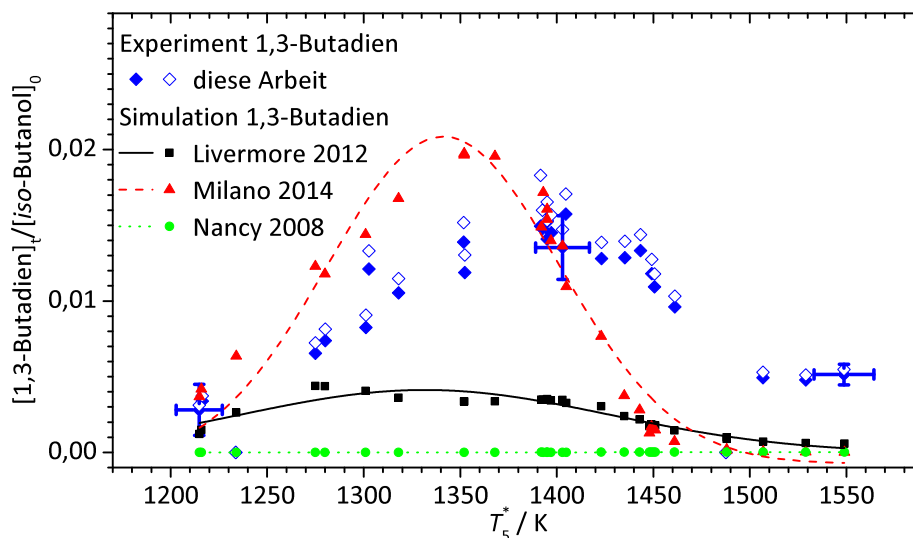


Abb. 4.68. 1,3-Butadien: Produkt der Pyrolyse von *iso*-Butanol.

Das Nebenprodukt 1,3-Butadien (Abb. 4.68) wird von *Milano14* am besten beschrieben. *Livermore12* unterschätzt die Bildung von 1,3-Butadien. Die durch *Nancy08* gewonnenen Werte sind so klein, dass die Reaktionsflussanalyse (Tab. 4.35) wegen numerischer Probleme keine zuverlässigen Ergebnisse liefert. Zusätzlich zu dem Pfad aus Butenylnradikalen wird 1,3-Butadien im *Livermore12* (Abb. 4.65) aus dessen Isomeren, 2-Butin und 1,2-Butadien, gebildet. Im *Milano14* ist auch die Reaktion von Propenyl und Allenyl unter Abspaltung von Ethin (B-091, Abb. 4.52) eine Quelle. Beim Abbau zerfällt 1,3-Butadien je nach Mechanismus in unterschiedliche ungesättigte, teils

radikalische C₂-Spezies. Eine Ausnahme davon ist die Reaktion B-132 (Abb. 4.66) im *Milano14*, die den 1,3-Buteninvorläufer Butadienyl bildet.

Tab. 4.35. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von 1,3-Butadien, normiert auf die 1,3-Butadienbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#316) = 1215 K, T_5^* (#351) = 1395 K und T_5^* (#349) = 1549 K (s. Abb. 4.65, 4.52 und 4.66).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#316	#351	#349	#316	#351	#349	#316	#351	#349
B-124	0,58	0,28	0,10	0,97	0,42	0,46	–	–	–
B-125	0,38	0,16	0,03	0,00	–0,06	–0,08	–	–	–
B-126	0,00	0,37	0,63	–	–	–	–	–	–
B-127	0,00	0,13	0,19	–	–	–	–	–	–
B-091	–	–	–	0,00	0,45	0,42	–	–	–
B-128	–0,07	–0,35	–0,32	–	–	–	–	–	–
B-129	0,00	–0,12	–0,42	–	–	–	–	–	–
B-090	–	–	–	–0,01	–0,40	–0,62	–	–	–
B-130	–0,01	–0,04	–0,06	–	–	–	–	–	–
B-131	–0,01	–0,06	–0,08	–	–	–	–	–	–
B-132	–	–	–	–0,01	–0,14	–0,22	–	–	–

4.5.13. Bildung und Abbau von 1,3-Butenin in der Pyrolyse von iso-Butanol

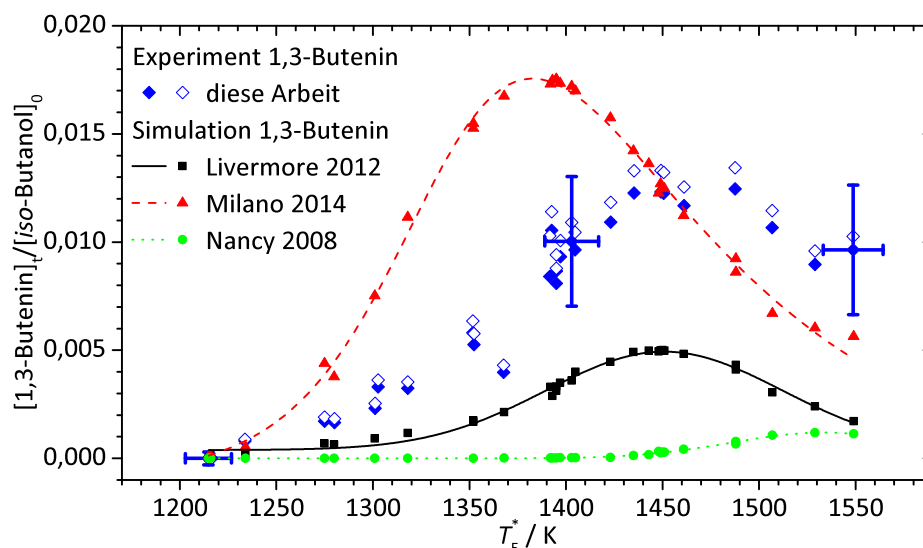


Abb. 4.69. 1,3-Butenin: Produkt der Pyrolyse von *iso*-Butanol.

Die Ausbeute an 1,3-Butenin ist in Abb. 4.69 gezeigt. Die wichtigsten Reaktionspfade sind in den Abb. 4.19, 4.66 und 4.21 die Reaktionsflussanalyse ist in Tab. 4.36

wiedergegeben. Die Position des Maximums wird von *Livermore12* am besten wiedergegeben. Die Ausbeuten von 1,3-Butenin sind bei den geringen Konzentrationen mit großen Unsicherheiten behaftet.

Tab. 4.36. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Bildung (\mathcal{A}_{ni}) und Abbau (\mathcal{B}_{ni}) von 1,3-Butenin, normiert auf die 1,3-Buteninbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#316) = 1215 K, T_5^* (#351) = 1395 K und T_5^* (#349) = 1549 K (s. Abb. 4.19, 4.66 und 4.21).

	<i>Livermore12</i>			<i>Milano14</i>			<i>Nancy08</i>		
	#316	#351	#349	#316	#351	#349	#316	#351	#349
B-052	0,27	0,15	0,06	–	–	–	0,03	0,00	0,00
B-053	0,62	0,54	0,31	–	–	–	0,38	0,28	0,04
B-054	–	–	–	0,15	0,13	0,09	–	–	–
B-056	0,09	0,21	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,39
B-057	–	–	–	0,01	0,09	0,67	0,57	0,38	0,46
B-133	–	–	–	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,01
B-134	–	–	–	0,82	0,66	0,12	–	–	–
B-063	0,00	–0,03	–0,11	0,01	–0,06	–0,06	0,01	0,01	0,00
B-061	0,00	–0,03	–0,13	–	–	–	0,00	0,00	–0,02
B-060	0,00	–0,05	–0,16	–	–	–	0,00	–0,21	–0,62
B-062	–	–	–	0,00	–0,09	–0,13	–	–	–
B-058	0,00	–0,04	–0,46	–	–	–	–	–	–
B-059	–	–	–	0,00	–0,09	–0,53	–	–	–
B-064	–	–	–	0,00	–0,03	–0,13	–	–	–

4.6. Bewertung der Reaktionsmechanismen

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die einzelnen Ergebnisse besprochen wurden, sollen nun Schlussfolgerungen dargestellt werden, die sich aus dem Vergleich der experimentell gewonnenen Produktverteilungen mit den Simulationen ziehen lassen.

Die Simulationen mit *Livermore12* geben die Ausbeuten in den meisten Fällen sehr gut oder zufriedenstellend wieder, lediglich bei der Vorhersage von Methan und dem Nebenprodukt 1,3-Butadien ist die Vorhersage des *Milano14* besser.

Milano14 zeigt ein gemischtes Bild: Während die Profile einiger Spezies gute Übereinstimmung mit dem Experiment aufweisen, werden andere Spezies schlecht wiedergegeben. So sind die Zerfallsgeschwindigkeiten der Butanolisomere bei niedrigen Temperaturen zu gering; ihre Konzentrationen werden überschätzt. Dies führt naturgemäß bei tiefen Temperaturen zu Abweichungen bei den Vorhersagen der Produktkonzentrationen. Davon abgesehen wird Methan von *Milano14* am besten wiedergegeben und auch die Vorhersagen für Ethan, Ethen und Ethin sind gut. *n*-Buten, Propen und Allen weisen jedoch ein zu hohen Temperaturen verschobenes Maximum auf, das auch meist die maximale Ausbeute überschätzt. Besonders deutlich sind diese Abweichungen in der Pyrolyse von 2-Butanol. Die Hauptursache für die Abweichungen der Simulations-

ergebnisse von den experimentellen Ausbeuten liegt in der Überschätzung der Wasserabspaltung aus den Butanolen bzw. der Unterschätzung der anderen Abbaukanäle.

Nancy08 zeigt beim 1-Butanol dieselbe Tendenz wie *Milano14*: die Verschiebung der Maxima zu hohen Temperaturen für bestimmte Spezies. Auch beim *iso*-Butanol zeigt *Nancy08* diese Verschiebungen der Maxima. Bei den Simulationen zum 2-Butanol ist die Vorhersagekraft sehr viel schlechter als bei 1-Butanol und *iso*-Butanol: Die Konzentrationsprofile weisen oft keinerlei Ähnlichkeiten mit den gemessenen Profilen auf. So wird hier schon bei niedrigen Temperaturen 2-Butanol komplett zersetzt, hauptsächlich durch Wassereliminierung. Der einzige bedeutsame Konkurrenzpfad führt zu Butanon, auf das in den Experimenten kein Hinweis gefunden wurde. *Nancy08*, als ältester und kleinster Mechanismus mit der geringsten Zahl an Validierungsexperimenten, schneidet damit beim Vergleich der Reaktionsmechanismen am schlechtesten ab.

5. Untersuchung der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran

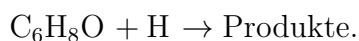
In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran mit unterschiedlichen Methoden in zwei Stoßrohren vorgestellt, die im Rahmen des SFB 606 (Instationäre Verbrennung: Transportphänomene, Chemische Reaktion, Technische Systeme) [48, 49] durchgeführt wurden. Die Stoßrohre wurden bereits in den Abschnitten 2.1 und 2.2 beschrieben. Die Ergebnisse aus den Experimenten werden den Simulationsergebnissen gegenübergestellt. Die verwendeten Mechanismen werden in Abs. 5.1 vorgestellt. Im *Single-Pulse*-Stoßrohr wurde die Produktverteilung der Pyrolyse untersucht (s. Abs. 5.2). Im MRAS-Stoßrohr wurde die Bildung von Kohlenstoffmonoxid bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran zeitaufgelöst gemessen (s. Abs. 5.3).

5.1. Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran

Die Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran (C_6H_8O , 2,5-DMF) wurde Mitte der 1980er Jahre von Grella *et al.* [59] bei sehr niedrigen Drücken untersucht. Der unimolekulare Zerfall verläuft demnach über eine Ringöffnung durch Bindungsbruch der C-O-Bindung zur Bildung von stabilisierten Biradikalen. Nach internem H-Shift werden schließlich Wasser und eine C_6H_6 -Spezies gebildet. Konkurrierend dazu wird eine Umlagerung zu 2,4-Dimethylfuran mit anschließender Ringöffnung und Bildung von Kohlenstoffmonoxid und einer C_5H_6 -Spezies vorgeschlagen. Hinweise auf die Bildung von Formaldehyd wurden nicht gefunden. Lifshitz *et al.* [25] berichten von *Single-Pulse*-Stoßrohr-Experimenten, bei denen eine Vielzahl von Produkten gefunden wurde. Diese Arbeit enthält auch einen Reaktionsmechanismus mit 50 Spezies und 181 Reaktionen, der jedoch kaum Verwendung findet, da es sich bei vielen dieser Reaktionen um nicht-elementare Schritte handelt. Djokic *et al.* [60] untersuchten 2,5-Dimethylfuran in einem Strömungsreaktor; sie konnten neben der obengenannten Zersetzung auch die Bildung von Rußvorläufern feststellen. Friese *et al.* [34, 61] untersuchten die Reaktionen



und



Die Arbeiten von Somers *et al.* [7] und Sirjean *et al.* [8] werden in den nächsten beiden Abschnitten besprochen.

5.1.1. Chemisch-kinetisches Verbrennungsmodell Galway13

Ein umfassender Reaktionsmechanismus der Pyrolyse und Verbrennung von 2,5-Dimethylfuran wurde von Somers *et al.* [7] veröffentlicht. Der Mechanismus, der 545 Spezies und 2768 Reaktionen enthält, wird im folgenden als *Galway13* bezeichnet. Der Mechanismus wurde durch Vergleich mit experimentellen Daten validiert. Die verwendeten Daten waren Zündverzugszeiten, gemessen in Hoch- und Niederdruck-Stoßrohren, laminare Flammgeschwindigkeiten, gemessen in einem Flachflammenbrenner, Speziesprofile aus Messungen im *Jet Stirred Reactor* sowie Produktverteilungsspektren aus *Single-Pulse*-Stoßrohrexperimenten. Im Jahr 2014 wurde eine aktualisierte Version von *Galway13* veröffentlicht. Für diese Version wurden neue quantenchemische Rechnungen zur Pyrolyse von 2-Methylfuran durchgeführt [62]. Der Mechanismus wird im Folgenden als *Galway14* bezeichnet. Da sich die Ergebnisse der Simulationen von *Galway13* und *Galway14* kaum unterscheiden werden die Ergebnisse von *Galway14* nur an den Stellen gezeigt, an denen Unterschiede deutlich werden.

5.1.2. Chemisch-kinetisches Verbrennungsmodell Nancy13

Ein weiterer umfassender Reaktionsmechanismus der Pyrolyse und Verbrennung von 2,5-Dimethylfuran wurde von Sirjean *et al.* [8] veröffentlicht. Er enthält 294 Spezies und 1459 Reaktionen. Der Mechanismus wird im Folgenden als *Nancy13* bezeichnet. *Nancy13* ist dreiteilig aufgebaut: Die Grundlage bildet ein Basismechanismus, der ursprünglich zur Beschreibung der Verbrennung von Toluol entwickelt wurde. Der darauf aufbauende Primärmechanismus beschreibt Reaktionen der Ausgangssubstanz 2,5-Dimethylfuran. Der Sekundärmechanismus schließlich beinhaltet Reaktionen der Spezies, die im Primärmechanismus gebildet werden, aber im Basismechanismus nicht vorkommen. Die im Primärmechanismus beschriebenen Reaktionen von 2,5-Dimethylfuran beinhalten C-C-Bindungsbrüche, C-H-Bindungsbrüche in den Methylgruppen, Ringöffnungsreaktionen und die Bildung von Carbenen durch intramolekularen H-Atom- oder Methyltransfer. Der Mechanismus, der auf quantenmechanischen Berechnungen beruht, wurde durch Vergleiche mit Zündverzugszeiten und den temperaturkorrigierten *Single-Pulse*-Messungen von Lifshitz *et al.* [25] validiert. Der größte Teil der Reaktionsparameter ist für einen Druck von 1 bar angepasst, teilweise sind jedoch auch Werte für einen Druck von 10 bar angegeben. Da die Experimente dieser Arbeit bei ca. 8 bar durchgeführt wurden, wurde, wo immer möglich, die logarithmische Interpolation (Gleichung 3.17, S. 41) angewendet.

5.2. Untersuchung der Produktverteilung der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran

Zur Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran wurden Experimente im *Single-Pulse*-Stoßrohr (s. Abs. 2.1) und im MRAS-Stoßrohr (s. Abs. 2.2) durchgeführt. Für die Experimente im *Single-Pulse*-Stoßrohr wurde die eingesetzte Gasmischung aus 2,5-Dimethylfuran und Argon mit Xenon als internem Standard versetzt. Die mittels der schnellen Probenahme (Abs. 2.1.2) gewonnenen Gasproben wurden ohne weitere Aufbereitung im GCMS-QP2010 Plus (Abs. 2.1.5) mit den Säulen Gaspro (Kohlenwasserstoffe) und Shincarbon

(Permanentgase) untersucht.

Die Reaktionsbedingungen der einzelnen Experimente sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Die dort aufgelisteten korrigierten Temperaturen $T_5^\#$ und T_5^* wurden in Abs. 3.3.3 eingeführt. Neben dem eingesetzten 2,5-Dimethylfuran konnten im Produktgas die in

Tab. 5.1. Reaktionsbedingungen der Pyrolyseexperimente mit dem eingesetzten Molenbruch X_0 an 2,5-Dimethylfuran in Argon mit Xenon als internem Standard. Die Starttemperatur T_1 betrug für alle Experimente 393 K. (Die geklammerten Werte mussten wegen Datenverlusts abgeschätzt werden.)

#	p_1 /bar	$X_0(2,5\text{-DMF})$ /ppm	$X_0(\text{Xe})$ /ppm	p_5 /bar	T_5 /K	$T_5^\#$ /K	T_5^* /K
453	0,63	515	1 507	7,57	1 192	1 184	1 173
399	0,63	465	2 027	7,64	1 203	1 195	1 183
400	0,63	465	2 027	7,83	1 215	1 206	1 194
448	0,63	515	1 507	7,82	1 216	1 207	1 195
402	0,60	465	2 027	7,88	1 254	1 243	1 228
406	0,59	503	2 016	7,80	1 257	1 246	1 231
401	0,63	465	2 027	8,32	1 258	1 247	1 232
416	(0,60)	503	2 016	–	1 268	1 256	1 240
417	(0,58)	503	2 016	–	1 300	1 287	1 269
452	0,58	515	1 507	8,26	1 314	1 299	1 280
415	(0,56)	503	2 016	–	1 337	1 321	1 299
418	(0,56)	503	2 016	–	1 341	1 325	1 303
408	0,57	503	2 016	8,55	1 346	1 329	1 307
410	0,55	503	2 016	8,24	1 346	1 329	1 307
411	0,54	503	2 016	8,18	1 361	1 343	1 319
414	(0,54)	503	2 016	–	1 366	1 347	1 323
451	0,52	515	1 507	8,38	1 401	1 379	1 351
403	0,53	465	2 027	8,52	1 409	1 387	1 358
450	0,52	515	1 507	8,52	1 410	1 388	1 359
398	0,48	465	2 027	7,95	1 428	1 404	1 372
413	0,52	503	2 016	8,56	1 429	1 405	1 373
412	0,51	503	2 016	8,85	1 459	1 431	1 396
454	0,46	515	1 507	8,13	1 479	1 450	1 411
404	0,46	465	2 027	8,37	1 501	1 468	1 426
449	0,46	515	1 507	8,53	1 518	1 483	1 438

Tab. 5.2 aufgeführten Spezies nachgewiesen und quantifiziert werden.

Tab. 5.2. Übersicht über die bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran gefundenen Produkte. Geklammerte Spezies wurden nur in nicht quantifizierbaren Spuren gefunden.

2,5-Dimethylfuran
Allen
Benzol
1,3-Butadien
1,3-Butadiin
1-Buten
((<i>E</i>)-2-Buten)
((<i>Z</i>)-2-Buten)
1,3-Butenin
2-Butin
Kohlenstoffmonoxid
1,3-Cyclopentadien
Ethan
Ethen
Ethin
2-Methylfuran
(1-Pentin)
Propen
Propin
Toluol

5.3. Kohlenstoffmonoxidbildung bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran

Im MRAS-Stoßrohr wurden in zwei Messkampagnen insgesamt 65 Stoßwellenexperimente¹ zur Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran durchgeführt. Die Startbedingungen waren Stoffmengenanteile von 82 ppm bis 334 ppm 2,5-Dimethylfuran in Argon bei Einfülldrücken p_1 zwischen 70 mbar und 190 mbar und Temperaturen T_1 um 294 K. Hinter der reflektierten Stoßwelle ergaben sich Drücke p_5 zwischen 2,0 bar und 2,5 bar und Temperaturen T_5 zwischen 930 K und 1550 K. Die Kalibrierung der Absorption von Kohlenstoffmonoxid wurde durch zahlreiche Experimente bei unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen durchgeführt (s. Abs. 2.2.5). Die Experimente mit 2,5-Dimethylfuran unterhalb von 1100 K wurden zur Messung des nicht-resonanten Absorptionsquerschnitts von 2,5-Dimethylfuran bei 151,0 nm verwendet (s. Abs. 2.2.4), da hier 2,5-Dimethylfuran nicht pyrolysiert. Aus den Experimenten bei höheren Temperaturen erhält man Absorptionsprofile, die sich hauptsächlich aus der Absorption von 2,5-Dimethylfuran, Kohlenstoffmonoxid und zu geringen Anteilen auch Ethin zusammensetzen. Es ist somit nicht möglich, aus den Absorptionsprofilen direkt auf die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid zu schließen, ohne die Konzentration an 2,5-Dimethylfuran und Ethin zu kennen. Bei der Auswertung der Profile wurde darum

¹30 Experimente 2012 von M. Kabir und N. Ackermann und 35 Experimente 2014 von D. F. Schuler und N. Ackermann

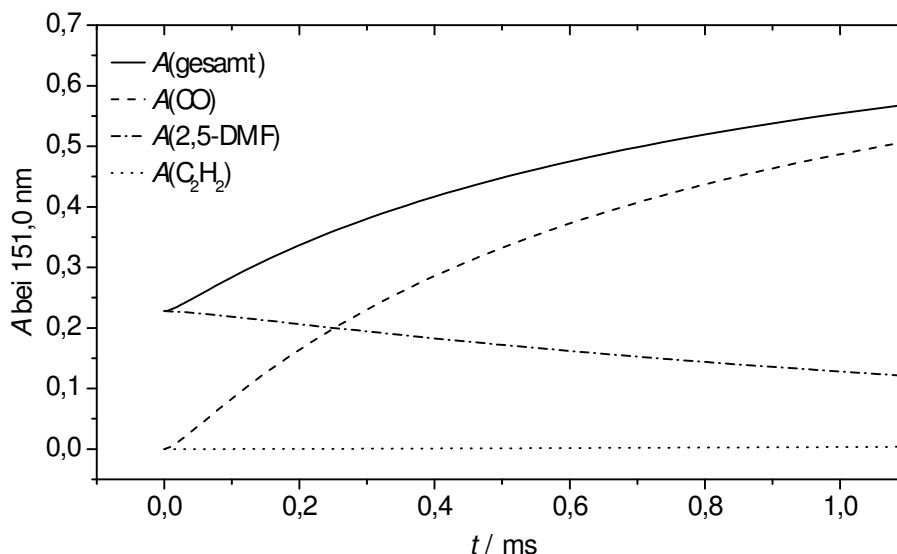


Abb. 5.1. Simuliertes Absorptionsprofil als Ergebnis der Absorptionen von 2,5-Dimethylfuran, Kohlenstoffmonoxid und Ethin.

der umgekehrte Weg beschritten. Die Experimente wurden mit den Mechanismen *Galway13* und *Nancy13* simuliert und aus den erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profilen Absorptionsprofile errechnet. Dabei wurden die Kalibrierungen aus Abs. 2.2.5 und 2.2.6 verwendet. Die Gesamtabsorption errechnet sich aus den Absorptionen der Komponenten nach

$$A(\text{gesamt}) = 1 - [1 - A(2,5\text{-DMF})] \cdot [1 - A(\text{CO})] \cdot [1 - A(\text{C}_2\text{H}_2)]. \quad (5.1)$$

Die Gesamtabsorption (s. Abb. 5.1) kann dann mit den experimentell bestimmten Absorptionsprofilen verglichen werden.

Besonders geeignet für eine Analyse stellten sich die Experimente im Temperaturbereich zwischen 1280 K und 1330 K und bei niedrigen Stoffmengenanteilen an 2,5-Dimethylfuran unterhalb von 120 ppm heraus. In diesem Temperaturbereich spielt die Absorption von Ethin nur eine geringe Rolle (vgl. Abb. 5.1). Die Absorptionsprofile bei niedrigen Temperaturen weisen nur flache Gradienten auf, da der Zerfall von 2,5-Dimethylfuran bzw. die Bildung von Kohlenstoffmonoxid zu langsam stattfindet (s. Abb. 5.2). Die Absorptionsprofile bei höheren Temperaturen dagegen zeigen einen zu steilen Anstieg, um eine Aussage über die Dynamik des Zerfalls treffen zu können. Zu hohe Konzentrationen von 2,5-Dimethylfuran führen zu einer Sättigung des Absorptionssignals.

