Untersuchungen zu Polyoxymethylendimethylethern: Experimente am Single-Pulse Stoßrohr und Vergleich mit Reaktionsmechanismen

Von der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Fabian Lindner

geboren in

Gießen

Hauptberichter:	Prof. Dr. rer. nat. Uwe Riedel
Mitberichter:	Prof. Dr.-Ing. Stefanos Fasoulas
Tag der mündlichen Prüfung:	27.03.2026

Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt
Universität Stuttgart

2026

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Verbrennungstechnik der Luft- und Raumfahrt der Universität Stuttgart und wurde in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Verbrennungstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) in Stuttgart durchgeführt. Ich blicke mit großer Dankbarkeit auf diese Zeit zurück und möchte allen Personen danken, die mich auf diesem Weg begleitet und unterstützt haben.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Uwe Riedel, Frau Dr. Marina Braun-Unkhoff und Herrn Dr. Clemens Naumann für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit anzufertigen. Ihre kontinuierliche Unterstützung, wertvollen Ratschläge und wissenschaftliche Expertise haben entscheidend zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit beigetragen. Für die Übernahme des Mitberichts danke ich Prof. Dr. Stefanos Fasoulas herzlich.

Weiterhin danke ich der Friedrich und Elisabeth Boysen-Stiftung für die finanzielle Unterstützung, die es mir ermöglichte, mich auf meine Forschungsarbeit zu konzentrieren.

Mein Dank gilt auch dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., insbesondere dem Institut für Verbrennungstechnik, dessen Leitern, Herrn Prof. Dr. Manfred Aigner und Herrn Prof. Dr. Andreas Huber, sowie dem Leiter der Abteilung Chemische Kinetik und Analytik, Herrn Dr. Markus Köhler, für die Bereitstellung der notwendigen Ressourcen und die inspirierende Forschungsumgebung.

Ein herzliches Dankeschön geht an meine Kolleginnen und Kollegen, insbesondere an Frau Dr. Fabienne Werner, Herrn Dr. John Mbũrũ Ngũgĩ, Frau Dr. Sandra Richter, Herrn Dr. Sascha Jacobs und Herrn Dr. Torsten Methling für die hilfreichen Diskussionen und die gemeinsame Zeit. Ebenso danke ich Herrn Norbert Ackermann und Herrn Jürgen Zahel für die gute Zusammenarbeit im Labor.

Abschließend danke ich meinen Freunden und meiner Familie von Herzen für ihre Unterstützung während der gesamten Promotionszeit. Besonders danke ich meinen Eltern und meinen Schwestern, die mich stets ermutigt und an mich geglaubt haben.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort **i**

Abbildungsverzeichnis **vii**

Tabellenverzeichnis **xvii**

Symbolverzeichnis **xix**

Kurzfassung **xxv**

Abstract **xxvii**

1 Einleitung **1**

1.1 Der Klimawandel und die Rolle des Verkehrs 1

1.2 Nachhaltige Kraftstoffe 2

1.3 Polyoxymethylendimethylether (OME) 3

1.3.1 Physikalische und chemische Eigenschaften 5

1.3.2 Synthese 7

1.4 Ziel der Arbeit 10

1.5 Verwandte Forschung 11

2 Methodik **17**

2.1 Einleitung 17

2.2 Das Stoßwellenrohr als chemischer Reaktor 18

2.2.1 Funktionsweise 18

2.2.2 Spezialfall: Single-Pulse Stoßwellenrohr 21

2.3 Experimenteller Aufbau 23

2.3.1 Single-Pulse Stoßwellenrohr am DLR 23

2.3.2 Axiale Probenahme über schnell schaltendes Ventil 25

2.3.3 Herstellung der Test- und Kalibriergasmischungen 28
2.3.4 Gasanalyse 29
2.4 Gaschromatographie und Massenspektrometrie 30
2.5 Chemisch kinetische Modellierung 34
2.5.1 Chemisch-kinetische Reaktionsmechanismen 36
2.5.2 Simulationssoftware Chemkin 38
2.5.3 Rate-of-Progress-Analyse 40

3 Chemisches Thermometer 41
3.1 Einleitung 41
3.2 Verwandte Forschung 41
3.3 Verwendete Reaktionskoeffizienten 44
3.4 Zerfall von Distickstoffmonoxid 46
3.5 Zerfall von 1,1,1-Trifluorethan 48
3.6 Vergleich mit dem pyrolytischen Zerfall von DME 54
3.7 Fazit 55