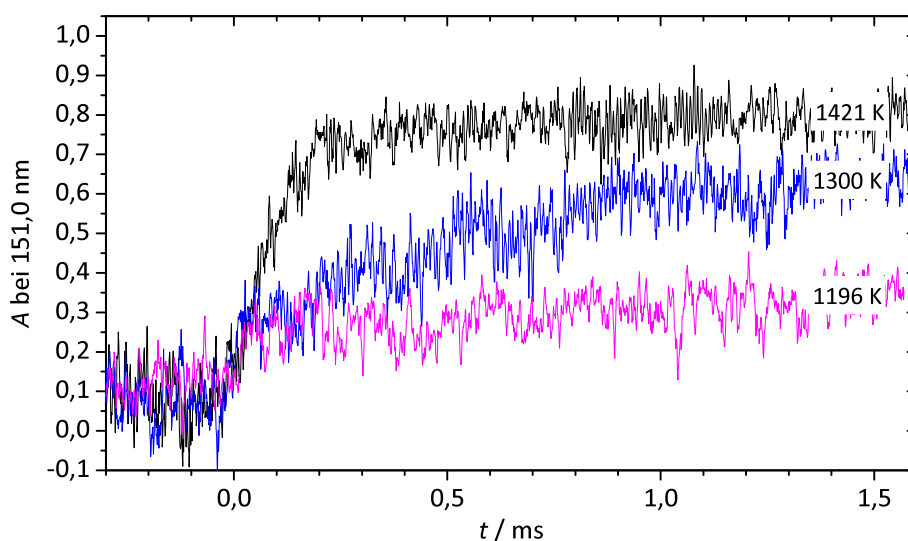


Abb. 5.2. Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran: Absorption bei 151,0 nm bei drei verschiedenen Temperaturen (T_5), $X_0(2,5\text{-DMF}) \approx 80$ ppm.

5.4. Ergebnisse und Diskussion der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Experimente in den beiden beschriebenen Stoßrohren (siehe Kapitel 2) und den Simulationen (s. Abs. 3.4) mit den vorgestellten Mechanismen *Nancy13* und *Galway13* dargestellt und diskutiert. Die Abbildungen und Tabellen wurden bereits in der Einleitung des Abs. 4.3 erklärt. Die in dieser Arbeit explizit genannten Reaktionen der beiden Mechanismen werden mit den Bezeichnungen F-01 bis F-98 durchnummeriert (F für Furan). In den Reaktionsschemata werden diesen Bezeichnungen Reaktionen zugeordnet; zusätzlich sind die fortlaufenden Reaktionsnummern in den Mechanismen und die Reaktionen (in den Notationen der Mechanismusautoren) in den Tab. A.4 und A.5 im Anhang A gezeigt.

5.4.1. Einleitungsschritte der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran

Der Abbaumechanismus von 2,5-Dimethylfuran wurde 2011 von Simmie und Metcalfe in einer *ab-initio* Studie [63] ausführlich untersucht. Der folgende Absatz beruht, falls keine andere Quelle genannt ist, auf den Ergebnissen dieser Studie. Die wichtigsten in den beiden Mechanismen *Nancy13* und *Galway13* vorkommenden Pyrolysereaktionen von 2,5-Dimethylfuran sind in Abb. 5.3 gezeigt. Im Molekül 2,5-Dimethylfuran sind die H-Atome auf zwei unterschiedliche Arten gebunden. Die Ring-C-H-Bindungen weisen eine sehr hohe Bindungsenergie von $503 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ auf, während die $\text{CH}_2\text{-H}$ -Bindungsenergien in den Methylgruppen dagegen niedrigere Werte von $358 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ aufweisen [64]. Da auch die Ring- CH_3 -Bindung sehr stark ist ($480 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [64]), ist der Bindungsbruch der $\text{CH}_2\text{-H}$ -Bindung unter Bildung eines H-Atoms und eines Furfurylradikals (5-Methyl-2-furanyl-methylradikal) der wahrscheinlichste thermisch induzierte Bindungsbruch (Abb. 5.3, F-06). Die Bildung von Carbenen bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran wurde schon 1998 von Lifshitz betrachtet [25]. Auch Simmie und Metcalfe untersuchen

diesen Pfad. Durch 3,2-H-Schift wird ein β -Carben und durch 2,3-CH₃-Schift ein α -Carben gebildet (F-08). Das β -Carben zerfällt sofort zu Hexa-3,4-dien-2-on (F-01).

Die wichtigsten bimolekularen Abbaureaktionen von 2,5-Dimethylfuran sind die H-Atom-Abstraktion von Methyl-H-Atomen durch Radikale und die H-Atom-Addition. Die H-Abstraktion führt zu einem Furfurylradikal (F-02, F-05). Die Addition von H-Atomen an der C2-Position gefolgt von einer Abspaltung der Methylgruppe führt zum 2-Methylfuran (F-03).

Sowohl *Nancy13* als auch *Galway13* beinhalten die genannten Abbaupfade. Darüber hinaus werden in den Mechanismen weitere Pfade formuliert, darunter die Addition eines H-Atoms an 2,5-Dimethylfuran mit anschließendem Zerfall in ein 1,3-Butadienmolekül und ein Acetylradikal (F-04). Auch der Bruch der C-O-Bindung zum Diradikal ist in beiden Mechanismen formuliert (F-07). Im *Galway13* sind darüber hinaus noch weitere Reaktionen implementiert, darunter die Addition eines H-Radikals bzw. eines Methylradikals an der C₃-Position (nicht im Schaubild).

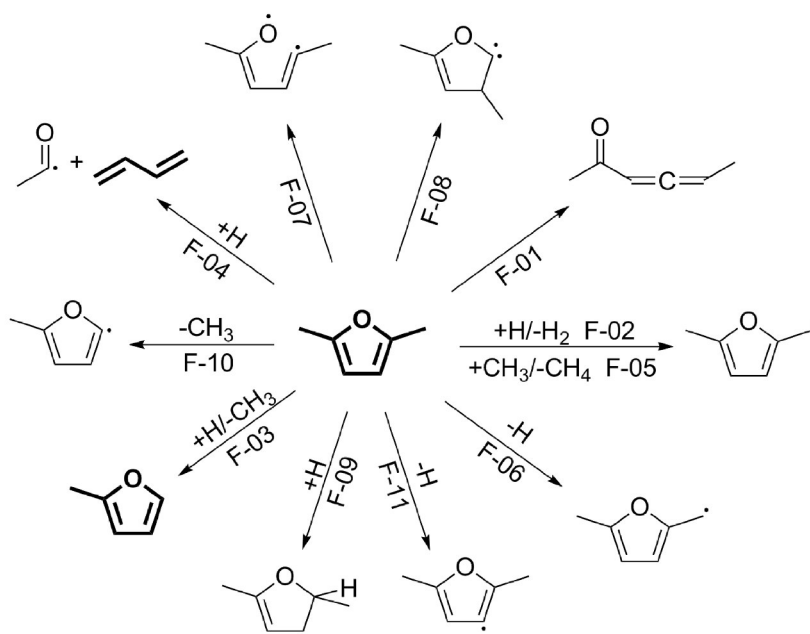


Abb. 5.3. Zerfallsreaktionen des 2,5-Dimethylfurans.

In Abb. 5.4 sind die experimentellen Daten aus den Stoßrohrexperimenten den Simulationen der Experimente mit den Mechanismen *Galway13* und *Nancy13* gegenübergestellt. Die Ergebnisse beider Mechanismen liegen dicht beisammen und geben die experimentell bestimmten Ausbeuten (Abb. 5.4) dabei sehr gut wieder.

Die Reaktionsflussanalyse in Tab. 5.3 spiegelt die theoretischen Untersuchungen aus [63] wider. Unter den Reaktionsbedingungen der Experimente dieser Arbeit sind die Hauptabbaupfade die H-Abstraktion an der Methylgruppe (F-02/F-05) und die Bildung des β -Carbens, gefolgt von der sofortigen Ringöffnung zum Hexa-3,4-dien-2-on (F-01). Die Bildung des α -Carbens (F-08) ist dagegen nicht konkurrenzfähig. Dagegen sind die Substitution einer Methylgruppe durch ein H-Atom (F-03) sowie der Zerfall in 1,3-Butadien und Acetyl wichtige Reaktionen. Pfade, die den Bruch der Ring-C-H-Bindungen beinhalten (F-09, F-11), spielen wegen der hohen Bindungsenergie keine Rolle.

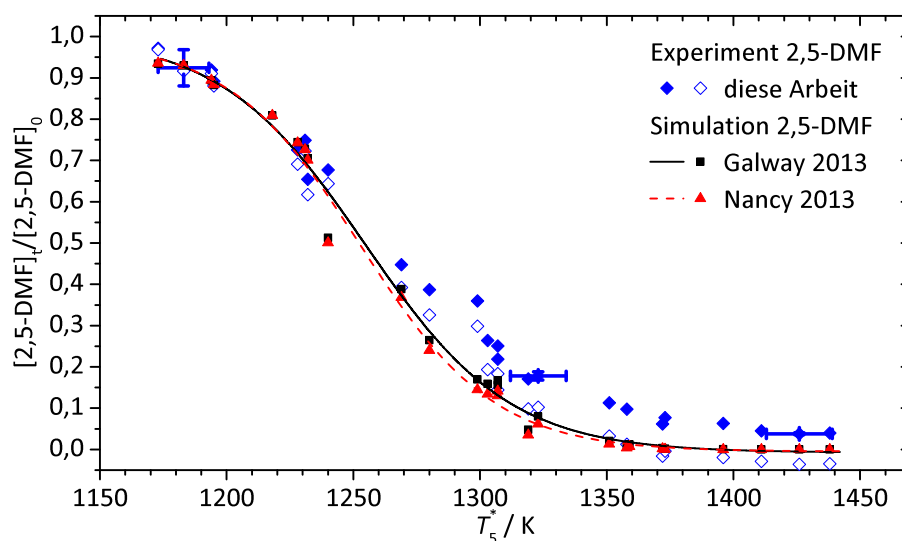


Abb. 5.4. Pyrolytischer Abbau von 2,5-Dimethylfuran.

 Tab. 5.3. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zum 2,5-Dimethylfuranabbau, normiert auf den 2,5-Dimethylfuranabbau, für drei Experimente mit T_5^* (#399) = 1183 K, T_5^* (#411) = 1319 K und T_5^* (#404) = 1426 K (s. Abb. 5.3).

	<i>Nancy13</i>			<i>Galway13</i>		
	#399	#411	#404	#399	#411	#404
F-01	-0,14	-0,22	-0,23	-0,15	-0,25	-0,27
F-02	-0,36	-0,34	-0,35	-0,21	-0,21	-0,22
F-03	-0,20	-0,18	-0,17	-0,22	-0,20	-0,19
F-04	-0,10	-0,11	-0,11	-0,12	-0,13	-0,12
F-05	-0,16	-0,07	-0,04	-0,24	-0,12	-0,08
F-06	-0,02	-0,05	-0,08	-0,02	-0,06	-0,09
F-07	0,00	-0,01	-0,01	0,00	-0,01	-0,02
F-08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F-09	–	–	–	0,00	0,00	0,00
F-10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F-11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Zusammenfassend lässt sich sagen: Die beiden Mechanismen *Nancy13* und *Galway13* liegen mit ihrer Vorhersage der einleitenden Schritte des 2,5-Dimethylfuranabbaus dicht beieinander. Die Übereinstimmung mit gemessenen Ausbeuten ist sehr gut (Abb. 5.4).

5.4.2. Kohlenstoffmonoxidbildung in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse

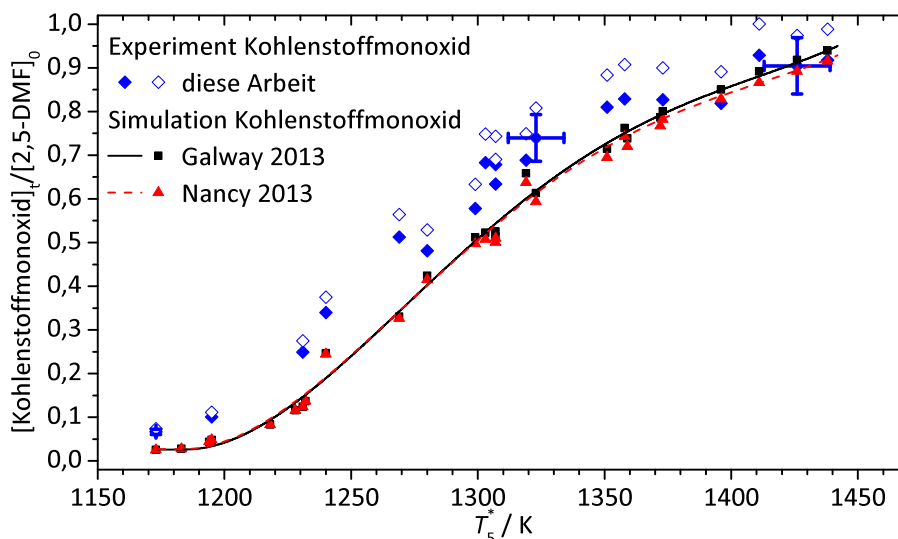


Abb. 5.5. Bildung von Kohlenstoffmonoxid.

Kohlenstoffmonoxid ist neben 2-Methylfuran (s. Abs. 5.4.10) die einzige sauerstoffhaltige Produktspezies, die in den Experimenten der vorliegenden Arbeit identifiziert werden konnte. Hinweise auf die Bildung von geringen Mengen Acetaldehyd bei niedrigen Temperaturen konnten nicht zweifelsfrei bestätigt werden. Die Bildung von Phenol, das in Niederdruckflammen nachgewiesen wurde [65], konnte hier nicht bestätigt werden, da Phenol der verwendeten Analytik nicht zugänglich ist. Der gemessene Anteil an Kohlenstoffmonoxid am Produktgemisch wird von den Mechanismen gut wiedergegeben (Abb. 5.5).

Die Reaktionsflussanalyse (Abb. 5.6, Tab. 5.4) zeigt, dass die Hauptquelle für Kohlenstoffmonoxid der Zerfall des Acetylradikals ist (F-12). Das Acetylradikal (Abb. 5.7) wird entweder unter H-Addition und Abspaltung von 1,3-Butadien aus 2,5-Dimethylfuran gebildet (F-04) oder aus Hexa-3,4-dien-2-on (F-69), welches *via* β -Carben aus 2,5-Dimethylfuran gebildet wurde (F-01). Daneben führt auch eine Ringöffnung des 2,5-Dimethylfuran mit anschließendem erneuten Ringschluss zu einem cyclischen Keton zu Kohlenstoffmonoxid (Fig. 3 in [7]). Aus cyclischen Ketonen kann Kohlenstoffmonoxid entweder direkt (Abb. 5.6, F-13) oder nach erneuter Ringöffnung unter Bildung einer C_5 -Spezies abgespalten werden (F-15). Beispiele der C_5 -Spezies und ihrer Reaktionen sind in den Abb. 5.20, 5.21 und 5.23 gezeigt. Die Bildung von CO aus C_5H_xO -Spezies spielt nur eine untergeordnete Rolle. Die Reaktion F-17 ist in Abb. 5.20 und Abb. 5.21 gezeigt. Schließlich gibt es im *Galway13* noch die Bildung von Kohlenstoffmonoxid aus Phenol (F-16, Abb. 5.23). Dieser Pfad ist in *Nancy13* nicht implementiert, die Verbindung zwischen Phenol und Kohlenstoffmonoxid besteht im *Nancy13* auf anderen Pfaden (vgl. Fig. 14 in [8]).

5. Untersuchung der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran

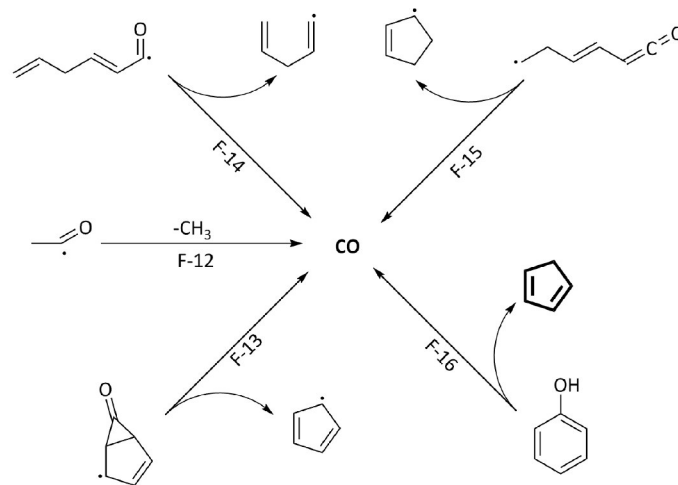


Abb. 5.6. Bildung von Kohlenstoffmonoxid bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran.

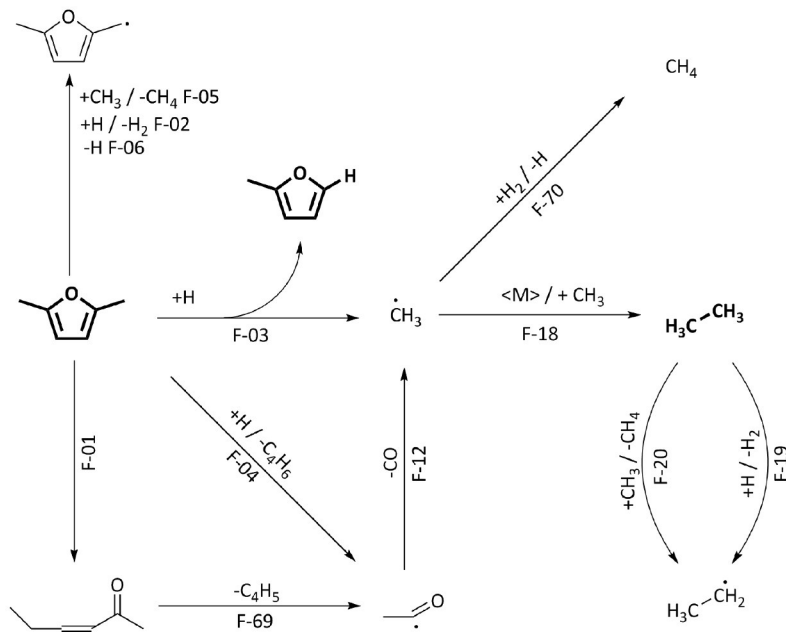


Abb. 5.7. Bildung von Kohlenstoffmonoxid und Ethan bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran.

Tab. 5.4. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Kohlenstoffmonoxidbildung (\mathcal{A}_{ni}) und -abbau (\mathcal{B}_{ni}), normiert auf die Kohlenstoffmonoxidbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#399) = 1183 K, T_5^* (#411) = 1319 K und T_5^* (#404) = 1426 K (s. Abb. 5.6 und 5.7).

	<i>Nancy13</i>			<i>Galway13</i>		
	#399	#411	#404	#399	#411	#404
F-12	0,59	0,54	0,42	0,66	0,58	0,47
F-13	0,02	0,09	0,21	–	–	–
F-14	0,17	0,08	0,05	0,14	0,06	0,04
F-15	0,15	0,09	0,07	0,12	0,07	0,06
F-16	–	–	–	0,00	0,03	0,12
F-17	0,00	0,06	0,05	0,01	0,08	0,07

Die Ergebnisse aus den CO-Molekül-Resonanz-Absorptions-Spektrometrie-Experimenten (CO-MRAS) im MRAS-Stoßrohr (s. Abs. 5.3) zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Simulationen. Um herauszufinden, ob die Übereinstimmung noch verbessert werden kann, wurde eine Störungsanalyse (vgl. Abs. 3.4.4) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.8 und 5.9 dargestellt. Den größten Effekt der Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Konzentration des Kohlenstoffmonoxids zeigt die Reaktion F-01, die Bildung von Hexa-3,4-dien-2-on aus 2,5-Dimethylfuran.

Versuchsweise wurde nun der Geschwindigkeitskoeffizient k_{fF-01} dieser Reaktion im *Nancy13* für jedes Experiment variiert, um eine bessere Übereinstimmung der simulierten Absorptionsprofile mit den CO-MRAS-Messungen zu erhalten. Ein Beispiel ist in Abb. 5.10 zu sehen.

Die an die Experimente angepassten k -Werte, die eine große Streuung aufweisen, sind in Abb. 5.11 gezeigt. Wie man sehen kann, liegen die angepassten k -Werte nahe der vom Mechanismus vorgegebenen Kurve. Eine Mittelung der experimentell bestimmten k -Werte führt zwar zu einem um 30 % erhöhten Ergebnis gegenüber dem Wert aus *Nancy13*, dieser liegt aber innerhalb der Streuung der experimentellen Werte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ausbeute an CO bei der C₆H₈O-Pyrolyse durch die beiden betrachteten Mechanismen gut wiedergegeben wird. Die zeitaufgelösten Messungen der CO-Konzentration bestätigen ebenfalls die vorgeschlagenen Mechanismen. Die Streuung der Ergebnisse bei den CO-MRAS-Messungen im MRAS-Stoßrohr lassen keine Korrektur des als besonders sensitiv identifizierten Geschwindigkeitskoeffizienten k_{F-01} der Ringöffnung von 2,5-Dimethylfuran zum Hexa-3,4-dien-2-on zu.

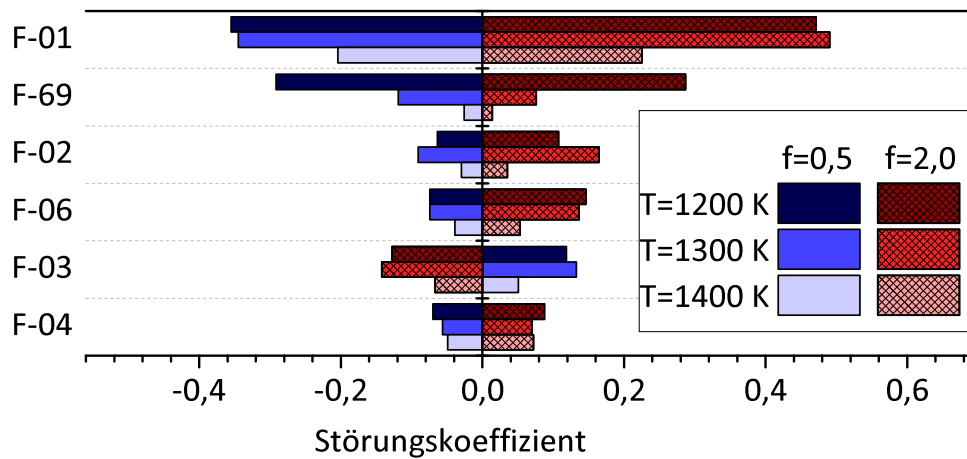


Abb. 5.8. Störungsanalyse des *Nancy13* für die Bildung von Kohlenstoffmonoxid bei 2,3 bar und konstanter Temperatur zum Zeitpunkt 0,4 ms.

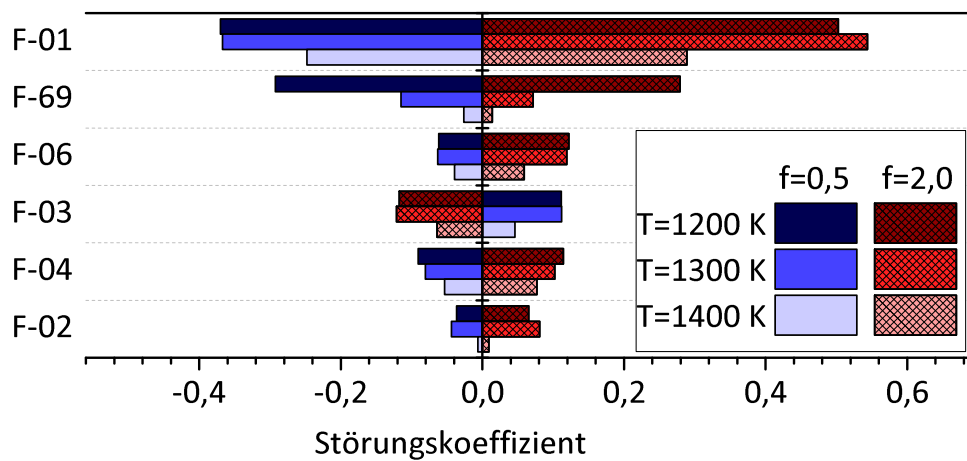


Abb. 5.9. Störungsanalyse des *Galway13* für die Bildung von Kohlenstoffmonoxid bei 2,3 bar und konstanter Temperatur zum Zeitpunkt 0,4 ms.

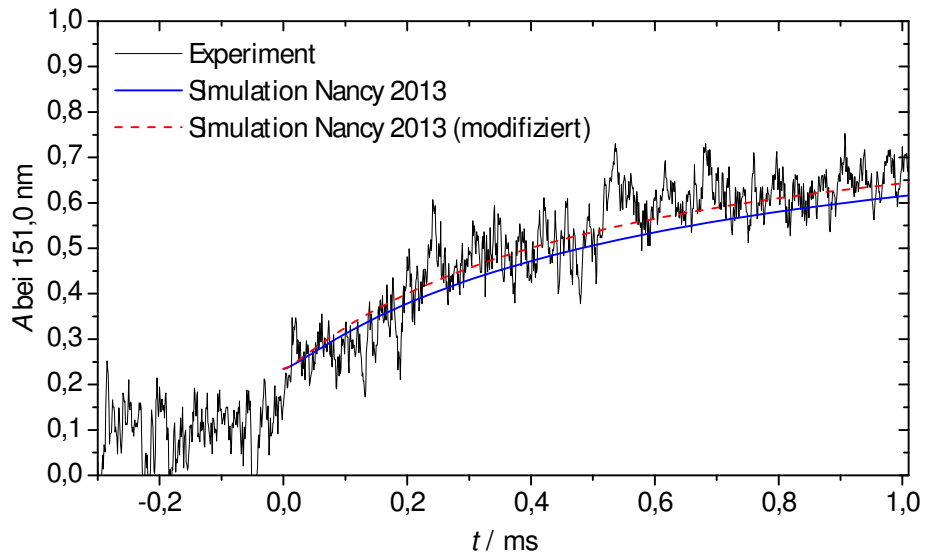


Abb. 5.10. Absorption aus dem Experiment #2165 mit $X_0(2,5\text{-DMF}) = 82,1 \text{ ppm}$, $T_5 = 1324 \text{ K}$, $p_5 = 2,40 \text{ bar}$. Simulation bei konstanter Temperatur mit *Nancy13* (durchgezogene Linie) und *Nancy13* mit angepasstem k_{F-01} (gestrichelte Linie).

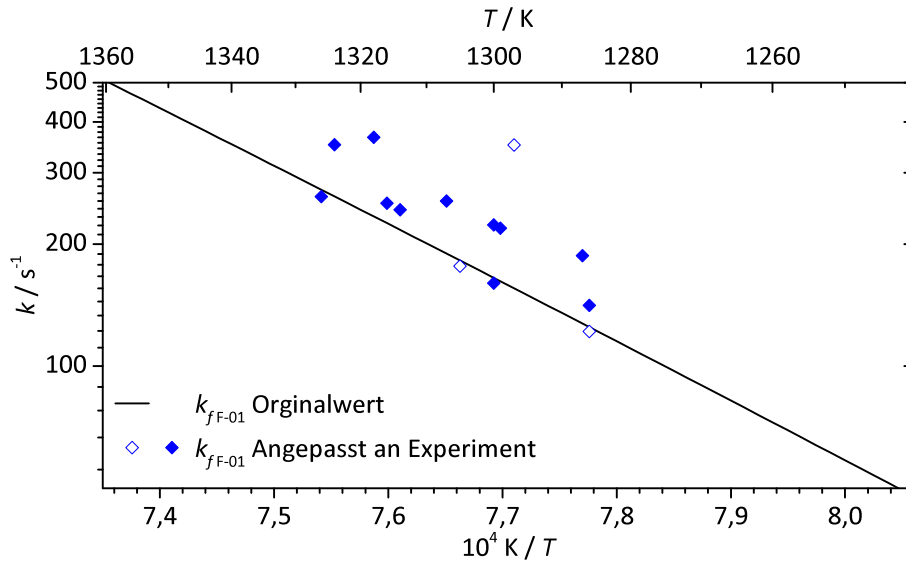


Abb. 5.11. Anpassung der Geschwindigkeitskonstante k_{fF-01} an die CO-MRAS-Messungen. Ausgefüllte Symbole: Messkampagne 2014, Symbole ohne Füllung: Messkampagne 2012².

5.4.3. Bildung und Abbau von Ethan in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse

Die experimentellen Werte und die Ergebnisse der Simulationen für die Ethanausbeute bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran sind in Abb. 5.12 gezeigt. Die Ergebnisse beider Mechanismen befinden sich in guter Übereinstimmung mit den Experimenten.

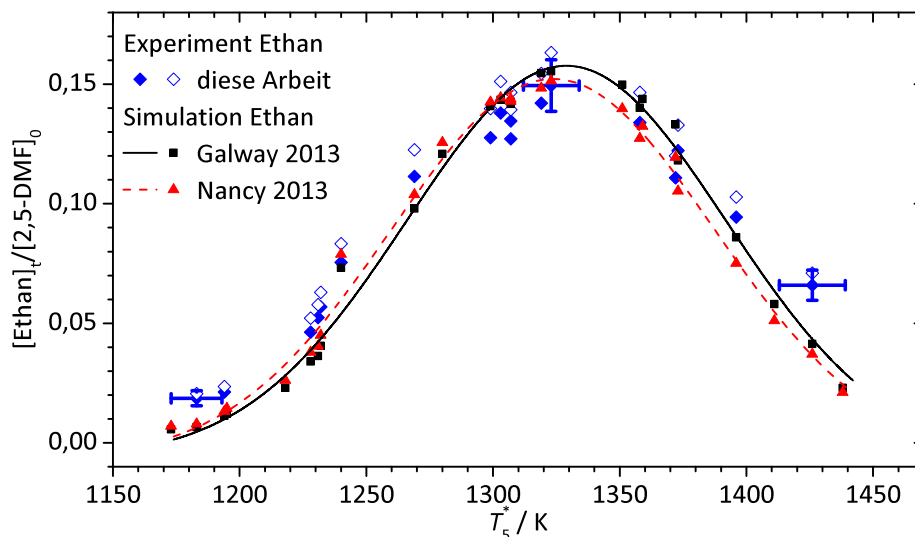


Abb. 5.12. Ethan: Produkt der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse.

Mit Hilfe der Störungsanalyse und der Reaktionsflussanalyse wurden die wichtigsten Reaktionen, die zur Bildung und zum Abbau von Ethan beitragen, bestimmt. Diese sind in Abb. 5.7 dargestellt. Ethan wird bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran durch die Rekombination zweier Methylradikale gebildet (F-18). Die Methylradikale wiederum werden entweder nach H-Addition an 2,5-Dimethylfuran abgespalten (F-03) oder aus Acetylradikalen unter Abspaltung von CO gebildet (F-12). Acetylradikale ihrerseits können über zwei verschiedene Pfade aus 2,5-Dimethylfuran entstehen, wobei der bevorzugte Pfad über eine Ringöffnung (F-01) und anschließende homolytische Spaltung (F-69) führt (vgl. Abs. 5.4.2).

Der Abbau von Ethan, der bei höheren Temperaturen an Bedeutung gewinnt, erfolgt durch H-Abstraktion durch verschiedene Radikale. Im *Nancy13* sind dazu 28, im *Galway13* sogar 40 Reaktionen implementiert. Die unter den gegebenen Bedingungen wichtigsten Reaktionen (Tab. 5.5) sind die Abstraktion durch das H-Atom (F-19) und das Methylradikal (F-20). Die Störungsanalyse (Abb. 5.13 und 5.14) zeigt, dass auch die Bildung von Furfuryl (F-02 und F-05) entscheidenden Einfluss auf die Ethankonzentration hat, da sie sich in Konkurrenz zu den Abbaupfaden befindet.

²Messkampagne 2014: Experimentatoren: D.F. Schuler, N. Ackermann. Messkampagne 2012: Experimentatoren: M. Kabir, N. Ackermann, Auswertung jeweils D.F. Schuler.

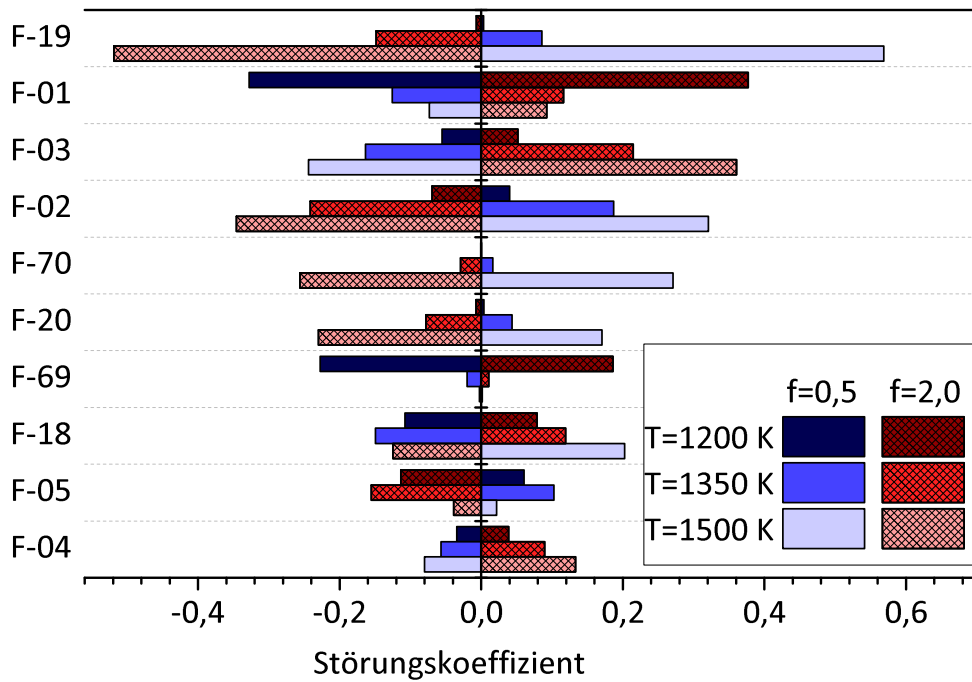


Abb. 5.13. Störungskoeffizient von Ethan als Produkt der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran im *Nancy13*. Bei konstantem Druck, zum Zeitpunkt 2,5 ms.

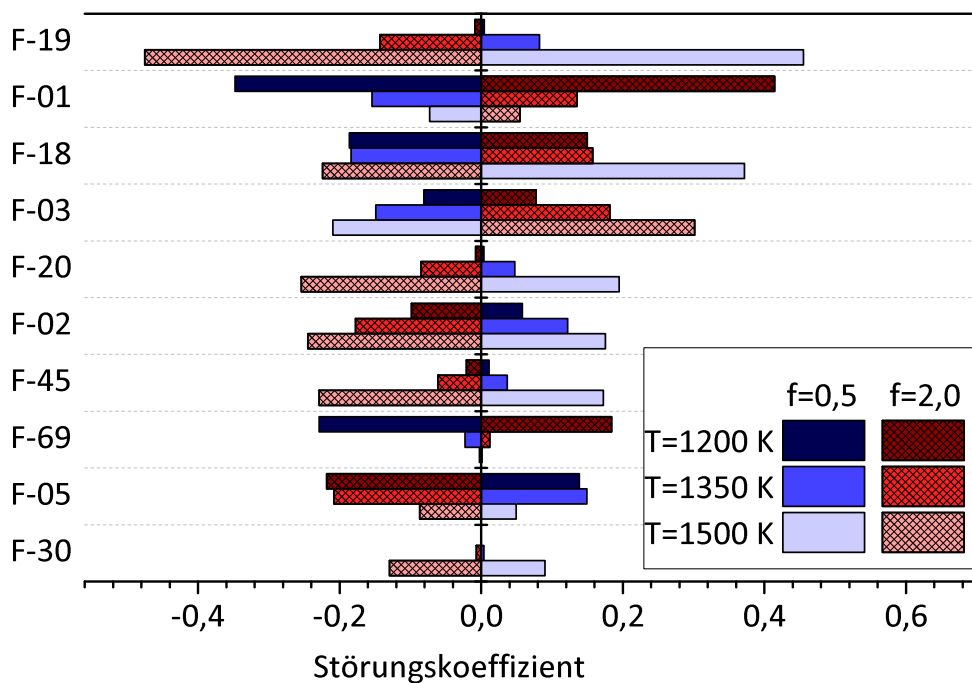


Abb. 5.14. Störungskoeffizient von Ethan als Produkt der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran im *Galway13*. Bei konstantem Druck, zum Zeitpunkt 2,5 ms.

Tab. 5.5. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Ethanbildung (\mathcal{A}_{ni}) und -abbau (\mathcal{B}_{ni}), normiert auf die Ethanbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#399) = 1183 K, T_5^* (#411) = 1319 K und T_5^* (#404) = 1426 K (s. Abb. 5.7).

	<i>Nancy13</i>			<i>Galway13</i>		
	#399	#411	#404	#399	#411	#404
F-18	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
F-19	0,00	-0,16	-0,55	0,00	-0,50	-0,14
F-20	0,00	-0,06	-0,17	0,00	-0,20	-0,07

5.4.4. Bildung und Abbau von 1,3-Butadien in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse

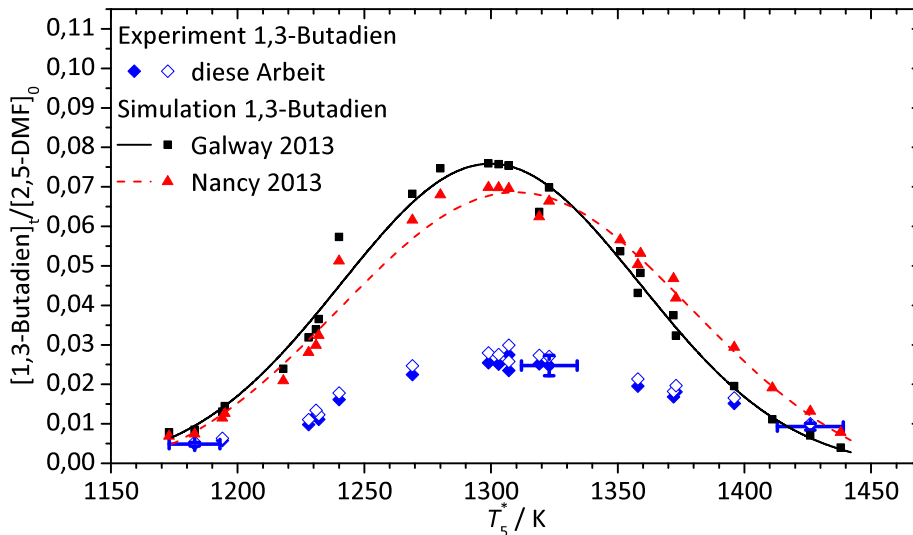


Abb. 5.15. 1,3-Butadien: Produkt der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse.

In beiden Mechanismen wird 1,3-Butadien fast ausschließlich durch die Reaktion von 2,5-Dimethylfuran mit einem H-Atom unter Abspaltung eines Acetylradikals gebildet (Abb. 5.16). Bei mittleren und hohen Temperaturen werden ca. 45 % bzw. 90 % des gebildeten 1,3-Butadiens wieder abgebaut (Tab. 5.6). Trotzdem überschätzen die Mechanismen die Ausbeute an 1,3-Butadien bei mittleren Temperaturen um bis zu einem Faktor drei. Im *Galway13* wird beim Abbau von 1,3-Butadien über die Reaktionen F-21 und F-22 hauptsächlich Ethen gebildet (vgl. Abb. 5.18), im *Nancy13* führt lediglich der Pfad F-27/F-29 zu Ethen. Hier ist die Konkurrenzroute zu Butadienylradikalen durch H-Abstraktion dominierend, die schließlich zu Ethin führt (F-23 bis F-26). Da bei den Mechanismen die 1,3-Butadienkonzentration bei mittleren Temperaturen überschätzt wird, die der daraus gebildeten Produkte Ethen und Ethin jedoch unterschätzt werden (Abs. 5.4.5 und 5.4.6), kann in den Reaktionen F-21 und F-22 Verbesserungspotential vermutet werden.

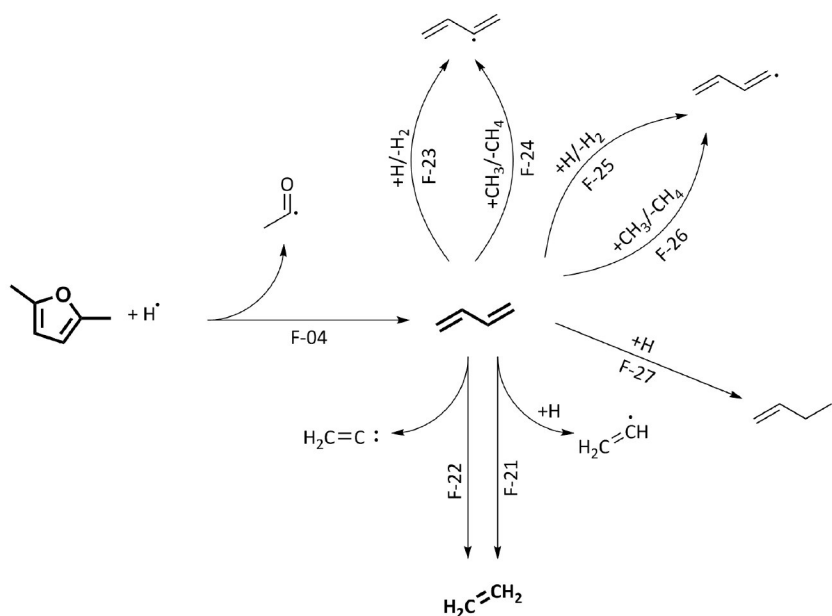


Abb. 5.16. Wichtigste Bildungs- und Abbaupfade von Butadien als Ergebnis der Reaktionsflussanalyse.

Tab. 5.6. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Butadienbildung (\mathcal{A}_{ni}) und -abbau (\mathcal{B}_{ni}), normiert auf die Butadienbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#399) = 1183 K, T_5^* (#411) = 1319 K und T_5^* (#404) = 1426 K (s. Abb. 5.16).

	<i>Nancy13</i>			<i>Galway13</i>		
	#399	#411	#404	#399	#411	#404
F-04	1,00	1,00	0,99	0,97	0,96	0,96
F-21	0,00	-0,04	-0,08	-0,01	-0,24	-0,39
F-22	-	-	-	0,00	-0,04	-0,20
F-23	0,00	-0,04	-0,10	0,00	-0,04	-0,07
F-24	-0,01	-0,13	-0,23	0,00	-0,04	-0,06
F-25	0,00	-0,03	-0,07	0,00	-0,02	-0,05
F-26	0,00	-0,04	-0,08	0,00	-0,03	-0,04
F-27	0,00	-0,09	-0,16	0,00	-0,01	-0,01

5.4.5. Ethenbildung und -abbau in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse

Die Bildung von Ethen als Produkt der Prolyse von 2,5-Dimethylfuran in Experiment und Simulation ist in Abb. 5.17 gezeigt. Beide Mechanismen unterschätzen dabei die Ausbeute an Ethen, geben aber den relativen Kurvenverlauf gut wieder. Die Ergebnisse von *Galway13* liegen deutlich näher an den experimentellen Werten als die Vorhersage von *Nancy13*. Die Haupttrouten, die zur Bildung und zum Abbau von Ethen führen, sind in Abb. 5.18 skizziert. Die Ergebnisse der dazugehörigen Reaktionsflussanalyse sind in Tab. 5.7 aufgetragen. In beiden Mechanismen dominiert hierbei die Bildung aus dem Ethylradikal (F-28). Bei der Bildung aus 1,3-Butadien sind in beiden Mechanismen zwei Wege implementiert, im *Nancy13* ist jedoch der Pfad über Butenyl (F-27/F-29) bevorzugt während im *Galway13* F-21 den höheren Beitrag liefert.

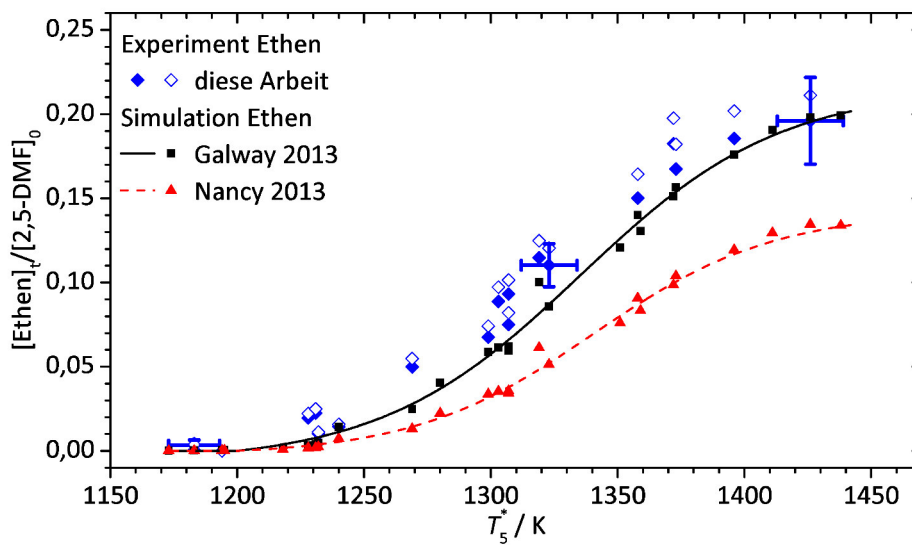


Abb. 5.17. Ethen: Produkt der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse.

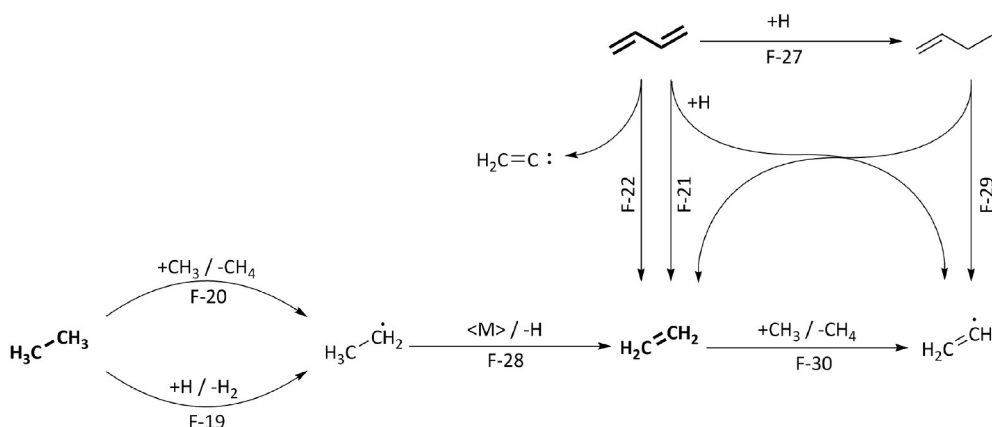


Abb. 5.18. Bildung und Abbau von Ethen in der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran.

Tab. 5.7. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Ethenbildung (\mathcal{A}_{ni}) und -abbau (\mathcal{B}_{ni}), normiert auf die Ethenbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#399) = 1183 K, T_5^* (#411) = 1319 K und T_5^* (#404) = 1426 K (s. Abb. 5.18).

	<i>Nancy13</i>			<i>Galway13</i>		
	#399	#411	#404	#399	#411	#404
F-28	0,67	0,73	0,77	0,70	0,59	0,57
F-21	0,06	0,07	0,05	0,26	0,28	0,20
F-29	0,15	0,16	0,12	0,01	0,01	0,01
F-22	–	–	–	0,01	0,05	0,10
F-30	0,00	–0,03	–0,12	0,00	–0,04	–0,13

5.4.6. Ethinbildung in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse

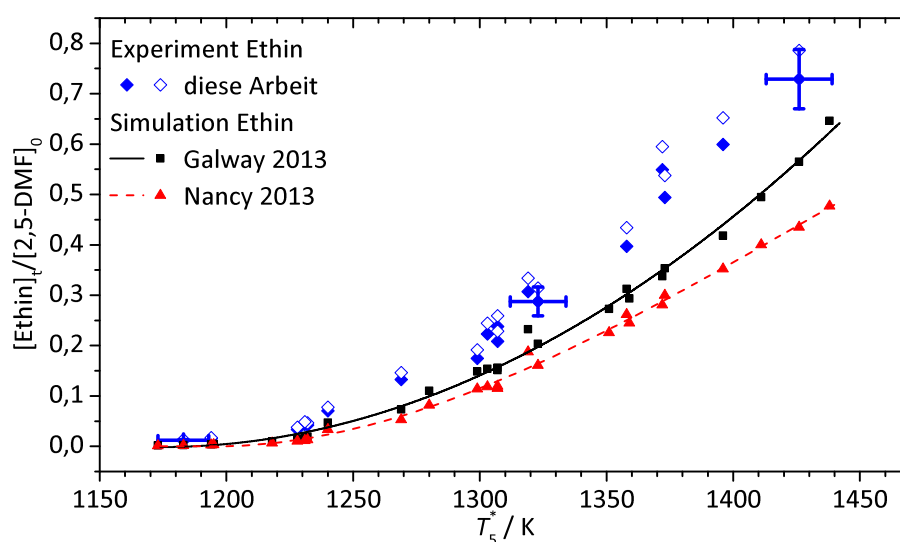


Abb. 5.19. Ethin: Produkt der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran.

Ethin ist der Endpunkt vieler Reaktionspfade in beiden Mechanismen, die Reaktionsflussanalyse (Tab. 5.8) zeigt jedoch Unterschiede. Den größten Beitrag liefern in beiden Mechanismen die Vorläufer Butadienyl (F-31) und das daraus entstehende Ethenyl (F-32) (Abb. 5.20 und 5.21). Die Bildung zweier Ethinmoleküle aus einem 1,3-Butadienmolekül verläuft in den Mechanismen allerdings unterschiedlich. Während der *Nancy13* die Bildung über ein Buteninylnradikal vollzieht (F-51/F-33), verläuft die Reaktion im *Galway13* unter Bildung eines kurzlebigen Carbens (F-35/F-34). Auch bei der Bildung von Ethin aus Penta-1,4-dien-1-yl gibt es Unterschiede. In beiden Mechanismen kann es zwar direkt zu Ethin und Prop-2-en-1-yl zerfallen (F-36), im *Galway13* findet dies aber hauptsächlich durch einen Isomerisierungspfad über das resonanzstabilisierte Penta-2,4-dien-1-yl (F-72/F-37) statt. Das entstehende Prop-2-en-1-yl isomerisiert anders als im *Nancy13* (F-73) kaum zum Prop-1-en-1-yl, das unter Methylabspaltung Ethin bildet (F-38). Prop-1-en-1-yl wird im *Galway13* fast ausschließlich aus Buta-2-en-1-on-1-yl (F-71) gebildet. *Galway13* zeigt die bessere Übereinstimmung (Abb. 5.19) mit den Experimenten.

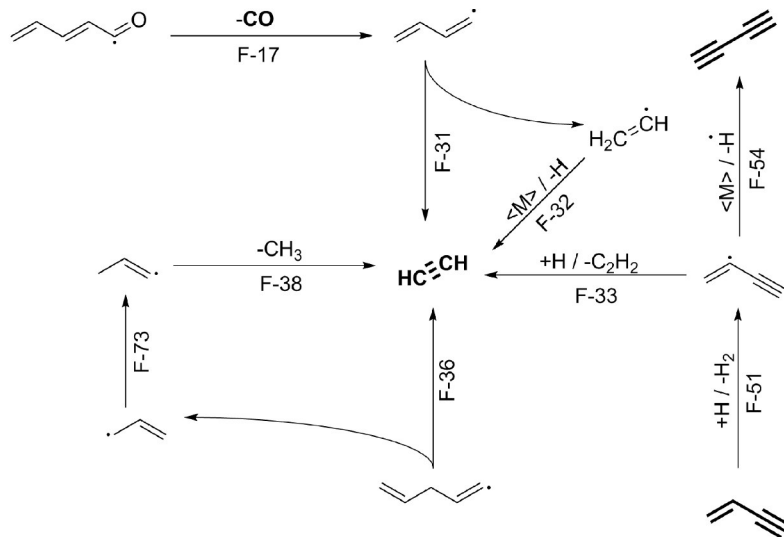


Abb. 5.20. Ethinbildung nach Nancy13.

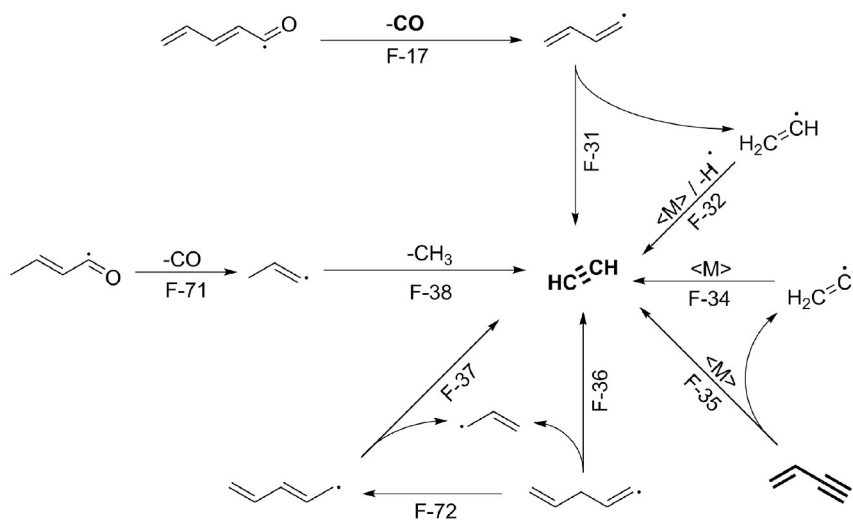


Abb. 5.21. Ethinbildung nach Galway13.

Tab. 5.8. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Ethinbildung (\mathcal{A}_{ni}) und -abbau (\mathcal{B}_{ni}), normiert auf die Ethinbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#399) = 1183 K, T_5^* (#411) = 1319 K und T_5^* (#404) = 1426 K (s. Abb. 5.20 und 5.21).

	<i>Nancy13</i>			<i>Galway13</i>		
	#399	#411	#404	#399	#411	#404
F-31	0,09	0,24	0,15	0,07	0,17	0,09
F-32	0,11	0,33	0,29	0,09	0,35	0,28
F-33	0,00	0,19	0,29	–	–	–
F-34	–	–	–	0,00	0,04	0,12
F-35	–	–	–	0,00	0,01	0,07
F-36	0,57	0,09	0,05	0,25	0,02	0,01
F-37	–	–	–	0,52	0,17	0,13
F-38	0,13	0,05	0,04	0,00	0,07	0,05

5.4.7. Bildung und Abbau von 1,3-Cyclopentadien in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse

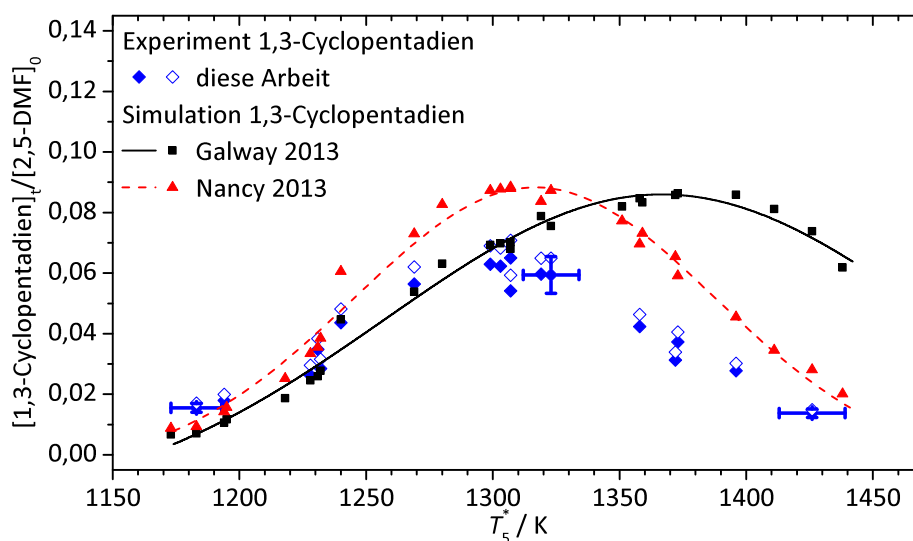


Abb. 5.22. 1,3-Cyclopentadien: Produkt der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse.

Bei der Vorhersage der Konzentration von 1,3-Cyclopentadien unterscheiden sich die beiden Mechanismen deutlich (Abb. 5.22). Während *Nancy13* die Position des Maximums sehr gut wiedergibt, ist dieses im *Galway13* zu höheren Temperaturen verschoben. Bei niedrigen Temperaturen ist die Vorhersage des *Galway13* allerdings zutreffender. Die Reaktionsflussanalyse offenbart Unterschiede sowohl in den implementierten Pfaden (Abb. 5.23) als auch der Gewichtung der in beiden Mechanismen vorhandenen Reaktionen (Tab. 5.9).

Im *Nancy13* wird 1,3-Cyclopentadien hauptsächlich aus zwei verschiedenen, isomeren Cyclopentenylradikalen und H-Atomabspaltung gebildet (F-39 und F-40). Die Bildung aus Cyclopentadienyl unter H-Atomaddition (F-41), die in beiden Mechanismen vor allen Dingen bei mittleren und hohen Temperaturen einen Beitrag lie-

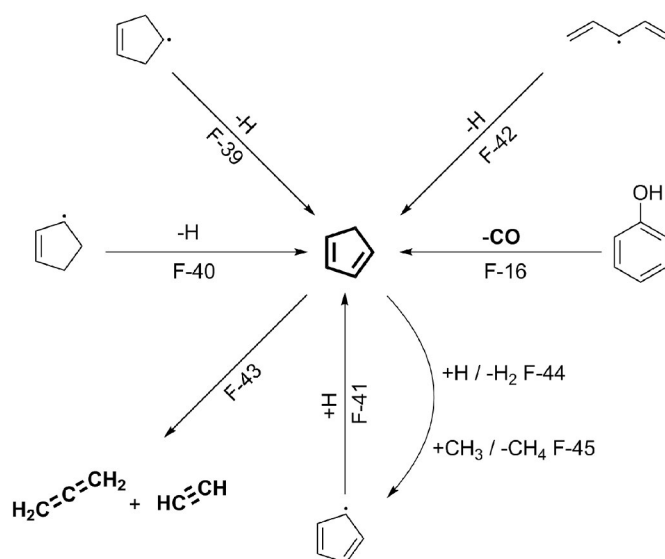


Abb. 5.23. Bildung und Abbau von 1,3-Cyclopentadien.

 Tab. 5.9. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Cyclopentadienbildung (\mathcal{A}_{ni}) und -abbau (\mathcal{B}_{ni}), normiert auf die Cyclopentadienbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#399) = 1183 K, T_5^* (#411) = 1319 K und T_5^* (#404) = 1426 K (s. Abb. 5.23).

	<i>Nancy13</i>			<i>Galway13</i>		
	#399	#411	#404	#399	#411	#404
F-39	0,50	0,33	0,25	–	–	–
F-40	0,46	0,46	0,41	0,34	0,08	0,02
F-41	0,00	0,12	0,21	0,00	0,36	0,45
F-16	–	–	–	0,00	0,12	0,34
F-42	–	–	–	0,61	0,31	0,11
F-43	0,00	–0,01	–0,08	0,00	0,00	–0,04
F-44	–0,01	–0,21	–0,41	–0,02	–0,24	–0,31
F-45	–0,02	–0,23	–0,36	–0,03	–0,25	–0,31

fert, wird durch die in umgekehrter Richtung wirkende H-Atomabstraktion durch H-Atom und Methylradikal mehr als kompensiert (F-44/F-45). Im *Galway13* wird 1,3-Cyclopentadien bei niedrigen Temperaturen hauptsächlich durch den Ringschluss des Pentadienylradikals gebildet (F-42). Bei hohen Temperaturen ist die Bildung aus Phenol unter Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid (F-16) die Hauptbildungsreaktion für 1,3-Cyclopentadien. Diese Reaktion kommt im *Nancy13* nicht vor. Es gibt zwar eine Verknüpfung zwischen Phenol und 1,3-Cyclopentadien durch den gemeinsamen Vorläufer Cyclopenta-2,4-dien-1-on (s. Abb. 14 in [8]), diese ist aber von geringer Bedeutung für die Bildung von 1,3-Cyclopentadien.

Um den Einfluss der Reaktion F-16 auf das Ergebnis der Simulation zu zeigen, wurden Simulationen unter Weglassung dieser Reaktion durchgeführt. Wie in Abb. 5.24 gezeigt, führt dies zu einer Verbesserung der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Dies bedeutet nicht zwangsläufig, dass diese Reaktion nicht stattfindet oder die Geschwindigkeitskonstante im Mechanismus falsch ist. Es gibt eine ganze Reihe von Ursachen, die zu dieser Überschätzung führen können: So die Überschätzung der Phenolkonzentration, das Fehlen von konkurrierenden Reaktionen oder die Unterschätzung des Abbaus von 1,3-Cyclopentadien bei hohen Temperaturen, die der Bildung aus Phenol entgegenwirken. Hier besteht in jedem Fall Verbesserungspotential im *Galway13*.

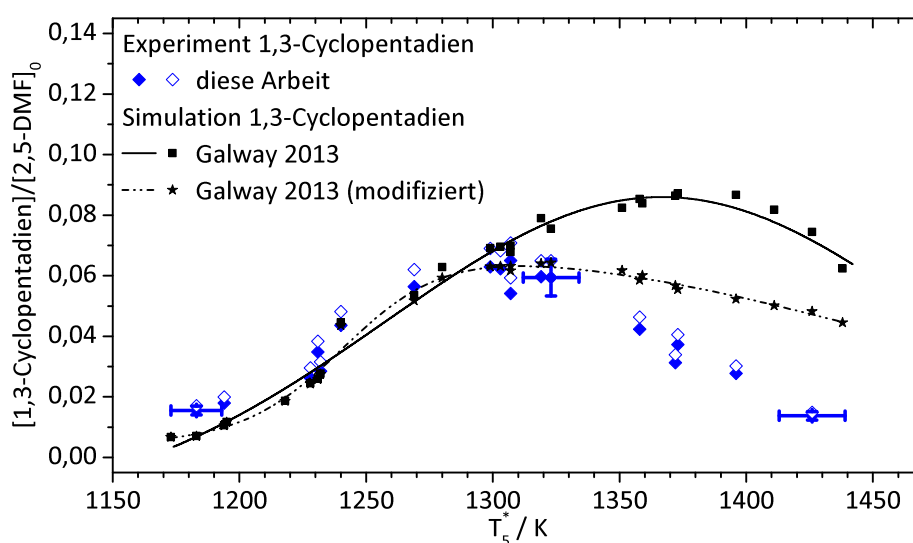


Abb. 5.24. Ausbeute von 1,3-Cyclopentadien bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran. Ergebnisse des Mechanismus *Galway13* unverändert und nach Modifikation durch Streichung der Reaktion F-16.

5.4.8. Bildung und Abbau von 1,3-Butenin in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse

Der relative Anteil von 1,3-Butenin an der Produktverteilung der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran ist in Abb. 5.25 dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen wird der Anteil an 1,3-Butenin durch die Simulationen zunächst unterschätzt. Der Anstieg wird von *Galway13* gut wiedergegeben, bei höheren Temperaturen wird die Konzentration

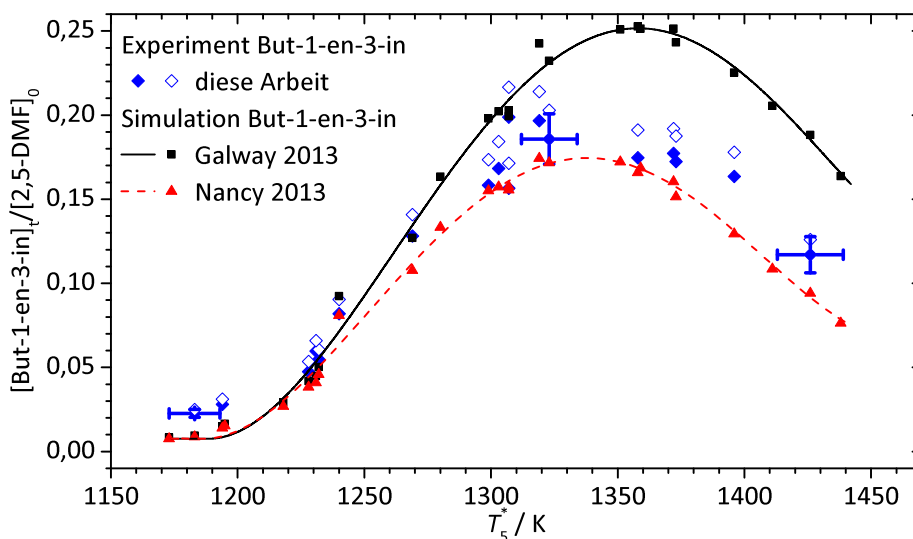


Abb. 5.25. 1,3-Butenin: Produkt der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse.

an 1,3-Butenin von *Galway13* über- und von *Nancy13* etwas unterschätzt. 1,3-Butenin wird im *Nancy13* fast ausschließlich durch Reaktion F-48 (Abb. 5.26, Tab. 5.10) aus Buta-1,2-dien-1-yl (Buta-3-in-2-yl) gebildet. Auch in *Galway13* ist diese Reaktion der Hauptbildungspfad. Zusätzlich liefern hier auch die Reaktionen F-47 und F-46 aus Butadienylisomeren einen Beitrag. Diese Reaktionen stehen in Konkurrenz zur Bildung von Ethin (vgl. Abb. 5.20 und 5.21) um die aus 1,3-Butadien gebildeten Butadienylradikale.

Der Abbau von 1,3-Butenin läuft im *Nancy13* fast ausschließlich über F-51. Im *Galway13* gibt es einige konkurrierende Abbaupfade, die wichtigsten sind F-35 und F-53. Insgesamt wird aber im *Nancy13* ein wesentlich höherer Anteil des gebildeten 1,3-Butenins wieder abgebaut ($\mathcal{B}_{C_4H_4}^{\#399} = -0,01$; $\mathcal{B}_{C_4H_4}^{\#411} = -0,22$; $\mathcal{B}_{C_4H_4}^{\#404} = -0,62$) als im *Galway13* ($\mathcal{B}_{C_4H_4}^{\#399} = -0,00$; $\mathcal{B}_{C_4H_4}^{\#411} = -0,13$; $\mathcal{B}_{C_4H_4}^{\#404} = -0,45$). Wahrscheinlich wird im *Nancy13* der Abbau von 1,3-Butenin überschätzt, was zu der Unterschätzung der Konzentration führt. Eine Optimierung der Mechanismen könnte hier ansetzen.

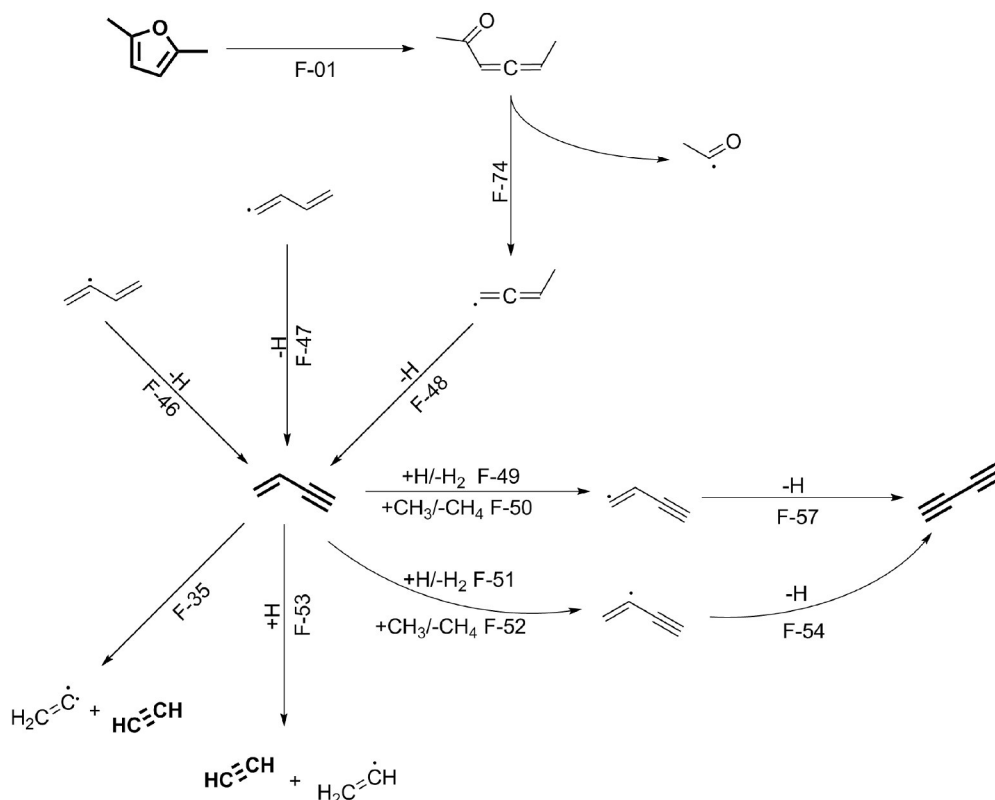


Abb. 5.26. Wichtige Reaktionen zu Bildung und Abbau von 1,3-Butenin.

Tab. 5.10. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu 1,3-Buteninbildung (\mathcal{A}_{ni}) und -abbau (\mathcal{B}_{ni}), normiert auf die 1,3-Buteninbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#399) = 1183 K, T_5^* (#411) = 1319 K und T_5^* (#404) = 1426 K (s. Abb. 5.26).

	Nancy13			Galway13		
	#399	#411	#404	#399	#411	#404
F-46	0,00	0,01	0,02	0,00	0,05	0,11
F-47	–	–	–	0,01	0,08	0,07
F-48	1,00	0,98	0,96	0,99	0,86	0,79
F-49	0,00	0,00	–0,01	0,00	–0,01	–0,05
F-50	–	–	–	0,00	–0,02	–0,04
F-51	0,00	–0,20	–0,57	0,00	–0,02	–0,06
F-52	–	–	–	0,00	–0,02	–0,06
F-53	0,00	0,00	–0,01	0,00	–0,03	–0,07
F-35	–	–	–	0,00	–0,01	–0,13

5.4.9. Bildung und Abbau von 1,3-Butadiin in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse

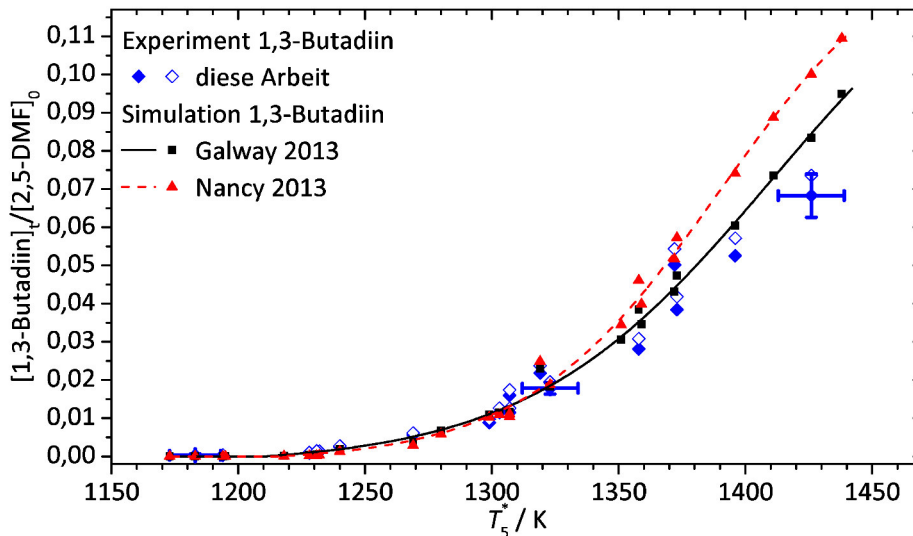


Abb. 5.27. 1,3-Butadiin: Produkt der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse.

Beide Mechanismen geben die Tendenz der 1,3-Butadiinbildung gut wieder (Abb. 5.27). Bei hohen Temperaturen kommt es jedoch zu einer Überschätzung, die bei *Nancy13* stärker ausgeprägt ist. Dies ist konsistent mit der Beobachtung aus Abs. 5.4.8, dass der Abbau von 1,3-Butenin zu 1,3-Butadiin überschätzt wird. Die Bildung aus 1,3-Butenin ist in beiden Mechanismen die dominierende Quelle (Tab. 5.11). Der Pfad ist allerdings in den Mechanismen unterschiedlich implementiert (Abb. 5.28 u. 5.29). Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen findet in den Mechanismen kein nennenswerter Abbau von 1,3-Butadiin statt.

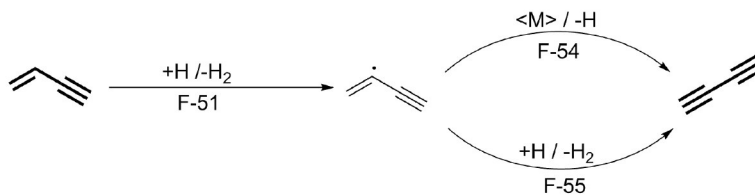


Abb. 5.28. Bildung von 1,3-Butadiin im *Nancy13*.

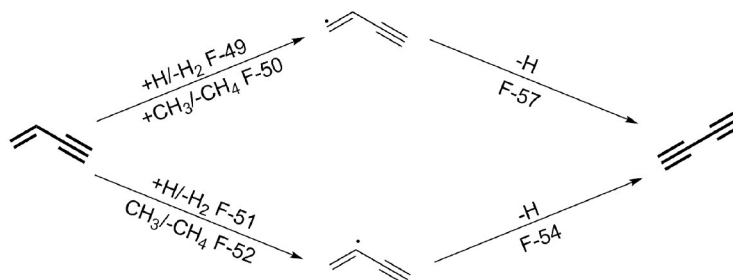


Abb. 5.29. Bildung von 1,3-Butadiin im *Galway13*.

Tab. 5.11. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu 1,3-Butadiinbildung (\mathcal{A}_{ni}) und -abbau (\mathcal{B}_{ni}), normiert auf die 1,3-Butadiinbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#399) = 1183 K, T_5^* (#411) = 1319 K und T_5^* (#404) = 1426 K (s. Abb. 5.26, 5.28 und 5.29).

	<i>Nancy13</i>			<i>Galway13</i>		
	#399	#411	#404	#399	#411	#404
F-54	0,65	0,87	0,90	0,63	0,61	0,60
F-55	0,06	0,10	0,09	–	–	–
F-57	–	–	–	0,37	0,38	0,38

5.4.10. Bildung und Abbau von 2-Methylfuran in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse

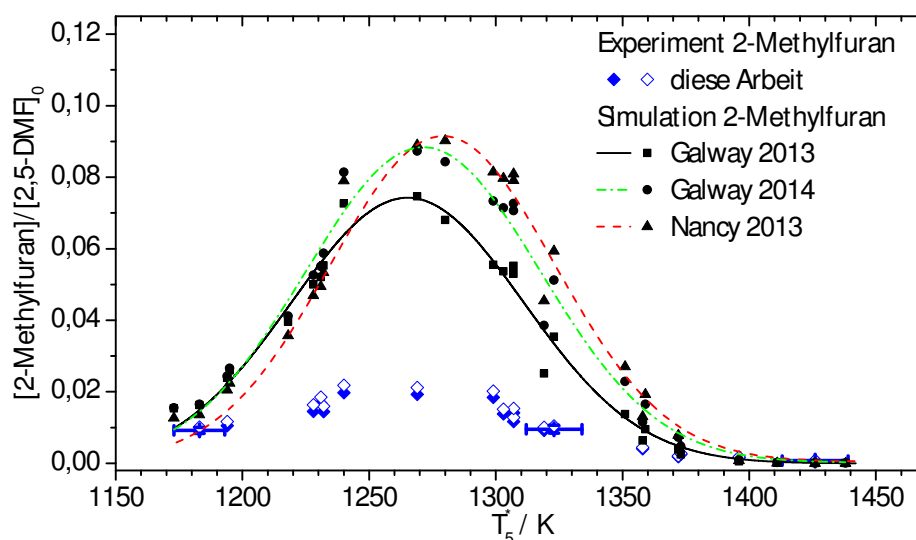


Abb. 5.30. 2-Methylfuran: Produkt der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse.

Die Ausbeute an 2-Methylfuran (Abb. 5.30) wird in ihrem Maximum von beiden Mechanismen überschätzt. Den Umstand, dass bei hohen Temperaturen alles gebildete 2-Methylfuran innerhalb der Reaktionsdauer wieder abgebaut wird, geben sie jedoch richtig wieder. In Abb. 5.30 ist zusätzlich auch die Vorhersage des *Galway14* zu sehen, da hier die Unterschiede der Mechanismen deutlich zu Tage treten. *Galway14* zeigt jedoch eine geringere Übereinstimmung mit den Experimenten als *Galway13*. *Galway14* wurde darum nicht eingehender untersucht.

2-Methylfuran wird in beiden Mechanismen (*Nancy13* und *Galway13*) praktisch ausschließlich durch die Substitution einer Methylgruppe durch ein H-Atom gebildet (F-03, Abb. 5.31). Der Abbau erfolgt hauptsächlich durch Ringöffnung (sowohl spontan als auch durch H-Atomaddition hervorgerufen), durch H-Atomabstraktion von der Methylgruppe und durch Substitution der Methylgruppe durch ein H-Atom. Die Gewichtung dieser Pfade unterscheidet sich in den beiden Mechanismen deutlich.

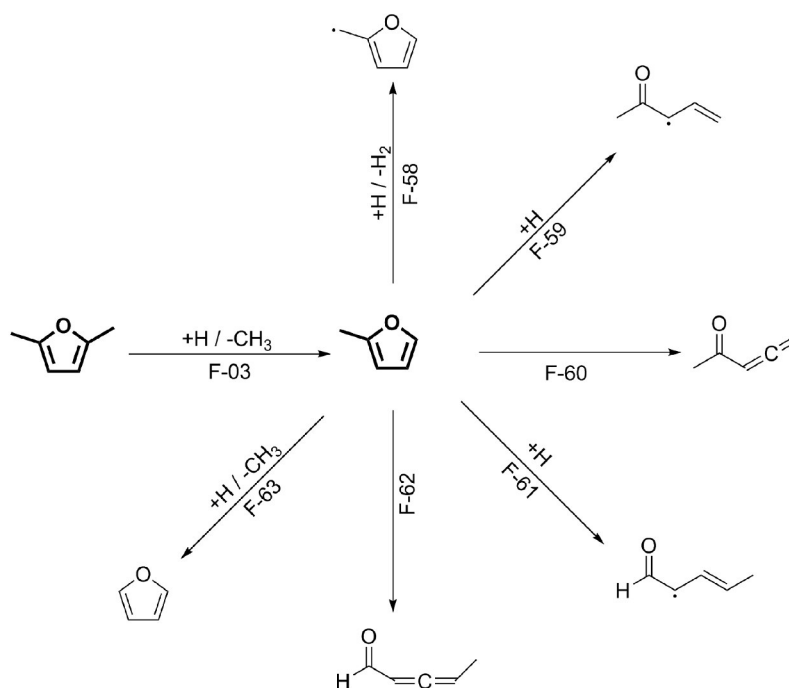


Abb. 5.31. Bildung und Abbau von 2-Methylfuran.

Tab. 5.12. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu 2-Methylfuranbildung (\mathcal{A}_{ni}) und -abbau (\mathcal{B}_{ni}), normiert auf die 2-Methylfuranbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#399) = 1183 K, T_5^* (#411) = 1319 K und T_5^* (#404) = 1426 K (s. Abb. 5.31). Reaktionen, die im *Galway13* zu verschiedenen Konformeren und (E/Z)-Isomeren und führen, wurden zusammengefasst.

	<i>Nancy13</i>			<i>Galway13</i>		
	#399	#411	#404	#399	#411	#404
F-03	1,00	1,00	1,00	0,91	0,99	1,00
F-58	0,00	-0,09	-0,11	-0,01	-0,21	-0,25
F-59	-	-	-	-0,01	-0,18	-0,18
F-60	0,00	-0,13	-0,22	0,00	-0,10	-0,15
F-61	-	-	-	-0,01	-0,12	-0,12
F-62	0,00	-0,16	-0,25	0,00	-0,05	-0,07
F-63	-0,01	-0,22	-0,25	0,00	-0,05	-0,05

5.4.11. Bildung und Abbau von Toluol in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse

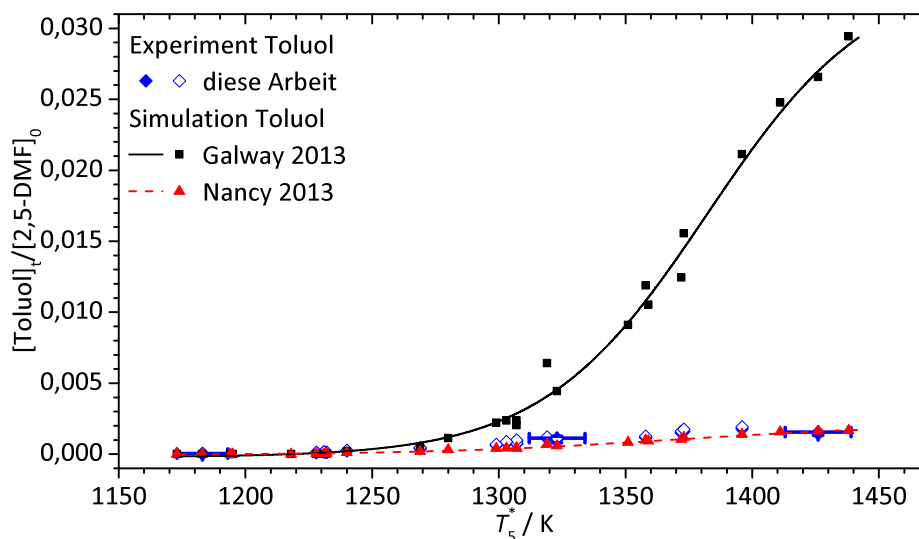


Abb. 5.32. Toluol: Produkt der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse.

Die Ausbeute an Toluol ist in Abb. 5.32 dargestellt. Die wichtigsten Bildungs- und Abbaupfade sind in Abb. 5.33 und die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse in Tab. 5.13 wiedergegeben. Toluol wird nur in geringen Mengen gebildet, kann jedoch dank der guten Sensitivität des Massenspektrometers für diese Spezies auch in geringen Konzentrationen gut quantifiziert werden. Während *Nancy13* die experimentellen Daten gut wiedergibt, überschätzt *Galway13* die Ausbeute stark. Im *Nancy13* wird Toluol hauptsächlich aus Phenol gebildet (F-68). Die Arrheniusparameter für die Reaktion stammen aus TST-Rechnungen (TST, *Transition State Theory*) [66]. Im *Galway13* ist dieser Pfad nicht implementiert. Hier wird Toluol aus Phenyl und Methyl (F-65) bzw. aus Benzyl und H gebildet (F-64). Dabei handelt es sich um die Umkehrreaktionen des unimolekularen Zerfalls von Toluol [67]. Die Reaktionen tragen auch im *Nancy13* zur Bildung von Toluol bei, allerdings überwiegt hier der Abbau über die Reaktionen F-76 und F-77, die hier zusammen für über 99% der Benzylbildung verantwortlich sind. Dagegen wird Benzyl im *Galway13* hauptsächlich aus Cyclopentadienyl und Ethin (F-78a) gebildet. Im *Nancy13* dagegen ist der Zerfall von Benzyl in Cyclopentadienyl und Ethin nicht als Gleichgewicht sondern unidirektional formuliert und kann somit nicht zur Erhöhung der Benzylkonzentration beitragen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Überschätzung des Toluols im *Galway13* bei hohen Temperaturen hauptsächlich durch die hohe Konzentration an Benzyl verursacht wird, die wiederum auf eine hohe Konzentration an Cyclopentadienyl zurückgeht. Die hohe Cyclopentadienylkonzentration folgt aus der Überschätzung des 1,3-Cyclopentadiens (vgl. Abs. 5.4.7).

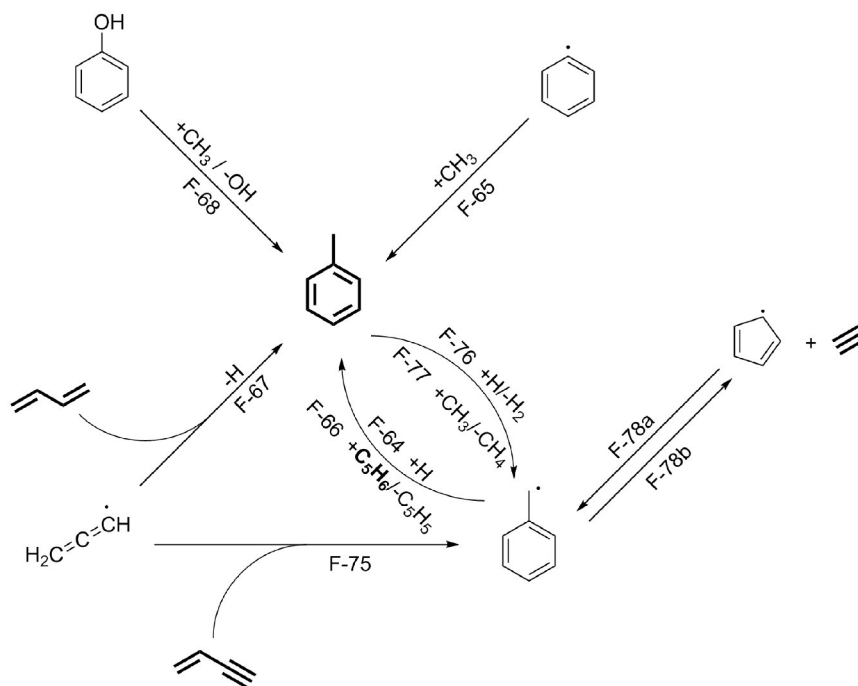


Abb. 5.33. Bildung und Abbau von Toluol.

Tab. 5.13. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zur Toluolbildung (\mathcal{A}_{ni}) und -abbau (\mathcal{B}_{ni}), normiert auf die Toluolbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#399) = 1183 K, T_5^* (#411) = 1319 K und T_5^* (#404) = 1426 K (s. Abb. 5.33).

	Nancy13			Galway13		
	#399	#411	#404	#399	#411	#404
F-64	0,00	0,08	0,12	0,10	0,40	0,53
F-65	0,01	0,05	0,25	0,11	0,35	0,34
F-66	0,00	0,00	0,00	0,02	0,13	0,09
F-67	–	–	–	0,76	0,12	0,02
F-68	0,99	0,83	0,50	–	–	–
F-76	0,00	–0,12	–0,32	0,00	–0,04	–0,11
F-77	0,00	–0,07	–0,15	0,00	0,00	–0,01

5.4.12. Bildung von Benzol in der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse

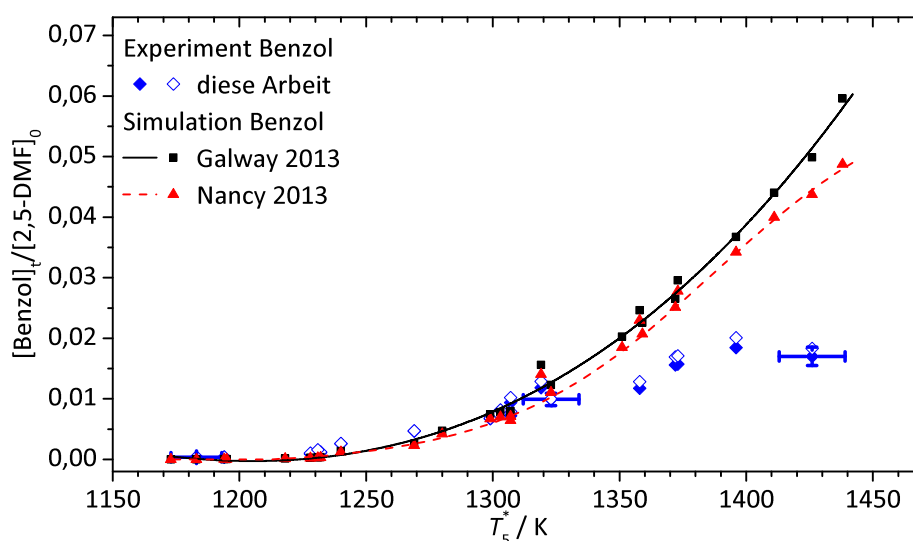


Abb. 5.34. Benzol: Produkt der 2,5-Dimethylfuranpyrolyse.

Die Ausbeute des bedeutenden Rußvorläufers Benzol ist in Abb. 5.34 gezeigt. Die wichtigsten Bildungspfade und die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse sind in Abb. 5.35 und Tab. 5.14 dargestellt. Benzol wird in beiden Mechanismen hauptsächlich über einen Austausch der OH-Gruppe durch ein H-Atom aus Phenol gebildet (F-79). Die analoge Reaktion (Austausch der OH-Gruppe durch eine CH₃-Gruppe) spielt auch im *Nancy13* für die Bildung von Toluol (F-68 Abb. 5.33) eine wichtige Rolle. Auch die Bildung aus Phenyl (F-81) läuft analog zu der Reaktion (F-65 Abb. 5.33) beim Toluol ab. Ebenfalls wie beim Toluol (F-67, Abb. 5.33) ist auch beim Benzol die Ringbildung aus zwei kleineren Einheiten (F-80) postuliert. Im Unterschied zum Toluol stimmen beim Benzol beide Mechanismen sowohl in den wichtigen Pfaden als auch in der Vorhersage der Ausbeute gut überein. Der Vergleich mit den Ausbeuten aus den Experimenten zeigt bei niedrigen Temperaturen gute Übereinstimmung (Abb. 5.34); oberhalb von 1350 K werden die Unterschiede zwischen Experiment und Simulation jedoch größer.

Tab. 5.14. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Benzolbildung (\mathcal{A}_{ni}) und -abbau (\mathcal{B}_{ni}), normiert auf die Benzolbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#399) = 1183 K, T_5^* (#411) = 1319 K und T_5^* (#404) = 1426 K (s. Abb. 5.35).

	<i>Nancy13</i>			<i>Galway13</i>		
	#399	#411	#404	#399	#411	#404
F-79	0,99	0,64	0,41	0,93	0,56	0,36
F-80	0,00	0,34	0,58	0,00	0,14	0,24
F-81	0,00	-0,01	-0,05	0,00	0,06	0,13

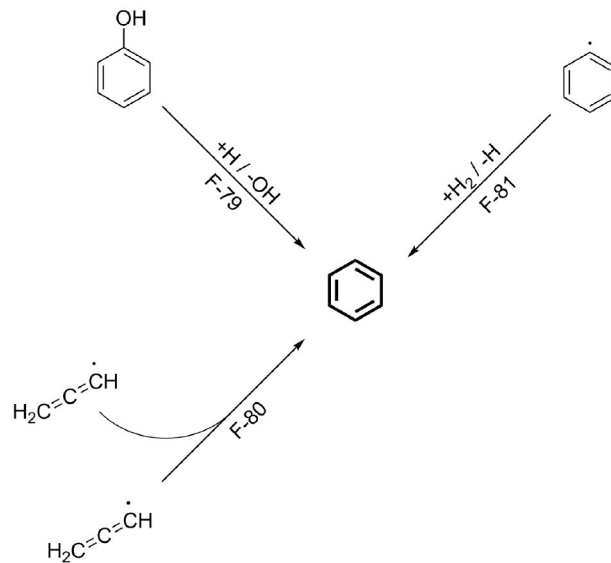


Abb. 5.35. Bildung von Benzol.

5.4.13. Bildung und Abbau von Allen und Propin in der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran

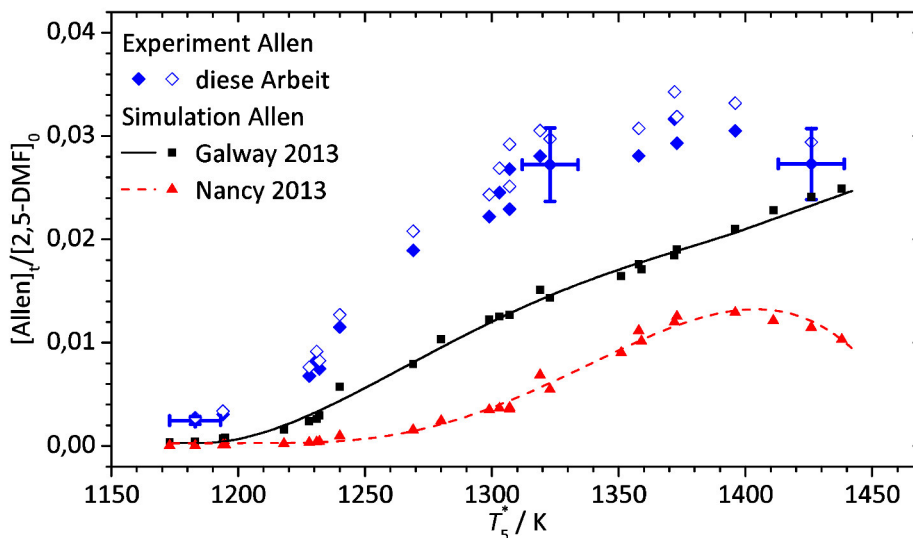


Abb. 5.36. Allen: Produkt der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran.

Die Ausbeuten an Allen und Propin sind in den Abb. 5.36 und 5.37 gezeigt. Die wichtigsten Reaktionspfade und die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse sind in der Abb. 5.38 und den Tab. 5.15 und 5.16 dargestellt. Allen wird hauptsächlich aus Propenyl gebildet (F-82, F-84 und F-85). Im *Nancy13* überwiegt bei hohen Temperaturen jedoch die Bildung aus 1,3-Cyclopentadien (F-43). Die Hauptabbaupfade von Allen sind die Isomerisierungsreaktionen zum Propin (F-90, F-91 und F-89/F-96). Propin wird im *Galway13* bei niedrigen Temperaturen aus einem Hexenoyl (F-92) gebildet. Bei mittleren und hohen Temperaturen dominiert die Isomerisierung von Allen (F-90 und F-91). Im *Nancy13* wird Propin bei niedrigen Temperaturen durch Rekombina-

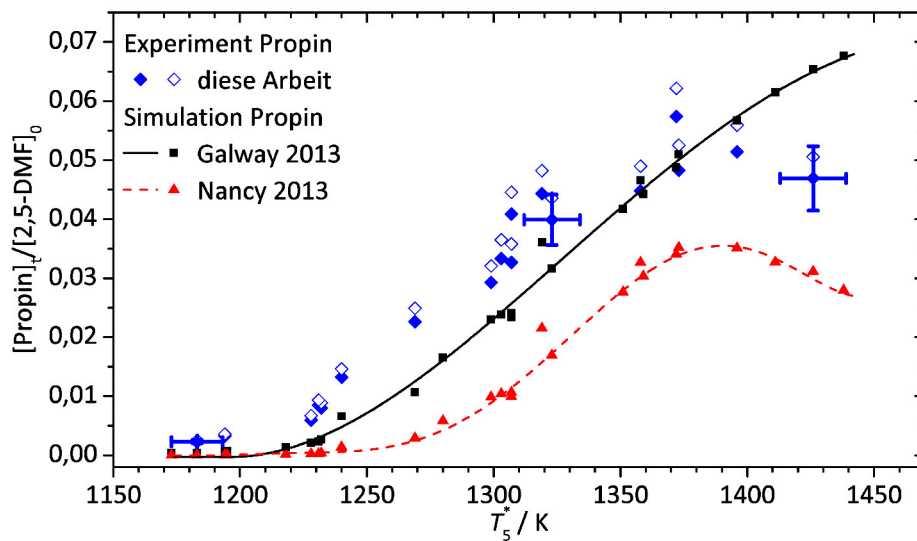


Abb. 5.37. Propin: Produkt der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran.

tion von Ethinyl und Methyl (F-94) gebildet. Bei mittleren und hohen Temperaturen gewinnt die Bildung aus Allen (F-89/F-96) an Bedeutung. Gleichzeitig spielt jedoch auch der Zerfall von 2,3-Butadienal (F-97) unter Bildung von Kohlenstoffmonoxid und Propin bei den höheren Temperaturen eine wichtige Rolle.

Die Maxima der Ausbeute an den Isomeren Allen (Abb. 5.36) und Propin (Abb. 5.37) werden durch *Nancy13* gut vorhergesagt, allerdings wird die Konzentration über den gesamten Temperaturbereich unterschätzt. Die Vorhersage von *Galway13* liegt zwar näher an den im Experiment gefundenen Konzentrationen, gibt aber den Verlauf der Ausbeute mit der Temperatur qualitativ nicht gut wieder.

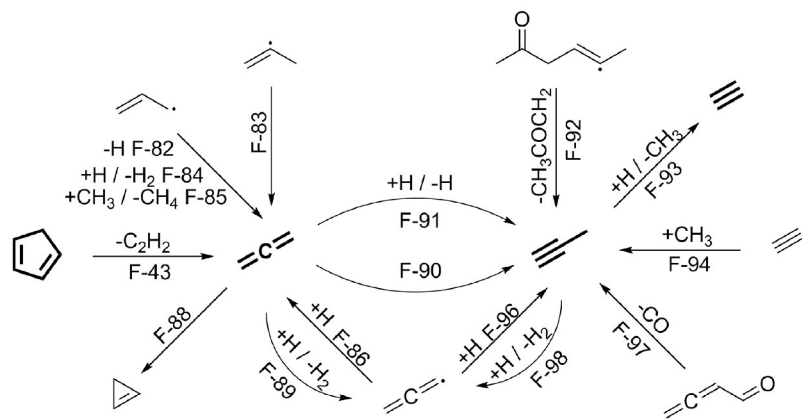


Abb. 5.38. Bildung und Abbau von Allen und Propin in der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran.

Tab. 5.15. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Allenbildung (\mathcal{A}_{ni}) und -abbau (\mathcal{B}_{ni}), normiert auf die Allenbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#399) = 1183 K, T_5^* (#411) = 1319 K und T_5^* (#404) = 1426 K (s. Abb. 5.38).

	<i>Nancy13</i>			<i>Galway13</i>		
	#399	#411	#404	#399	#411	#404
F-82	0,54	0,25	0,13	0,94	0,90	0,84
F-84	0,10	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00
F-85	0,17	0,02	0,01	0,05	0,01	0,01
F-83	0,17	0,13	0,08	0,00	0,00	0,00
F-43	0,00	0,12	0,53	0,00	0,01	0,12
F-86	0,00	0,15	0,06	0,00	0,01	0,00
F-88	0,00	-0,01	-0,11	0,00	-0,04	-0,04
F-89	0,00	-0,05	-0,15	0,00	0,00	-0,01
F-90	-0,01	-0,04	-0,27	-0,02	-0,31	-0,45
F-91	-	-	-	-0,02	-0,24	-0,21

Tab. 5.16. Beiträge der wichtigsten Reaktionen zu Propinbildung (\mathcal{A}_{ni}) und -abbau (\mathcal{B}_{ni}), normiert auf die Propinbildung, für drei Experimente mit T_5^* (#399) = 1183 K, T_5^* (#411) = 1319 K und T_5^* (#404) = 1426 K (s. Abb. 5.38).

	<i>Nancy13</i>			<i>Galway13</i>		
	#399	#411	#404	#399	#411	#404
F-92	-	-	-	0,85	0,11	0,06
F-90	0,05	0,01	0,13	0,02	0,29	0,43
F-91	-	-	-	0,02	0,22	0,20
F-94	0,47	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
F-96	0,07	0,33	0,22	0,00	0,04	0,03
F-97	0,02	0,46	0,42	0,00	0,06	0,06
F-93	0,12	-0,06	-0,29	0,00	-0,13	-0,27
F-98	0,00	-0,06	-0,20	0,00	0,00	-0,01

5.4.14. Weitere Produkte der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran

Weitere Nebenprodukte der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran sind Propen, 1-Buten und 2-Butin. Die Ausbeuten dieser Spezies sind in den Abb. 5.39 bis 5.41 gezeigt.

Die Ausbeute der Alkene Propen (Abb. 5.39) und 1-Buten (Abb. 5.40) werden von *Galway13* sehr viel besser vorhergesagt als von *Nancy13*. *Nancy13* beschreibt zwar die Positionen der Maxima gut, unterschätzt aber die Ausbeuten über den gesamten Temperaturbereich.

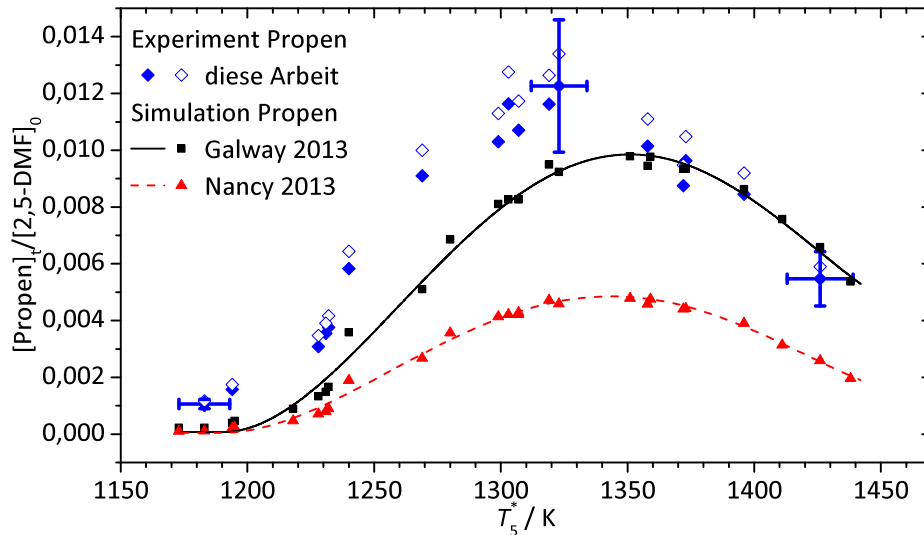


Abb. 5.39. Propen: Produkt der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran.

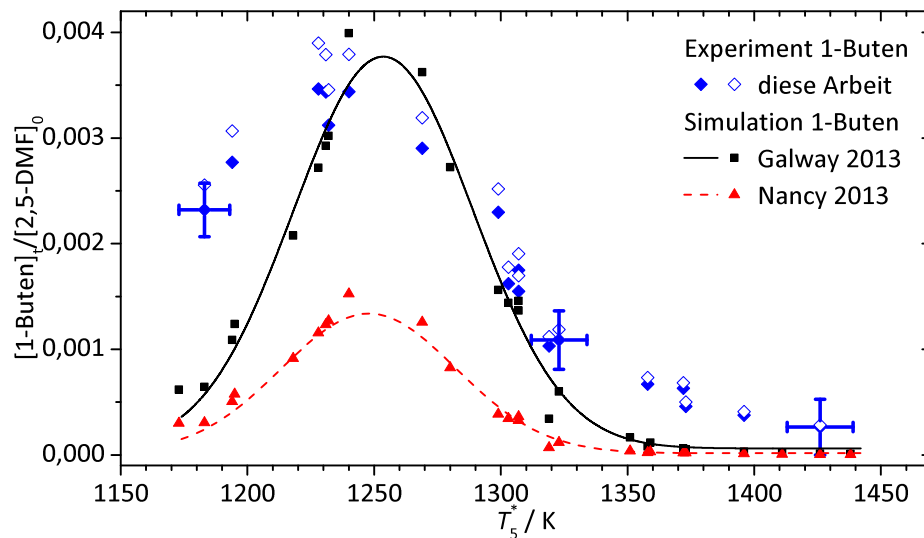


Abb. 5.40. 1-Buten: Produkt der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran.

2-Butin (Abb. 5.41) entsteht durch Isomerisierung aus 1,3-Butadien. Ebenso wie die Ausbeute an 1,3-Butadien (vgl. Abs. 5.4.4) wird auch die Ausbeute an 2-Butin im Maximum durch beide Mechanismen überschätzt.

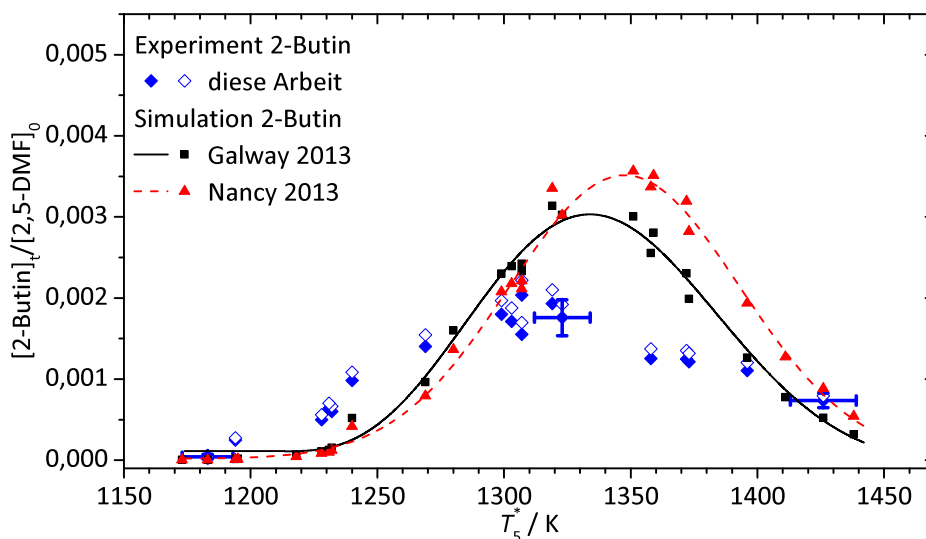


Abb. 5.41. 2-Butin: Produkt der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran.

5.5. Bewertung der Reaktionsmechanismen für die Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran

Der Vergleich von experimentellen Daten und Simulationen in diesem Kapitel führt zu folgender Bewertung der besprochenen Reaktionsmechanismen *Galway13* und *Nancy13*. Die beiden Reaktionsmechanismen zeigen für die Geschwindigkeit des Abbaus von 2,5-Dimethylfuran eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment sowie zueinander. Auch die Ausbeuten der Pyrolyseprodukte Kohlenstoffmonoxid und Ethan werden gut wiedergegeben. Bei den Produkten 1,3-Butadien und 2-Methylfuran stimmen die Vorhersagen der Mechanismen miteinander gut überein, überschätzen jedoch die im Experiment gefundenen Werte. Abweichungen zwischen den Mechanismen gibt es bei den weiteren Produkten. So werden die Hauptprodukte Ethen und Ethin vom *Galway13* besser vorhergesagt. Bei 1,3-Cyclopentadien gibt es im *Galway13* Verbesserungspotenzial und auch 1,3-Butenin und Toluol werden im *Nancy13* besser dargestellt. Bei den weiteren Nebenprodukten zeigt *Galway13* bei den Alkenen sowie bei Allen und Propin die bessere Vorhersage. Beim Benzol liegt die Vorhersage von *Nancy13* dagegen etwas näher an den experimentellen Werten. Abschließend lässt sich sagen, dass beide Mechanismen brauchbare Ergebnisse liefern, die auch bei den Nebenprodukten meist zumindest die Tendenzen der Konzentrationen im Temperaturverlauf richtig darstellen. Bei den absoluten Werten gibt es im Einzelnen noch Verbesserungsbedarf. Beim direkten Vergleich zeigt *Galway13* im Bezug auf die hier gemessenen Ausbeuten eine etwas bessere Vorhersage.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zur Weiterentwicklung der *Single-Pulse*-Technik in Stoßrohranlagen und der Werkzeuge für Simulationen mit chemisch-kinetischen Reaktionsmechanismen. Außerdem werden Experimente und Simulationen durchgeführt, um die Pyrolyse verschiedener biogener Kraftstoffkomponenten zu untersuchen und vorhandene Reaktionsmechanismen aus der Literatur zu validieren.

6.1. Experiment und Simulation

Bei der in dieser Arbeit verwendeten *Single-Pulse*-Technik erhält man eine Gasprobe, die definierten Reaktionsbedingungen unterworfen war. Die Zusammensetzung dieser Probe, die mittels Gaschromatographie bestimmt wird, wird mit Ergebnissen aus Simulationen verglichen und zur Validierung von Reaktionsmechanismen herangezogen. Das hierfür verwendete *Single-Pulse*-Stoßrohr ist mit einer schnellen Probenahme, bestehend aus vier parallelgeschalteten, elektrisch getriebenen Ventilen und einem Probenahmezylinder, ausgerüstet. Das Öffnungs- und Schließverhalten der Ventile wurde in Vorversuchen durch den Einsatz von Druckaufnehmern an unterschiedlichen Positionen untersucht. Der Einfluss des zwischen der Stoßrohrwand und den Ventilen befindlichen Totvolumens wurde durch weitere Experimente und numerische Strömungssimulationen untersucht. Durch die Kenntnis der Vorgänge im Totvolumen konnte eine Abschätzung seines Einflusses auf die Ergebnisse angegeben werden.

Bei der Untersuchung der Druckprofile im Stoßrohr konnte eine Nachkompression der Reaktionsgasmischung hinter der reflektierten Stoßwelle festgestellt werden. Um diese Druckerhöhung und die damit einhergehende Temperaturerhöhung in den Simulationen zu berücksichtigen, werden die experimentell bestimmten Druckprofile in den Simulationen verwendet. Simulationen mit den Reaktionsmechanismen werden mit einer modifizierten Version von Chemkin II durchgeführt.

Die Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle wird aus der Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle errechnet. Mit Hilfe von Referenzsystemen (dem Zerfall von Distickstoffmonoxid und 1,1,1-Trifluorethan) wurde dieser theoretische Wert korrigiert. Da die Simulationen das Druckprofil berücksichtigen, handelt es sich bei den Temperaturen um den Startwert des Temperaturprofils.

Diese Korrekturen führen zu einer guten Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Die Simulationen sind allerdings komplexer als Simulationen bei konstantem Druck. Dennoch sind die Simulationen mit einem Druckprofil für eine Optimierung von Reaktionsmodellen nutzbar.

Für die Untersuchung der verwendeten Reaktionsmechanismen wurden Reaktionsflussanalysen durchgeführt. Dabei wird aus den von der Simulationssoftware ausgegebenen Reaktionsfortschritten der Anteil der Konzentration einer Spezies, die durch

eine Reaktion gebildet wird, an der gesamten Bildung dieser Spezies berechnet. Diese Ergebnisse erlauben es, die Bedeutung einzelner Reaktionen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu bewerten.

Im zweiten in dieser Arbeit verwendeten Stoßrohr wurde zeitaufgelöst die Bildung von Kohlenstoffmonoxid aus 2,5-Dimethylfuran untersucht. Dabei wurde die UV-Absorption bei einer Wellenlänge von 151,0 nm gemessen. Die gewonnenen Daten wurden mit Simulationen verglichen, um die Reaktionsmechanismen zu validieren.

6.2. Pyrolyse von biogenen Kraftstoffkomponenten

Bei den Alkoholen 1-Butanol, 2-Butanol und *iso*-Butanol sowie dem zyklischen Ether 2,5-Dimethylfuran handelt es sich um potentielle biogene Kraftstoffkomponenten. Zur Validierung in der Literatur veröffentlichter Reaktionsmechanismen wurden Experimente zur Pyrolyse dieser Substanzen hinter reflektierten Stoßwellen bei Temperaturen zwischen 1200 K und 1500 K und Drücken von ca. 8 bar durchgeführt. Bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran wurde darüber hinaus auch zeitaufgelöst die Bildung von Kohlenstoffmonoxid bei Drücken zwischen 2,0 bar und 2,5 bar und Temperaturen zwischen 930 K und 1550 K untersucht.

Für die Pyrolyse von Butanol wurden drei Reaktionsmechanismen von Sarathy *et al.* [1] (*Livermore12*), Ranzi und Faravelli [2–5] (*Milano14*) und Moss *et al.* [6] (*Nancy08*) ausgewählt. Die Ausbeuten an den nachgewiesenen Produkten in Simulation und Experiment wurden verglichen. Hinweise auf die Gründe für Abweichungen zwischen den Vorhersagen der verschiedenen Mechanismen und zwischen Mechanismus und Experiment gibt dabei die Reaktionsflussanalyse. Die Vorhersagen von *Livermore12* stimmen bei allen drei betrachteten Butanolisomeren am besten mit den experimentellen Daten überein. *Milano14* zeigt bei der Pyrolyse der Butanole eine Überschätzung der Wassereliminierung aus dem Butanol. Dies hat auch negativen Einfluss auf die Vorhersagen der Ausbeuten an *n*-Buten, Propen und Allen. *Nancy08* weist insgesamt eine schlechtere Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Produktverteilung auf. Dies zeigt sich besonders beim Isomer 2-Butanol. Hier wird die Eliminierung von Wasser stark überschätzt, welches zu einem zu raschen Zerfall von 2-Butanol führt. Der Mechanismus sagt auch hohe Konzentrationen an Butanon (2-Butanolpyrolyse) und Butanal (1-Butanolpyrolyse) voraus, die weder vom Experiment noch von den anderen Mechanismen *Livermore12* und *Milano14* gestützt werden.

Die verwendeten Reaktionsmechanismen der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran sind Somers *et al.* [7] (*Galway13*) und Sirjean *et al.* [8] (*Nancy13*). Die Simulationsergebnisse beider Mechanismen zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung untereinander und sagen die experimentell bestimmten Ausbeuten der Pyrolyseprodukte gut voraus. Für einzelne Produkte gibt es Unterschiede zwischen den von den beiden Mechanismen vorhergesagten Ausbeuten und auch teilweise größere Abweichungen zu den experimentell bestimmten Ausbeuten. So zeigen etwa die Ausbeuten an 1,3-Butadien und 2-Methylfuran in beiden Mechanismen eine Überschätzung des Maximums um ein Vielfaches. Ein weiteres Beispiel ist die Überschätzung der Ausbeute an 1,3-Cyclopentadien bei hohen Temperaturen im *Galway13*. Diese hängt mit dem Bildungsweg aus Phenol zusammen, der im *Nancy13* so nicht vorkommt. Dieser Pfad hat auch Auswirkungen auf die Bildung von Toluol, die im *Galway13* ebenfalls überschätzt wird. Die Identifizie-

rung der für die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment verantwortlichen Pfade in den Mechanismen kann direkt zur Verbesserung der Mechanismen beitragen.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Produktverteilungen machen eine Aussage über die Güte der Simulationsergebnisse. Die Werte ergänzen zudem die Datenbasis für die Optimierung der Mechanismen. Für die Optimierung ist eine größere Anzahl unterschiedlicher experimenteller Datensätze erforderlich. Um Aussagen über einzelne Geschwindigkeitskoeffizienten in den Modellen zu treffen sind zeitaufgelöste Messungen notwendig.

Bei der Pyrolyse von 2,5-Dimethylfuran wurden zeitaufgelöste Messungen der Bildung von Kohlenstoffmonoxid durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation und bestätigen damit die betreffenden Reaktionspfade in den Mechanismen *Galway13* und *Nancy13*.

6.3. Bewertung und Ausblick

Die in dieser Arbeit verwendete Methode der schnellen Probenahme hat sich als gutes Werkzeug zur Gewinnung von Produktverteilungen herausgestellt. Sie hat gegenüber der klassischen *Single-Pulse*-Methode mit *Dump-Tank* (Puffervolumen, das die Mehrfachreflektion der Stoßwelle verhindern soll) einige Vorteile. So ist der Verbrauch an Reaktionsmischung wesentlich geringer, und die einfallende Stoßwelle wird nicht durch die Öffnung des *Dump-Tanks* in der Stoßrohrwand gestört. In der Zeit zwischen Ende des Experiments und Probenahme kann es zudem bei der klassischen Methode zur Homogenisierung des Produktgases entlang des Stoßrohres kommen. Diese Durchmischung wird durch die schnelle Probenahme weitgehend verhindert. Als Nachteil hat sich jedoch das Totvolumen zwischen Stoßrohrwand und den schnell schaltenden Ventilen herausgestellt. Einerseits ist ein großer Durchmesser notwendig, um einen schnellen Durchsatz an Probengas zu gewährleisten, andererseits führt dieser große Durchmesser zu einem größeren Totvolumen. Für die Ventile gilt dabei, dass ein größerer Durchmesser zu höheren Schaltzeiten führt. Die Größe des Probevolumens hat dabei fast keinen Einfluss auf die gewonnene Menge an Probe, da die Durchflussgeschwindigkeit der limitierende Faktor ist und der Gegendruck auch bei einem kleineren Gefäß noch zu gering ist um eine Rolle zu spielen.

Eine mögliche Verbesserung des Versuchsaufbaus wäre die Verwendung einer Probeschleife, mit der eine direkte Injektion in die Gaschromatographen möglich wäre. Eine Säulenschaltung im Gaschromatographen könnte zusätzlich die Analyse der Proben vereinfachen, da so die Proben nicht auf verschiedene Säulen separat aufgegeben werden müssten.

Um möglichst viele verschiedene Sets von experimentellen Daten zu erhalten, ist es sinnvoll, Daten aus Strömungsreaktoren, laminare Flammgeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten biogener Kraftstoffkomponenten zusammen mit den Produktverteilungen aus dieser Arbeit zusammenzuführen. Diese können dann direkt bei der Entwicklung neuer und der Optimierung bestehender Reaktionsmodelle eingesetzt werden. Hierzu gibt es neue interessante Ansätze wie das Verwenden von indirekten Messungen [68] und linearen Transformationsmodellen [58] für die Bestimmung bzw. Optimierung von Geschwindigkeitskoeffizienten.

Literaturverzeichnis

- [1] S. M. Sarathy, S. Vranckx, K. Yasunaga, M. Mehl, P. Oßwald, Pwald, W. K. Metcalfe, C. K. Westbrook, W. J. Pitz, K. Kohse-Höinghaus, R. X. Fernandes und H. J. Curran, A Comprehensive Chemical Kinetic Combustion Model for the Four Butanol Isomers, *Combust. Flame*, **159** (2012) 2028–2055.
- [2] R. Grana, A. Frassoldati, T. Faravelli, U. Niemann, E. Ranzi, R. Seiser, R. Cattolica und K. Seshadri, An Experimental and Kinetic Modeling Study of Combustion of Isomers of Butanol, *Combust. Flame*, **157** (2010) 2137 – 2154.
- [3] A. Frassoldati, R. Grana, T. Faravelli, E. Ranzi, P. Oßwald und K. Kohse-Höinghaus, Detailed Kinetic Modeling of the Combustion of the Four Butanol Isomers in Premixed Low-Pressure Flames, *Combust. Flame*, **159** (2012) 2295 – 2311.
- [4] A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli und E. Ranzi, Kinetic Modeling of the Oxidation of Ethanol and Gasoline Surrogate Mixtures, *Combust. Sci. Technol.*, **182** (2010) 653–667.
- [5] A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, U. Niemann, E. Ranzi, R. Seiser und K. Seshadri, An Experimental and Kinetic Modeling Study of *n*-Propanol and *iso*-Propanol Combustion, *Combust. Flame*, **157** (2010) 2 – 16.
- [6] J. T. Moss, A. M. Berkowitz, M. A. Oehlschlaeger, J. Biet, V. Warth, P.-A. Glaude und F. Battin-Leclerc, An Experimental and Kinetic Modeling Study of the Oxidation of the Four Isomers of Butanol, *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008) 10843–10855.
- [7] 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. Togbe, K. Yasunaga, R. X. Fernandes, C. Lee, R. Tripathi und H. J. Curran, A Comprehensive Experimental and Detailed Chemical Kinetic Modelling Study of 2,5-Dimethylfuran Pyrolysis and Oxidation, *Combust. Flame*, **160** (2013) 2291–2318.
- [8] B. Sirjean, R. Fournet, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, W. Wang und M. A. Oehlschlaeger, Shock Tube and Chemical Kinetic Modeling Study of the Oxidation of 2,5-Dimethylfuran, *J. Phys. Chem. A*, **117** (2013) 1371–1392.
- [9] C. K. Westbrook, Biofuels Combustion, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **64** (2013) 201–219.

- [10] K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, T. A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C. K. Westbrook und P. R. Westmoreland, Biofuel Combustion Chemistry: From Ethanol to Biodiesel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 3572–3597.
- [11] Y. Tashiro, T. Yoshida, T. Noguchi und K. Sonomoto, Recent Advances and Future Prospects for Increased Butanol Production by Acetone-Butanol-Ethanol Fermentation, *Eng. Life Sci.*, **13** (2013) 432–445.
- [12] J. Yanowitz, E. Christensen und R. L. McCormick, Utilization of Renewable Oxygenates as Gasoline Blending Components, Technical Report NREL/TP-5400-50791, National Renewable Energy Laboratory (August 2011).
- [13] S. M. Sarathy, P. Oßwald, N. Hansen und K. Kohse-Höinghaus, Alcohol Combustion Chemistry, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **44** (2014) 40 – 102.
- [14] J. M. Bergthorson und M. J. Thomson, A Review of the Combustion and Emissions Properties of Advanced Transportation Biofuels and their Impact on Existing and Future Engines, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **42** (2015) 1393 – 1417.
- [15] Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu und J. A. Dumesic, Production of Dimethylfuran for Liquid Fuels from Biomass-Derived Carbohydrates, *Nature Lett.*, **447** (2007) 982–986.
- [16] L. D. Schmidt und P. J. Dauenhauer, Hybrid Routes to Biofuels, *Nature*, **447** (2007) 914–915.
- [17] G. Özüylasi, *Validierung von Reaktionsmechanismen für die Synthesegasverbrennung*, Studienarbeit, Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie, Universität Stuttgart (2010).
- [18] C. Naumann, *Reaktionen von Methyl mit Sauerstoff und Stickstoffmonoxid und die O₂-Vibrationsrelaxation bei verbrennungsrelevanten Temperaturen*, Dissertation, Universität Stuttgart (1998).
- [19] J. Herzler, *Untersuchungen der Reaktionen von Rußvorläufermolekülen mit Hilfe der Stosswellentechnik*, Dissertation, Universität Stuttgart (1994).
- [20] W. Tsang und A. Lifshitz, Chapter 16.4 - Chemical and Combustion Kinetics: 16.4 Single-Pulse Shock Tube, in *Handbook of Shock Waves*, Hg. G. Ben-Dor, O. Igra und T. Elperin, Band 3, Seiten 107 – III, Academic Press, Burlington (2001).
- [21] J. Kiecherer, C. Bänsch, T. Bentz und M. Olzmann, Pyrolysis of Ethanol: A Shock-Tube/TOF-MS and Modeling Study, *Proceedings of the Combustion Institute*, **35** (2015) 465 – 472.
- [22] H. S. Glick, J. J. Klein und W. Squire, Single-Pulse Shock Tube Studies of the Kinetics of the Reaction $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$ between 2000–3000°K, *J. Chem. Phys.*, **27** (1957) 850–857.

- [23] A. Lifshitz, M. Bidani und S. Bidani, Thermal Reactions of Cyclic Ethers at High Temperatures. Part 3. Pyrolysis of Tetrahydrofuran Behind Reflected Shocks, *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 3422–3429.
- [24] A. Lifshitz, A. Moran und S. Bidani, Thermal Reactions of Acetonitrile at High Temperatures. Pyrolysis Behind Reflected Shocks, *International Journal of Chemical Kinetics*, **19** (1987) 61–79.
- [25] A. Lifshitz, C. Tamburu und R. Shashua, Thermal Decomposition of 2,5-Dimethylfuran. Experimental Results and Computer Modeling, *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 10655–10670.
- [26] Y. Hidaka, M. Nagayama und M. Suga, The Application of a Quadrupole Mass Spectrometer to a Study of Methane Oxidation in Shock Waves, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51** (1978) 1659–1644.
- [27] Y. Hidaka, S. Shiba, H. Takuma und M. Suga, Thermal Decomposition of Ethane in Shock Waves, *International Journal of Chemical Kinetics*, **17** (1985) 441–453.
- [28] Y. Hidaka, T. Nakamura, A. Miyauchi, T. Shiraishi und H. Kawano, Thermal Decomposition of Propyne and Allene in Shock Waves, *International Journal of Chemical Kinetics*, **21** (1989) 643–666.
- [29] Y. Hidaka, K. Hattori, T. Okuno, K. Inami, T. Abe und T. Koike, Shock-tube and Modeling Study of Acetylene Pyrolysis and Oxidation, *Combust. Flame*, **107** (1996) 401 – 417.
- [30] K. Yasunaga, T. Mikajiri, S. M. Sarathy, T. Koike, F. Gillespie, T. Nagy, J. M. Simmie und H. J. Curran, A Shock Tube and Chemical Kinetic Modeling Study of the Pyrolysis and Oxidation of Butanols, *Combust. Flame*, **159** (2012) 2009–2027.
- [31] C. M. Rosado-Reyes und W. Tsang, Shock Tube Study on the Thermal Decomposition of n-Butanol, *The Journal of Physical Chemistry A*, **116** (2012) 9825–9831.
- [32] C. M. Rosado-Reyes und W. Tsang, Shock Tube Studies on the Decomposition of 2-Butanol, *The Journal of Physical Chemistry A*, **116** (2012) 9599–9606.
- [33] D. F. Schuler, C. Naumann, M. Braun-Unkhoff, U. Riedel und F. Zabel, A Single Pulse Shock Tube Study on the Pyrolysis of 2,5-Dimethylfuran, *Z. Phys. Chem.*, **229** (2014) 529–548.
- [34] P. Friese, J. M. Simmie und M. Olzmann, The Reaction of 2,5-Dimethylfuran with Hydrogen Atoms - An Experimental and Theoretical Study, *Proc. Combust. Inst.*, **34** (2013) 233–239.
- [35] A. W. Johnson, 218. 2-Butyne-1 : 4-diol Part I. Reactions of the Hydroxyl Groups, *T. R. Soc. of Chem. J. Chem. Soc.*, (1946) 1009–1014.
- [36] H. D. Verkruijsse und L. Brandsma, A Detailed Procedure for the Preparation of Butadiyne, *Synth. Commun.*, **21** (1991) 657–659.

- [37] K. Roy, *Kinetische Untersuchungen zur Hochtemperaturpyrolyse und -oxidation von Cyclopentadien und Cyclopentadienyl mit Hilfe der Stoßwellentechnik*, Dissertation, Universität Stuttgart (1999).
- [38] C. Xu, M. Braun-Unkhoff, C. Naumann und P. Frank, A Shock Tube Investigation of H atom Production from the Thermal Dissociation of *ortho*-Benzynes Radicals, *Proc. Combust. Inst.*, **31** (2007) 231–239.
- [39] R. S. Tranter, R. Sivaramakrishnan, N. Srinivasan und K. Brezinsky, Calibration of Reaction Temperatures in a Very High Pressure Shock Tube Using Chemical Thermometers, *Int. J. Chem. Kin.*, **33** (2001) 722–731.
- [40] 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 und J. Warnatz, Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34** (2005) 757–1397.
- [41] P. Frank und T. Just, High-Temperature Reaction-Rate for $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ and $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89** (1985) 181–187.
- [42] W. Tsang und J. Herron, Chemical Kinetic Data Base for Propellant Combustion. I. Reactions Involving NO, NO₂, HNO, HNO₂, HCN and N₂O, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20** (1991) 609 – 663.
- [43] W. Tsang und A. Lifshitz, Kinetic Stability of 1,1,1-Trifluoroethane, *Int. J. Chem. Kin.*, **30** (1998) 621–628.
- [44] A. Matsugi, K. Yasunaga und H. Shiina, Thermal Decomposition of 1,1,1-Trifluoroethane Revisited, *J. Phys. Chem. A*, **118** (2014) 11688–11695.
- [45] R. Kee, F. Rupley und J. Miller, Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics, *Report No. SAND89-8009 Sandia National Laboratories*, (1989).
- [46] S. Gordon und B. J. McBride, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouguet Detonations, Report SP-273, NASA (1971).
- [47] Reaction Design, *Chemkin Software Theory Manual*, 4. Auflage (2006).
- [48] H. Bockhorn, SFB 606: Stationäre Verbrennung: Transportphänomene, Chemische Reaktion, Technische Systeme (2012), <http://gepris.dfg.de/gepris/projekt/5485063>.
- [49] C. Naumann und M. Olzmann, SFB 606 Teilprojekt A2: Kinetik und Mechanismen Zündungs-induzierter Oxidationsreaktionen (2012), <http://gepris.dfg.de/gepris/projekt/5346615>.
- [50] H. Curran, P. Gaffuri, W. Pitz und C. Westbrook, A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation, *Combust. Flame*, **114** (1998) 149 – 177.

- [51] G. Black, H. Curran, S. Pichon, J. Simmie und V. Zhukov, Bio-Butanol: Combustion Properties and Detailed Chemical Kinetic Model, *Combust. Flame*, **157** (2010) 363 – 373.
- [52] Creckmodeling, <http://creckmodeling.chem.polimi.it> (2014).
- [53] V. Warth, N. Stef, P. Glaude, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi und G. Côme, Computer-Aided Derivation of Gas-Phase Oxidation Mechanisms: Application to the Modeling of the Oxidation of n-Butane, *Combust. Flame*, **114** (1998) 81 – 102.
- [54] C. Muller, V. Michel, G. Scacchi und G. M. Come, THERGAS - a Computer-Program for the Evaluation of Thermochemical Data of Molecules and Free-Radicals in the Gas-Phase, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **92** (1995) 1154–1178.
- [55] C. A. Taatjes, N. Hansen, A. McIlroy, J. A. Miller, J. P. Senosiain, S. J. Klippenstein, F. Qi, L. S. Sheng, Y. W. Zhang, T. A. Cool, J. Wang, P. R. Westmoreland, M. E. Law, T. Kasper und K. Kohse-Höinghaus, Enols are common intermediates in hydrocarbon oxidation, *Science*, **308** (2005) 1887–1889.
- [56] S. Saito, Microwave Spectroscopic Detection of Vinyl Alcohol, CH₂=CHOH, *Chem. Phys. Lett.*, **42** (1976) 399–402.
- [57] W. J. Bouma, D. Poppinger und L. Radom, Vinyl Alcohol - Stable Molecule, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 6443–6444.
- [58] T. Methling, M. Braun-Unkhoff und U. Riedel, A Novel Linear Transformation Model for the Analysis and Optimisation of Chemical Kinetics, submitted to *Combust. Theor. Model.*
- [59] M. Grella, V. Amorebieta und A. Colussi, Very Low-Pressure Pyrolysis of Furan, 2-Methylfuran, and 2,5-Dimethylfuran - The Stability of the Furan Ring, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 38–41.
- [60] M. Djokic, H.-H. Carstensen, K. M. V. Geem und G. B. Marin, The Thermal Decomposition of 2,5-Dimethylfuran, *Proc. of the Comb. Inst.*, **34** (2013) 251 – 258.
- [61] P. Friese, T. Bentz, M. Olzmann und J. M. Simmie, Initial Steps in the Pyrolysis of 2,5-Dimethylfuran - An Experimental and Theoretical Study, *Proc. Eur. Combust. Meet. (ECM)*, (2011).
- [62] K. P. Somers, J. M. Simmie, W. K. Metcalfe und H. J. Curran, The Pyrolysis of 2-Methylfuran: a Quantum Chemical, Statistical Rate Theory and Kinetic Modelling Study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 5349.
- [63] J. M. Simmie und W. K. Metcalfe, Ab Initio Study of the Decomposition of 2,5-Dimethylfuran, *J. Phys. Chem. A*, **115** (2011) 8877–8888.

- [64] J. M. Simmie und H. J. Curran, Formation Enthalpies and Bond Dissociation Energies of Alkylfurans. The Strongest C-X Bonds Known?, *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) 5128–5137.
- [65] X. Wu, Z. Huang, T. Yuan, K. Zhang und L. Wei, Identification of Combustion Intermediates in a Low-Pressure Pressure Premixed Laminar 2,5-Dimethylfuran/Oxygen/Argon Flame with Tunable Synchrotron Photoionization, *Combust. Flame*, **156** (2009) 1365 – 1376.
- [66] T. Seta, M. Nakajima und A. Miyoshi, High-Temperature Reactions of OH Radicals with Benzene and Toluene, *The Journal of Physical Chemistry A*, **110** (2006) 5081–5090.
- [67] M. A. Oehlschlaeger, D. F. Davidson und R. K. Hanson, Thermal Decomposition of Toluene: Overall Rate and Branching Ratio, *Proceedings of the Combustion Institute*, **31** (2007) 211 – 219.
- [68] T. Varga, T. Nagy, C. Olm, I. Zsély, R. Pálvögyi, E. Valkó, G. Vincze, M. Cserhádi, H. Curran und T. Turányi, Optimization of a Hydrogen Combustion Mechanism Using Both Direct and Indirect Measurements, *Proc. Combust. Inst.*, **35** (2015) 589 – 596.

A. Reaktionsmechanismen

Tab. A.1. Ausgewählte Reaktionen aus *Livermore12*. Bezeichnung im Text, fortlaufende Nummer im Mechanismus, Reaktionsgleichung im Mechanismus.

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
B-001	1545	$\text{nc4h9oh} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c4h8oh-1} + \text{h2}$
B-002	1550	$\text{nc4h9oh} + \text{oh} \rightleftharpoons \text{c4h8oh-1} + \text{h2o}$
B-003	1544	$\text{nc4h9oh} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c4h8oh-2} + \text{h2}$
B-004	1543	$\text{nc4h9oh} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c4h8oh-3} + \text{h2}$
B-005	1542	$\text{nc4h9oh} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c4h8oh-4} + \text{h2}$
B-006	1534	$\text{nc4h9oh} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{nc3h7} + \text{ch2oh} (+\text{m})$
B-007	1533	$\text{nc4h9oh} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{c2h5} + \text{pc2h4oh} (+\text{m})$
B-008	1532	$\text{nc4h9oh} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{ch3} + \text{c3h6oh} (+\text{m})$
B-009	1537	$\text{nc4h9oh} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{c4h8-1} + \text{h2o} (+\text{m})$
B-010	1598	$\text{nc3h7cho} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c4h8oh-1}$
B-012	1597	$\text{c2h3oh} + \text{c2h5} \rightleftharpoons \text{c4h8oh-1}$
B-013	0314	$\text{c2h3oh} + \text{h} \rightleftharpoons \text{pc2h4oh}$
B-014	0246	$\text{ch3cho} + \text{h} \rightleftharpoons \text{ch3co} + \text{h2}$
B-015	0244	$\text{ch3cho} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{ch3} + \text{hco} (+\text{m})$
B-016	0305	$\text{c2h4} + \text{oh} \rightleftharpoons \text{c2h3oh} + \text{h}$
B-017	0189	$\text{ch3} + \text{ch3} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{c2h6} (+\text{m})$
B-018	0191	$\text{c2h6} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c2h5} + \text{h2}$
B-020	0201	$\text{c2h4} + \text{h} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{c2h5} (+\text{m})$
B-021	0531	$\text{ch3} + \text{c2h4} \rightleftharpoons \text{nc3h7}$
B-022	0306	$\text{c2h4} + \text{oh} \rightleftharpoons \text{pc2h4oh}$
B-024	0299	$\text{c2h4} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c2h3} + \text{h2}$
B-025	0319	$\text{c2h4} + \text{ch3} \rightleftharpoons \text{c2h3} + \text{ch4}$
B-026	0330	$\text{c2h2} + \text{h} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{c2h3} (+\text{m})$
B-027	0640	$\text{c2h2} + \text{ch3} \rightleftharpoons \text{c3h4-p} + \text{h}$
B-028	0593	$\text{c2h2} + \text{ch3} \rightleftharpoons \text{c3h5-s}$
B-029	1604	$\text{c3h6} + \text{ch2oh} \rightleftharpoons \text{c4h8oh-3}$
B-030	0570	$\text{c3h6} + \text{oh} \rightleftharpoons \text{c3h6oh}$
B-031	0538	$\text{c3h5-a} + \text{h} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{c3h6} (+\text{m})$
B-032	0815	$\text{c3h6} + \text{ch3} \rightleftharpoons \text{sc4h9}$
B-033	0525	$\text{h} + \text{c3h6} \rightleftharpoons \text{ic3h7}$
B-034	0553	$\text{c3h6} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c3h5-a} + \text{h2}$
B-035	0556	$\text{c3h6} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c2h4} + \text{ch3}$
B-036	0547	$\text{c3h6} + \text{oh} \rightleftharpoons \text{c3h5-a} + \text{h2o}$
B-037	0537	$\text{c2h3} + \text{ch3} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{c3h6} (+\text{m})$
B-038	0627	$\text{c3h4-a} + \text{c3h5-a} \rightleftharpoons \text{c3h3} + \text{c3h6}$
B-039	0574	$\text{c3h4-a} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c3h5-a}$
B-040	0577	$\text{c3h5-a} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c3h4-a} + \text{h2}$
B-041	1531	$\text{c3h4-a} + \text{oh} \rightleftharpoons \text{ch2cch2oh}$
B-042	1460	$\text{ic4h7} \rightleftharpoons \text{c3h4-a} + \text{ch3}$
B-043	0618	$\text{c3h4-p} \rightleftharpoons \text{c3h4-a}$
B-044	0630	$\text{c3h4-p} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c3h4-a} + \text{h}$
B-045	0625	$\text{c3h4-a} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c3h3} + \text{h2}$
B-046	0643	$\text{c3h3} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c3h4-a}$

Tab. A.1 – Fortsetzung

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
B-047	1600	$c4h8-1+oh \rightleftharpoons c4h8oh-2$
B-048	0823	$c3h5-a+ch3(+m) \rightleftharpoons c4h8-1(+m)$
B-049	0818	$c4h8-1+h \rightleftharpoons sc4h9$
B-050	0816	$c4h8-1+h \rightleftharpoons pc4h9$
B-051	0828	$c4h8-1+h \rightleftharpoons c4h71-3+h2$
B-052	0978	$c4h4+h \rightleftharpoons c4h5-n$
B-053	0979	$c4h4+h \rightleftharpoons c4h5-i$
B-055	0985	$c3h3+hcco \rightleftharpoons c4h4+co$
B-056	0987	$c3h3+ch2 \rightleftharpoons c4h4+h$
B-058	1009	$h2cc+c2h2(+m) \rightleftharpoons c4h4(+m)$
B-060	0981	$c4h4+h \rightleftharpoons c4h3-i+h2$
B-061	0980	$c4h4+h \rightleftharpoons c4h3-n+h2$
B-063	0913	$c2h3+c2h2 \rightleftharpoons c4h4+h$
B-065	1725	$sc4h9oh(+m) \rightleftharpoons c2h5+sc2h4oh(+m)$
B-066	1769	$sc4h9oh+h \rightleftharpoons sc4h8oh-1+h2$
B-067	1767	$sc4h9oh+h \rightleftharpoons sc4h8oh-3+h2$
B-068	1768	$sc4h9oh+h \rightleftharpoons sc4h8oh-2+h2$
B-069	1766	$sc4h9oh+h \rightleftharpoons sc4h8ohm+h2$
B-070	1734	$sc4h9oh(+m) \rightleftharpoons h2o+c4h8-2(+m)$
B-071	1733	$sc4h9oh(+m) \rightleftharpoons h2o+c4h8-1(+m)$
B-072	1724	$sc4h9oh(+m) \rightleftharpoons ch3+ic3h6oh(+m)$
B-073	1726	$sc4h9oh(+m) \rightleftharpoons ch3+c3h6oh-1(+m)$
B-075	1876	$oh+c4h8-1 \rightleftharpoons sc4h8ohm$
B-076	0829	$c4h8-1+h \rightleftharpoons c4h71-4+h2$
B-078	1884	$c4h8-2+oh \rightleftharpoons sc4h8oh-2$
B-079	0817	$c4h8-2+h \rightleftharpoons sc4h9$
B-080	0851	$h+c4h71-3 \rightleftharpoons c4h8-2$
B-081	0853	$c4h8-2+h \rightleftharpoons c4h71-3+h2$
B-082	0585	$c3h5-a+c3h5-a \rightleftharpoons c3h4-a+c3h6$
B-083	1677	$ic3h5oh+h \rightleftharpoons c3h6+oh$
B-084	1679	$ch3chchoh+h \rightleftharpoons c3h6+oh$
B-085	1697	$c3h6+oh \rightleftharpoons ic3h6oh$
B-086	0532	$h+c3h6 \rightleftharpoons nc3h7$
B-087	1887	$sc2h4oh+c2h4 \rightleftharpoons sc4h8oh-3$
B-088	0814	$c2h5+c2h4 \rightleftharpoons pc4h9$
B-089	0869	$c2h4+c2h3 \rightleftharpoons c4h71-4$
B-092	0382	$sc2h4oh \rightleftharpoons c2h3oh+h$
B-093	0381	$sc2h4oh \rightleftharpoons ch3cho+h$
B-094	1877	$c2h3oh+c2h5 \rightleftharpoons sc4h8ohm$
B-097	1102	$c2h5+ch3cho \rightleftharpoons sc4h9o$
B-099	0889	$c4h6 \rightleftharpoons c4h4+h2$
B-100	1823	$ic4h9oh+h \rightleftharpoons ic4h8oh-1+h2$
B-101	1822	$ic4h9oh+h \rightleftharpoons ic4h8oh-2+h2$
B-102	1821	$ic4h9oh+h \rightleftharpoons ic4h8oh-3+h2$
B-103	1735	$ic4h9oh(+m) \rightleftharpoons ic3h7+ch2oh(+m)$
B-104	1742	$ic4h9oh(+m) \rightleftharpoons h2o+ic4h8(+m)$
B-105	1736	$ic4h9oh(+m) \rightleftharpoons c3h6oh-2+ch3(+m)$
B-106	1872	$ch2oh+c3h6 \rightleftharpoons ic4h8oh-3$
B-107	1266	$c3h6+ch3 \rightleftharpoons ic4h9$
B-108	1440	$ic4h8+h \rightleftharpoons c3h6+ch3$
B-109	0554	$c3h6+h \rightleftharpoons c3h5-s+h2$
B-110	0195	$c2h6+ch3 \rightleftharpoons c2h5+ch4$
B-111	1678	$ch3chchoh+h \rightleftharpoons c2h3oh+ch3$

Tab. A.1 – Fortsetzung

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
B-112	1702	ch3+c2h3oh<=>c3h6oh-1
B-113	0213	ch3cho+h<=>c2h5o
B-117	0599	c3h4-p+h<=>c3h5-t
B-118	0631	c3h4-p+h<=>c3h5-s
B-119	0642	c3h3+h<=>c3h4-p
B-120	0633	c3h4-p+h<=>c3h3+h2
B-122	0824	h+c4h71-3<=>c4h8-1
B-124	0871	c4h6+h<=>c4h71-3
B-125	0912	c4h71-4<=>c4h6+h
B-126	0950	c4h612<=>c4h6
B-127	0951	c4h6-2<=>c4h6
B-128	0892	c4h6+h<=>c2h4+c2h3
B-129	1010	h2cc+c2h4<=>c4h6
B-130	0890	c4h6+h<=>c4h5-n+h2
B-131	0891	c4h6+h<=>c4h5-i+h2
B-135	1871	ic4h8+oh<=>ic4h8oh-2
B-136	1441	ic4h8+h<=>ic4h7+h2
B-137	1265	ic4h8+h<=>ic4h9
B-138	1439	ic4h8<=>ic4h7+h

Tab. A.2. Ausgewählte Reaktionen aus *Milano14*. Bezeichnung im Text, fortlaufende Nummer im Mechanismus, Reaktionsgleichung im Mechanismus.

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
B-001	6598	H+N1C4H9OH=>H2+CH3CH2CH2CHOH
B-002	6599	OH+N1C4H9OH=>H2O+CH3CH2CH2CHOH
B-003	6559	H+N1C4H9OH=>H2+CH3CH2CHCH2OH
B-004	6520	H+N1C4H9OH=>H2+CH3CHCH2CH2OH
B-005	6481	H+N1C4H9OH=>H2+CH2CH2CH2CH2OH
B-006	1597	N1C4H9OH=NC3H7+CH2OH
B-007	1595	N1C4H9OH=C2H5+C2H4OH
B-008	1596	N1C4H9OH=CH3+CH2CH2CH2OH
B-009	1604	N1C4H9OH=NC4H8+H2O
B-010	1612	CH3CH2CH2CHOH=C3H7CHO+H
B-011	1613	CH3CH2CH2CHOH=CH3CHO+C2H5
B-014	0396	H+CH3CHO=H2+CH3CO
B-015	0154	CH3CHO=CH3+HCO
B-017	0024	CH3+CH3(+M)=C2H6(+M)
B-018	0407	H+C2H6=H2+C2H5
B-019	0135	C2H6=C2H4+H2
B-020	0085	C2H4+H(+M)=C2H5(+M)
B-021	0096	NC3H7=CH3+C2H4
B-022	0547	OH+C2H4(+M)=C2H4OH(+M)
B-023	0032	C2H4(+M)=H2+C2H2(+M)
B-024	1866	H+C2H4=>H2+C2H3
B-025	1870	CH3+C2H4=>CH4+C2H3
B-026	0084	C2H2+H(+M)=C2H3(+M)
B-027	0111	PC3H4+H=C2H2+CH3
B-028	0090	CHCHCH3=CH3+C2H2
B-029	1608	CH3CHCH2CH2OH=C3H6+CH2OH
B-030	1568	CH3CHCH2OH=C3H6+OH
B-031	0027	H+CH2CHCH2(+M)=C3H6(+M)

Tab. A.2 – Fortsetzung

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
B-032	0761	$\text{NC}_4\text{H}_9\text{S}=\text{CH}_3+\text{C}_3\text{H}_6$
B-033	0094	$\text{IC}_3\text{H}_7=\text{H}+\text{C}_3\text{H}_6$
B-034	0391	$\text{H}+\text{C}_3\text{H}_6=\text{CH}_2\text{CHCH}_2+\text{H}_2$
B-036	0415	$\text{OH}+\text{C}_3\text{H}_6\Rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{CHCH}_2$
B-037	0036	$\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})=\text{C}_3\text{H}_6(+\text{M})$
B-038	1946	$\text{C}_3\text{H}_3+\text{C}_3\text{H}_6\Rightarrow\text{AC}_3\text{H}_4+\text{CH}_2\text{CHCH}_2$
B-039	0088	$\text{AC}_3\text{H}_4+\text{H}(+\text{M})=\text{CH}_2\text{CHCH}_2(+\text{M})$
B-040	0026	$\text{H}+\text{CH}_2\text{CHCH}_2=\text{H}_2+\text{AC}_3\text{H}_4$
B-042	0108	$\text{IC}_4\text{H}_7=\text{CH}_3+\text{AC}_3\text{H}_4$
B-043	0083	$\text{AC}_3\text{H}_4=\text{PC}_3\text{H}_4$
B-045	0397	$\text{AC}_3\text{H}_4+\text{H}=\text{C}_3\text{H}_3+\text{H}_2$
B-046	0034	$\text{C}_3\text{H}_3+\text{H}(+\text{M})=\text{AC}_3\text{H}_4(+\text{M})$
B-047	1611	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}=\text{NC}_4\text{H}_8+\text{OH}$
B-048	0040	$\text{NC}_4\text{H}_8=\text{CH}_2\text{CHCH}_2+\text{CH}_3$
B-049	0762	$\text{NC}_4\text{H}_9\text{S}=\text{H}+\text{NC}_4\text{H}_8$
B-050	0759	$\text{NC}_4\text{H}_9\text{P}=\text{H}+\text{NC}_4\text{H}_8$
B-051	2156	$\text{H}+\text{NC}_4\text{H}_8\Rightarrow\text{H}_2+\text{SC}_4\text{H}_7$
B-054	0100	$\text{C}_4\text{H}_5=\text{H}+\text{C}_4\text{H}_4$
B-055	0376	$\text{HCCO}+\text{C}_3\text{H}_3=\text{C}_4\text{H}_4+\text{CO}$
B-056	0114	$\text{C}_3\text{H}_3+\text{CH}_2\text{S}=\text{C}_4\text{H}_4+\text{H}$
B-057	0101	$\text{H}+\text{C}_4\text{H}_4=\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_2\text{H}_2$
B-059	0139	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_2=\text{C}_4\text{H}_4$
B-062	2082	$\text{H}+\text{C}_4\text{H}_4\Rightarrow\text{H}_2+\text{C}_4\text{H}_3$
B-063	0043	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{C}_2\text{H}_2=\text{C}_4\text{H}_4+\text{H}$
B-064	0141	$\text{C}_4\text{H}_4=\text{C}_4\text{H}_2+\text{H}_2$
B-065	1625	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}=\text{C}_2\text{H}_5+\text{CH}_3\text{CHOH}$
B-066	6793	$\text{H}+\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}\Rightarrow\text{H}_2+\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COHCH}_3$
B-067	6871	$\text{H}+\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}\Rightarrow\text{H}_2+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$
B-068	6832	$\text{H}+\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}\Rightarrow\text{H}_2+\text{CH}_3\text{CHCHOHCH}_3$
B-069	6715	$\text{H}+\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}\Rightarrow\text{H}_2+\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2$
B-071	1634	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}=\text{NC}_4\text{H}_8+\text{H}_2\text{O}$
B-071a	1635	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}\Rightarrow.999\text{NC}_4\text{H}_8+.999\text{H}_2\text{O}+.001\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
B-072	1627	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}=\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$
B-073	1626	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}=\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}$
B-074	1636	$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}=\text{MEK}+\text{H}_2$
B-075	1638	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2=\text{OH}+\text{NC}_4\text{H}_8$
B-076a	1784	$\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_5+\text{H}_2\Rightarrow\text{NC}_4\text{H}_8+\text{H}$
B-076b	2194	$\text{H}+\text{NC}_4\text{H}_8\Rightarrow\text{H}_2+\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_5$
B-082	0076	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2+\text{CH}_2\text{CHCH}_2\Rightarrow\text{AC}_3\text{H}_4+\text{C}_3\text{H}_6$
B-085	1588	$\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3=\text{C}_3\text{H}_6+\text{OH}$
B-086	0097	$\text{NC}_3\text{H}_7=\text{H}+\text{C}_3\text{H}_6$
B-087	1649	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3=\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_3\text{CHOH}$
B-088	0758	$\text{NC}_4\text{H}_9\text{P}=\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_4$
B-089	0105	$\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_5=\text{C}_2\text{H}_3+\text{C}_2\text{H}_4$
B-090	0046	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_4=\text{C}_4\text{H}_6$
B-091	0077	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2+\text{C}_3\text{H}_3\Rightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_4\text{H}_6$
B-093	0546	$\text{CH}_3\text{CHOH}+\text{M}=\text{H}+\text{CH}_3\text{CHO}+\text{M}$
B-095	1637	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2=\text{C}_2\text{H}_5+\text{CH}_3\text{CHO}$
B-096	1570	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}=\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_3$
B-097	1640	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOCH}_3=\text{CH}_3\text{CHO}+\text{C}_2\text{H}_5$
B-099	0047	$\text{C}_4\text{H}_6=\text{C}_4\text{H}_4+\text{H}_2$
B-100	6988	$\text{H}+\text{IC}_4\text{H}_9\text{OH}\Rightarrow\text{H}_2+\text{CH}_3\text{CHCH}_3\text{CHOH}$
B-101	7027	$\text{H}+\text{IC}_4\text{H}_9\text{OH}\Rightarrow\text{H}_2+\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{OHCH}_3$

Tab. A.2 – Fortsetzung

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
B-102	7066	$\text{H} + \text{IC}_4\text{H}_9\text{OH} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OHCH}_3$
B-103	1667	$\text{IC}_4\text{H}_9\text{OH} = \text{IC}_3\text{H}_7 + \text{CH}_2\text{OH}$
B-104	1673	$\text{IC}_4\text{H}_9\text{OH} = \text{IC}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$
B-105	1666	$\text{IC}_4\text{H}_9\text{OH} = \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_3$
B-106	1682	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OHCH}_3 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6$
B-107	0763	$\text{IC}_4\text{H}_9\text{P} = \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$
B-109	1782	$\text{CHCHCH}_3 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$
B-110	1800	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3$
B-114	0155	$\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 \Rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3$
B-115	0319	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$
B-116	0597	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3\text{CHO} \Rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCO}$
B-117	0092	$\text{H} + \text{PC}_3\text{H}_4 = \text{CH}_2\text{CCH}_3$
B-118	0087	$\text{PC}_3\text{H}_4 + \text{H} (+\text{M}) = \text{CHCHCH}_3 (+\text{M})$
B-119	0035	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{H} (+\text{M}) = \text{PC}_3\text{H}_4 (+\text{M})$
B-120	0399	$\text{PC}_3\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}_2$
B-121	1646	$\text{CH}_3\text{CHCHOHCH}_3 = \text{OH} + \text{NC}_4\text{H}_8$
B-122	0041	$\text{SC}_4\text{H}_7 + \text{H} (+\text{M}) = \text{NC}_4\text{H}_8 (+\text{M})$
B-123	0142	$\text{NC}_4\text{H}_8 = \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2$
B-124	0103	$\text{SC}_4\text{H}_7 = \text{H} + \text{C}_4\text{H}_6$
B-125	0106	$\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_5 = \text{H} + \text{C}_4\text{H}_6$
B-132	2120	$\text{H} + \text{C}_4\text{H}_6 \Rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_5$
B-133	0145	$\text{AC}_3\text{H}_4 + \text{AC}_3\text{H}_4 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_4$
B-134	0117	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{IC}_4\text{H}_7 \Rightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$
B-135	1679	$\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{OHCH}_3 = \text{OH} + \text{IC}_4\text{H}_8$
B-136	2231	$\text{H} + \text{IC}_4\text{H}_8 \Rightarrow \text{H}_2 + \text{IC}_4\text{H}_7$
B-137	0764	$\text{IC}_4\text{H}_9\text{P} = \text{H} + \text{IC}_4\text{H}_8$
B-138	0042	$\text{IC}_4\text{H}_8 = \text{IC}_4\text{H}_7 + \text{H}$

Tab. A.3. Ausgewählte Reaktionen aus *Nancy08*. Bezeichnung im Text, fortlaufende Nummer im Mechanismus, Reaktionsgleichung im Mechanismus.

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
B-001	0155	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH-1} + \text{R}_1\text{H} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{R}_{25}\text{C}_4\text{H}_9\text{OL}$
B-002	0171	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH-1} + \text{R}_2\text{OH} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}_{25}\text{C}_4\text{H}_9\text{OL}$
B-003	0159	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH-1} + \text{R}_1\text{H} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{R}_{29}\text{C}_4\text{H}_9\text{OL}$
B-004	0158	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH-1} + \text{R}_1\text{H} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{R}_{28}\text{C}_4\text{H}_9\text{OL}$
B-005	0157	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH-1} + \text{R}_1\text{H} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{R}_{27}\text{C}_4\text{H}_9\text{OL}$
B-006	0003	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH-1} = \text{R}_{19}\text{C}_3\text{H}_7 + \text{R}_6\text{CH}_2\text{OH}$
B-007	0004	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH-1} = \text{R}_{11}\text{C}_2\text{H}_5 + \text{R}_{23}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
B-008	0005	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH-1} = \text{R}_4\text{CH}_3 + \text{R}_{43}\text{C}_3\text{H}_7\text{OL}$
B-009	0018	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH-1} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_8\text{-1Y}$
B-010	0052	$\text{R}_{25}\text{C}_4\text{H}_9\text{OL} \Rightarrow \text{R}_1\text{H} + \text{C}_4\text{H}_8\text{OA}$
B-011	0111	$\text{R}_{25}\text{C}_4\text{H}_9\text{OL} \Rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{R}_{11}\text{C}_2\text{H}_5$
B-014	0775	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{R}_1\text{H} = \text{H}_2 + \text{R}_{14}\text{CH}_3\text{CO}$
B-015	0672	$\text{R}_5\text{CHO} + \text{R}_4\text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{CHO}$
B-017	0569	$\text{R}_4\text{CH}_3 + \text{R}_4\text{CH}_3 (+\text{M}) \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$
B-018	0606	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{R}_1\text{H} = \text{R}_{11}\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$
B-019	0605	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_4\text{Z} + \text{H}_2 + \text{M}$
B-020	0595	$\text{R}_{11}\text{C}_2\text{H}_5 (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_4\text{Z} + \text{R}_1\text{H} (+\text{M})$
B-021	0047	$\text{R}_{19}\text{C}_3\text{H}_7 \Rightarrow \text{R}_4\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{Z}$
B-022	0804	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Z} + \text{R}_2\text{OH} (+\text{M}) = \text{R}_{23}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} (+\text{M})$
B-023	0591	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Z} + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_2\text{T} + \text{H}_2 + \text{M}$

Tab. A.3 – Fortsetzung

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
B-024	0593	$C2H4Z+R1H=R10C2H3V+H2$
B-025	0594	$C2H4Z+R4CH3=CH4+R10C2H3V$
B-026	0584	$R10C2H3V(+M)=C2H2T+R1H(+M)$
B-027	1082	$pC3H4+R1H=C2H2T+R4CH3$
B-028	1132	$R4CH3+C2H2T=sC3H5$
B-029	0057	$R28C4H9OL=>R6CH2OH+C3H6Y$
B-030	0103	$R46C3H7OL=>R2OH+C3H6Y$
B-031	0545	$RC3H5Y+R1H=>C3H6Y$
B-032	0093	$R41C4H9=>R4CH3+C3H6Y$
B-033	0096	$R42C3H7=>R1H+C3H6Y$
B-034	0402	$C3H6Y+R1H=>RC3H5Y+H2$
B-036	0403	$C3H6Y+R2OH=>RC3H5Y+H2O$
B-038	1113	$aC3H4+RC3H5Y=C3H3+C3H6Y$
B-039	1101	$aC3H4+R1H(+M)=RC3H5Y(+M)$
B-042	1117	$aC3H4+R4CH3=iC4H7$
B-043	1098	$aC3H4=pC3H4$
B-045	1108	$aC3H4+R1H=C3H3+H2$
B-046	1099	$aC3H4+M=C3H3+R1H+M$
B-047	0060	$R29C4H9OL=>R2OH+C4H8-1Y$
B-048	0548	$RC3H5Y+R4CH3=>C4H8-1Y$
B-049a	0094	$R41C4H9=>R1H+C4H8-1Y$
B-049b	1017	$C4H8-1Y+R1H=>R41C4H9$
B-050a	0050	$R20C4H9=>R1H+C4H8-1Y$
B-050b	1016	$C4H8-1Y+R1H=>R20C4H9$
B-051b	1024	$C4H8-1Y+R1H=>C4H7Y+H2$
B-051a	1023	$C4H8-1Y+R1H=>C4H7Y+H2$
B-052	1194	$nC4H5(+M)=R1H+C4H4(+M)$
B-053	1203	$iC4H5(+M)=R1H+C4H4(+M)$
B-056	1175	$C3H3+B5CH2=C4H4+R1H$
B-057	1178	$C2H4Z+R9C2HT=C4H4+R1H$
B-060	1180	$C4H4+R1H=iC4H3+H2$
B-061	1179	$C4H4+R1H=nC4H3+H2$
B-063	1176	$R10C2H3V+C2H2T=>C4H4+R1H$
B-065	0009	$C4H9OH-2=R11C2H5+R24C2H4OH$
B-066	0164	$C4H9OH-2+R1H=>H2+R34C4H9OL$
B-067	0161	$C4H9OH-2+R1H=>H2+R31C4H9OL$
B-068	0162	$C4H9OH-2+R1H=>H2+R32C4H9OL$
B-069	0160	$C4H9OH-2+R1H=>H2+R30C4H9OL$
B-070	0020	$C4H9OH-2=>H2O+C4H8-2Y$
B-071	0019	$C4H9OH-2=>H2O+C4H8-1Y$
B-072	0010	$C4H9OH-2=R4CH3+R45C3H7OL$
B-073	0006	$C4H9OH-2=R44C3H7OL+R4CH3$
B-075	0064	$R30C4H9OL=>R2OH+C4H8-1Y$
B-077	1063	$C4H7-1+R1H=C4H8-1Y$
B-078	0068	$R32C4H9OL=>R2OH+C4H8-2Y$
B-079b	1039	$C4H8-2Y+R1H=>R41C4H9$
B-079a	0095	$R41C4H9=>R1H+C4H8-2Y$
B-080	1064	$C4H7Y+R1H=C4H8-2Y$
B-081	1043	$C4H8-2Y+R1H=>C4H7Y+H2$
B-085	0101	$R45C3H7OL=>R2OH+C3H6Y$
B-086a	0048	$R19C3H7=>R1H+C3H6Y$
B-086b	0338	$C3H6Y+R1H=>R19C3H7$
B-086c	0339	$C3H6Y+R1H=>R19C3H7$

Tab. A.3 – Fortsetzung

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
B-087	0066	R31C4H9OL=>R24C2H4OH+C2H4Z
B-088	0049	R20C4H9=>R11C2H5+C2H4Z
B-089	1061	C4H7-1=C2H4Z+R10C2H3V
B-093	0806	R24C2H4OH=CH3CHO+R1H
B-095	0112	R30C4H9OL=>CH3CHO+R11C2H5
B-096	0113	R44C3H7OL=>CH3CHO+R4CH3
B-097	0072	R33C4H9OE=>R11C2H5+CH3CHO
B-098	1020	C4H8-1Y+R2OH=>R11C2H5+CH3CHO
B-099	1141	C4H6Z2=C4H4+H2
B-100	0168	iso-C4H9OH+R1H=>H2+R38C4H9OL
B-101	0165	iso-C4H9OH+R1H=>H2+R35C4H9OL
B-102	0166	iso-C4H9OH+R1H=>H2+R36C4H9OL
B-103	0012	iso-C4H9OH=R6CH2OH+R42C3H7
B-104	0021	iso-C4H9OH=>H2O+iC4H8Y
B-105	0011	iso-C4H9OH=R4CH3+R46C3H7OL
B-106	0082	R36C4H9OL=>R6CH2OH+C3H6Y
B-107	0106	R47C4H9=>R4CH3+C3H6Y
B-110	0608	C2H6+R4CH3=R11C2H5+CH4
B-113	0803	R15C2H5O=CH3CHO+R1H
B-114	0346	C3H6Y+R2OH=>R4CH3+CH3CHO
B-117	1083	pC3H4+R1H(+M)=tC3H5(+M)
B-118	1084	pC3H4+R1H(+M)=sC3H5(+M)
B-119	1078	pC3H4+M=C3H3+R1H+M
B-120	1086	pC3H4+R1H=C3H3+H2
B-124	1147	C4H6Z2+R1H=C4H7Y
B-125	1146	C4H6Z2+R1H=C4H7-1
B-126	1162	C4H6-12=C4H6Z2
B-130	1144	C4H6Z2+R1H=nC4H5+H2
B-131	1145	C4H6Z2+R1H=iC4H5+H2
B-133	1191	aC3H4+aC3H4=C2H4Z+C4H4
B-135	0079	R35C4H9OL=>R2OH+iC4H8Y
B-136	1053	iC4H8Y+R1H=>iC4H7+H2
B-137	0107	R47C4H9=>R1H+iC4H8Y
B-138	1055	iC4H7+R1H=iC4H8Y

Tab. A.4. Ausgewählte Reaktionen aus *Nancy13*. Bezeichnung im Text, fortlaufende Nummer im Mechanismus, Reaktionsgleichung im Mechanismus.

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
F-01	0004	DMF=M4C6H8O
F-02	0041	DMF+R1H=R1C6H7O+H2
F-03	0094	DMF+R1H=MF+R4CH3
F-04	0095	DMF+R1H=R14CH3CO+C4H6Z2
F-05	0046	DMF+R4CH3=R1C6H7O+CH4
F-06	0002	R1C6H7O+R1H(+M)=DMF(+M)
F-07	0018	DMF=B2
F-08	0005	DMF=CA1
F-10	0001	DMF=M5F-2yl+R4CH3
F-11	0003	DMF-3yl+R1H(+M)=DMF(+M)
F-12	0533	R14CH3CO(+M)<=>R4CH3+B2CO(+M)
F-13	1235	bicycle=C5H5#+B2CO
F-14	0064	R7C6H7O=C5H7-1s+B2CO

Tab. A.4 – Fortsetzung

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
F-15	0065	$R9C6H7O=C5H7\#Y+B2CO$
F-17	0153	$OCCHCHCHCH2=B2CO+nC4H5$
F-18	0467	$R4CH3+R4CH3(+M)\rightleftharpoons C2H6(+M)$
F-19	0469	$C2H6+R1H\rightleftharpoons R11C2H5+H2$
F-20	0473	$C2H6+R4CH3\rightleftharpoons R11C2H5+CH4$
F-21	0976	$C2H4Z+R10C2H3V=C4H6Z2+R1H$
F-23	0978	$C4H6Z2+R1H=iC4H5+H2$
F-24	0982	$C4H6Z2+R4CH3=iC4H5+CH4$
F-25	0977	$C4H6Z2+R1H=nC4H5+H2$
F-26	0981	$C4H6Z2+R4CH3=nC4H5+CH4$
F-27	0979	$C4H6Z2+R1H=C4H7-1$
F-28	0479	$C2H4Z+R1H(+M)\rightleftharpoons R11C2H5(+M)$
F-29	1049	$C4H7-1=C2H4Z+R10C2H3V$
F-30	0569	$C2H4Z+R4CH3\rightleftharpoons R10C2H3V+CH4$
F-31	0941	$nC4H5=C2H2T+R10C2H3V$
F-32	0580	$C2H2T+R1H(+M)\rightleftharpoons R10C2H3V(+M)$
F-33	0908	$iC4H3+R1H=2C2H2T$
F-36	1185	$C5H7-1s=C2H2T+RC3H5Y$
F-38	0744	$C2H2T+R4CH3\rightleftharpoons sC3H5$
F-39	1188	$C5H7\#=C5H6\#+R1H$
F-40	1189	$C5H7\#Y=C5H6\#+R1H$
F-41	1121	$C5H5\#+R1H=C5H6\#$
F-43	1120	$C5H6\#=C2H2T+aC3H4$
F-44	1123	$C5H6\#+R1H=C5H5\#+H2$
F-45	1128	$C5H6\#+R4CH3=C5H5\#+CH4$
F-46	0952	$iC4H5(+M)=R1H+C4H4(+M)$
F-48	0959	$C4H5-1s=R1H+C4H4$
F-49	0920	$C4H4+R1H=nC4H3+H2$
F-51	0921	$C4H4+R1H=iC4H3+H2$
F-53	0918	$C4H4+R1H=>R10C2H3V+C2H2T$
F-54	0906	$iC4H3(+M)=C4H2+R1H(+M)$
F-55	0910	$iC4H3+R1H=C4H2+H2$
F-58	0139	$MF+R1H=furylCH2+H2$
F-60	0130	$MF=CH3COCHCCH2$
F-62	0131	$MF=CH3CHCCHCHO$
F-63	0155	$MF+R1H=furan+R4CH3$
F-64	1277	$toluene=benzyl+R1H$
F-65	1278	$toluene=C6H5\#+R4CH3$
F-66	1295	$toluene+C5H5\#=benzyl+C5H6\#$
F-68	1283	$toluene+R2OH=C6H5OH\#+R4CH3$
F-69	0029	$R14CH3CO+C4H5-1s(+M)=M4C6H8O(+M)$
F-70	0412	$CH4+R1H\rightleftharpoons R4CH3+H2$
F-73	0832	$sC3H5=RC3H5Y$
F-75	1309	$benzyl=>C3H3+C4H4$
F-76	1284	$toluene+R1H=benzyl+H2$
F-77	1288	$toluene+R4CH3=benzyl+CH4$
F-78b	1308	$benzyl=>C5H5\#+C2H2T$
F-79	1244	$C6H6\#+R2OH=C6H5OH\#+R1H$
F-80	0779	$C3H3+C3H3=C6H6\#$
F-81	1247	$C6H6\#+R1H=C6H5\#+H2$
F-82	0799	$aC3H4+R1H(+M)=RC3H5Y(+M)$
F-83	0800	$aC3H4+R1H(+M)=tC3H5(+M)$
F-84	0823	$RC3H5Y+R1H=aC3H4+H2$

Tab. A.4 – Fortsetzung

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
F-85	0825	$\text{RC3H5Y} + \text{R4CH3} = \text{aC3H4} + \text{CH4}$
F-86	0797	$\text{aC3H4} + \text{M} = \text{C3H3} + \text{R1H} + \text{M}$
F-87	1224	$\text{C6H5OH}\# + \text{C3H3} = \text{C6H5O}\# + \text{aC3H4}$
F-88	0815	$\text{cC3H4} = \text{aC3H4}$
F-89	0805	$\text{aC3H4} + \text{R1H} = \text{C3H3} + \text{H2}$
F-90	0796	$\text{aC3H4} = \text{pC3H4}$
F-93	0755	$\text{C2H2T} + \text{R4CH3} \rightleftharpoons \text{pC3H4} + \text{R1H}$
F-94	0756	$\text{R9C2HT} + \text{R4CH3} \rightleftharpoons \text{pC3H4}$
F-95	0160	$\text{CH3CCHCHO} = \text{pC3H4} + \text{R12CHCOV}$
F-96	0780	$\text{pC3H4} + \text{M} = \text{C3H3} + \text{R1H} + \text{M}$
F-97	0234	$\text{CH2CCHCHO} = \text{B2CO} + \text{pC3H4}$
F-98	0786	$\text{pC3H4} + \text{R1H} = \text{C3H3} + \text{H2}$

Tab. A.5. Ausgewählte Reaktionen aus *Galway13*. Bezeichnung im Text, fortlaufende Nummer im Mechanismus, Reaktionsgleichung im Mechanismus.

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
F-01	0002	$\text{dmf25} \rightleftharpoons \text{h34de2o}$
F-02	0104	$\text{dmf25} + \text{h} \rightleftharpoons \text{dmf25j} + \text{h2}$
F-03	0091	$\text{dmf25} + \text{h} \rightleftharpoons \text{mf2} + \text{ch3}$
F-04	0092	$\text{dmf25} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c4h6} + \text{ch3co}$
F-05	0106	$\text{dmf25} + \text{ch3} \rightleftharpoons \text{dmf25j} + \text{ch4}$
F-06	0001	$\text{dmf25} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{dmf25j} + \text{h} (+\text{M})$
F-07	0019	$\text{dmf25} \rightleftharpoons \text{dmf25opb2}$
F-08	0010	$\text{dmf25} \rightleftharpoons \text{dmf25acar}$
F-09	0093	$\text{dmf25} + \text{h} \rightleftharpoons \text{dmf25h3j}$
F-10	0446	$\text{dmf25} = \text{mf25j} + \text{ch3}$
F-11	0117	$\text{dmf25j} + \text{h} \rightleftharpoons \text{dmf25}$
F-12	1492	$\text{ch3co} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{ch3} + \text{co} (+\text{m})$
F-14	0049	$\text{h25de1o1j} \rightleftharpoons \text{p14de1j} + \text{co}$
F-15	0050	$\text{h13de1o6j} \rightleftharpoons \text{co} + \text{c5h7}$
F-16	1101	$\text{c6h5oh} = \text{c5h6} + \text{co}$
F-17	0419	$\text{p24de1o1j} - \text{c1} = \text{co} + \text{c4h5-n}$
F-18	1424	$\text{ch3} + \text{ch3} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{c2h6} (+\text{m})$
F-19	1426	$\text{c2h6} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c2h5} + \text{h2}$
F-20	1430	$\text{c2h6} + \text{ch3} \rightleftharpoons \text{c2h5} + \text{ch4}$
F-21	2135	$\text{c4h6} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c2h4} + \text{c2h3}$
F-22	2245	$\text{h2cc} + \text{c2h4} \rightleftharpoons \text{c4h6}$
F-23	2134	$\text{c4h6} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c4h5-i} + \text{h2}$
F-24	2148	$\text{c4h6} + \text{ch3} \rightleftharpoons \text{c4h5-i} + \text{ch4}$
F-25	2133	$\text{c4h6} + \text{h} \rightleftharpoons \text{c4h5-n} + \text{h2}$
F-26	2147	$\text{c4h6} + \text{ch3} \rightleftharpoons \text{c4h5-n} + \text{ch4}$
F-27	2155	$\text{c4h71-4} \rightleftharpoons \text{c4h6} + \text{h}$
F-28	1436	$\text{c2h4} + \text{h} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{c2h5} (+\text{m})$
F-29	2112	$\text{c2h4} + \text{c2h3} \rightleftharpoons \text{c4h71-4}$
F-30	1552	$\text{c2h4} + \text{ch3} \rightleftharpoons \text{c2h3} + \text{ch4}$
F-31	0777	$\text{c4h5-n} = \text{c2h2} + \text{c2h3}$
F-32	1563	$\text{c2h2} + \text{h} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{c2h3} (+\text{m})$
F-34	1577	$\text{c2h2} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{h2cc} (+\text{m})$
F-35	2244	$\text{h2cc} + \text{c2h2} (+\text{m}) \rightleftharpoons \text{c4h4} (+\text{m})$
F-36	0051	$\text{c2h2} + \text{c3h5-a} \rightleftharpoons \text{p14de1j}$
F-37	0823	$\text{c3h5-a} + \text{c2h2} = \text{c}^* \text{ccjc}^* \text{c}$

Tab. A.5 – Fortsetzung

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
F-38	1830	$c2h2+ch3 \rightleftharpoons c3h5-s$
F-40	1200	$c5h6+h=c5h7$
F-41	1138	$c5h5+h(+m)=c5h6(+m)$
F-42	1201	$c5h6+h=c^*ccjc^*c$
F-43	1139	$c5h6(+m)=c3h4-a+c2h2(+m)$
F-44	1143	$c5h6+h=c5h5+h2$
F-45	1147	$c5h6+ch3=c5h5+ch4$
F-46	2214	$c4h4+h \rightleftharpoons c4h5-i$
F-47	0776	$c4h5-n=c4h4+h$
F-48	0770	$h+c4h4=chcchch3$
F-49	2215	$c4h4+h \rightleftharpoons c4h3-n+h2$
F-50	0775	$c4h4+ch3=c4h3-n+ch4$
F-51	2216	$c4h4+h \rightleftharpoons c4h3-i+h2$
F-52	0774	$c4h4+ch3=c4h3-i+ch4$
F-53	2156	$c2h3+c2h2 \rightleftharpoons c4h4+h$
F-54	2240	$c4h2+h \rightleftharpoons c4h3-i$
F-57	2239	$c4h2+h \rightleftharpoons c4h3-n$
F-58	0422	$mf2+h=mf22j+h2$
F-59a	0491	$mf2+h=p4e2o3j-c1$
F-59b	0492	$mf2+h=p4e2o3j-c2$
F-60a	0402	$mf2=p34de2o-t$
F-60b	0401	$mf2=p34de2o-c$
F-61a	0463	$mf2+h=p3e1o2j-c2$
F-61b	0462	$mf2+h=p3e1o2j-c1$
F-61c	0464	$mf2+h=p3e1o2j-t1$
F-62a	0395	$mf2=p23de1o-c$
F-62b	0396	$mf2=p23de1o-t$
F-63	0459	$mf2+h=furan+ch3$
F-64	0854	$c6h5ch3(+m)=c6h5ch2+h(+m)$
F-65	0855	$c6h5ch3(+m)=c6h5+ch3(+m)$
F-66	0868	$c6h5ch3+c5h5=c6h5ch2+c5h6$
F-67	0829	$c3h3+c4h6=c6h5ch3+h$
F-69	0003	$h34de2o(+M) \rightleftharpoons chcchch3+ch3co(+M)$
F-70	1363	$ch4+h \rightleftharpoons ch3+h2$
F-71	0813	$ch3chchco \rightleftharpoons c3h5-s+co$
F-72	0052	$p14de1j \rightleftharpoons c^*ccjc^*c$
F-75	0885	$c6h5ch2=c3h3+c4h4$
F-76	0858	$c6h5ch3+h=c6h5ch2+h2$
F-77	0861	$c6h5ch3+ch3=c6h5ch2+ch4$
F-78a	0884	$c6h5ch2=c5h5+c2h2$
F-79	1084	$c6h6+oh=c6h5oh+h$
F-80	0828	$c3h3+c3h3=c6h6$
F-81	1080	$c6h6+h=c6h5+h2$
F-82	1811	$c3h4-a+h \rightleftharpoons c3h5-a$
F-83	1844	$c3h4-a+h \rightleftharpoons c3h5-s$
F-84	1814	$c3h5-a+h \rightleftharpoons c3h4-a+h2$
F-85	1818	$c3h5-a+ch3 \rightleftharpoons c3h4-a+ch4$
F-86	1880	$c3h3+h \rightleftharpoons c3h4-a$
F-88	1878	$cc3h4 \rightleftharpoons c3h4-a$
F-89	1862	$c3h4-a+h \rightleftharpoons c3h3+h2$
F-90	1855	$c3h4-p \rightleftharpoons c3h4-a$
F-91	1867	$c3h4-p+h \rightleftharpoons c3h4-a+h$
F-92	0101	$c3h4-p+ch3coch2 \rightleftharpoons h4e2o5j$

Tab. A.5 – Fortsetzung

Bez.	Nr. Mech.	Reaktionsgleichung
F-93	1877	$c2h2+ch3 \rightleftharpoons c3h4-p+h$
F-94	1881	$c2h+ch3 \rightleftharpoons c3h4-p$
F-96	1879	$c3h3+h \rightleftharpoons c3h4-p$
F-97	0559	$furop2(+M) \rightleftharpoons co+c3h4-p(+M)$
F-98	1870	$c3h4-p+h \rightleftharpoons c3h3+h2$

B. Verwendete Chemikalien

Alkane Gasmischung (Linde Gas) Ethan 519 ppm, Hexan 510 ppm, *iso*-Butan 508 ppm, Methan 529 ppm, Pentan 516 ppm, Propan 516 ppm in Stickstoff

Alkene Gasmischung 1-Buten 511 ppm, 1-Hexen 536 ppm, 1-Penten 524 ppm, (*Z*)-2-Buten 515 ppm, (*E*)-2-Buten 504 ppm, Ethen 505 ppm, *iso*-Buten 502 ppm, Allen 521 ppm, Propen 530 ppm, 1,3-Butenin 421 ppm in Stickstoff

Alkine Gasmischung (Linde Gas) 1-Pentin 494 ppm, 2-Butin 492 ppm, Ethin 492 ppm, Propin 485 ppm in Stickstoff

Argon (Linde Gas) Qualität 6.0, *Badgas Gasmischungen*

1,3-Butadien (Linde Gas) Flüssiggas, Qualität 2.5

n-Butan (AGA) 504 ppm in Stickstoff

Butanal (Fluka) Reinheit 99,0 %

1-Butanol (Acros) Reinheit 99,5 %

2-Butanol (Alfa Aesar) Reinheit 99,9 %

iso-Butanol (2-Methyl-1-Propanol) (Sigma Aldrich) Reinheit 99,5 %

Kohlenstoffmonoxid (AGA) 28,4 ppm in Argon 6.0

Kohlenstoffmonoxid (Linde Gas) Qualität 4.7

2,5-Dimethylfuran (VWR) Reinheit 99 %

Distickstoffmonoxid (AGA) Qualität 4.0

Ethan (Linde Gas) Qualität 3.5

Helium (Linde Gas) Qualität 4.6, *Treibergas Stoßrohr*

Helium (Linde Gas) Qualität ECD, *Trägergas GC*

Synthetische Luft (Linde Gas) Qualität KW-frei, *GC*

Stickstoff (Linde Gas) Qualität ECD, *GC*

1,1,1-Trifluorethan (Ineos Fluor)

Wasserstoff (Linde Gas) Qualität 5.0, *GC*

Xenon (Linde Gas) 4950 ppm in Argon