4 Ergebnisse und Diskussion 57
4.1 Einleitung 57
4.2 Vergleich der Bindungsenergien 59
4.3 Verwendete Reaktionsmechanismen 61
4.4 Dimethylether (DME) 64
4.4.1 Pyrolyse von DME 64
4.4.1.1 Abbau von DME 64
4.4.1.2 Zerfallsprodukte 67
4.4.1.3 Fazit 71
4.4.2 Oxidation von DME 73
4.4.2.1 Abbau von DME 73
4.4.2.2 Zerfallsprodukte 76
4.4.2.3 Fazit 81
4.5 Oxymethylenether$_1$ (OME$_1$) 82
4.5.1 Pyrolyse von OME$_1$ 82
4.5.1.1 Abbau von OME$_1$ 82
4.5.1.2 Zerfallsprodukte 87
4.5.1.3 Fazit 90
4.5.2 Oxidation von OME$_1$ 91

4.5.2.1 Abbau von OME_1 . . . 91
4.5.2.2 Zerfallsprodukte . . . 94
4.5.2.3 Fazit . . . 98
4.6 Oxymethylenether$_2$ (OME_2) . . . 99
4.6.1 Pyrolyse von OME_2 . . . 99
4.6.1.1 Abbau von OME_2 . . . 99
4.6.1.2 Zerfallsprodukte . . . 104
4.6.1.3 Fazit . . . 106
4.6.2 Oxidation von OME_2 . . . 107
4.6.2.1 Abbau von OME_2 . . . 107
4.6.2.2 Zerfallsprodukte . . . 110
4.6.2.3 Fazit . . . 115
4.7 Oxymethylenether$_4$ (OME_4) . . . 116
4.7.1 Pyrolyse von OME_4 . . . 117
4.7.1.1 Abbau von OME_4 . . . 117
4.7.1.2 Zerfallsprodukte . . . 121
4.7.1.3 Fazit . . . 126
4.7.2 Oxidation von OME_4 . . . 127
4.7.2.1 Abbau von OME_4 . . . 127
4.7.2.2 Zerfallsprodukte . . . 130
4.7.2.3 Fazit . . . 136
4.8 Gesamtbetrachtung der experimentellen Ergebnisse von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 und Vergleich mit dem „DLRConcise2024v2.F“ . . . 137
4.8.1 Pyrolyse . . . 137
4.8.2 Oxidation . . . 140

5 Zusammenfassung **145**
5.1 Methodik . . . 145
5.2 Chemisches Thermometer . . . 145
5.3 Untersuchungen zu DME, OME_1, OME_2 und OME_4 . . . 147
5.3.1 Dimethylether (DME) . . . 147
5.3.2 Oxymethylenether$_1$ (OME_1) . . . 148
5.3.3 Oxymethylenether$_2$ (OME_2) . . . 148
5.3.4 Oxymethylenether$_4$ (OME_4) . . . 149
5.4 Wissenschaftlicher Beitrag und Relevanz . . . 150

Literaturverzeichnis **151**

A Anhang **I**

A.1 Gesamtbetrachtung der experimentellen Ergebnisse von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 und Vergleich mit weiteren Mechanismen II

A.1.1 Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2020 II

A.1.1.1 Pyrolyse II

A.1.1.2 Oxidation IV

A.1.2 Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* 2022 IX

A.1.2.1 Pyrolyse IX

A.1.2.2 Oxidation XI

A.1.3 Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* 2021 XVI

A.1.3.1 Pyrolyse XVI

A.1.3.2 Oxidation XVIII

A.2 Anhang chemisches Thermometer XXIII

A.3 Messung der Stoßwellengeschwindigkeit XXIV

A.4 Druck- und Temperaturprofile XXVI

A.5 Rohdaten der Experimente XXXIII

A.6 Summe der Elemente XXXVIII

A.7 Ergänzende Chromatogramme XLVI

A.8 Verwendete Chemikalien XLIX

Abbildungsverzeichnis

1.1 Überblick der Molekülstruktur von DME und $OME_{1–5}$ 4
1.2 Ausgewählte Syntheserouten zur Produktion von OME_n über Methanol . 7

2.1 Überblick der erreichbaren experimentellen Bedingungen gegenüber praxisrelevanten Bedingungen 17
2.2 Das Stoßrohrexperiment zum Zeitpunkt $t = t_0$ 19
2.3 Das Stoßrohrexperiment zum Zeitpunkt $t = t_1$ 20
2.4 Das Stoßrohrexperiment zum Zeitpunkt $t = t_2$ 21
2.5 Das Stoßrohrexperiment zum Zeitpunkt $t = t_3$ 22
2.6 Das Stoßrohrexperiment zum Zeitpunkt $t = t_4$ 23
2.7 Single-Pulse Stoßwellenrohr am DLR in Stuttgart 24
2.8 Position des schnell schaltenden Axialventils im Endflansch des Laufrohres 26
2.9 Normiertes Druckprofil $p(t)/p_5$ im Stoßrohr, 1 cm vor dem Endflansch des Laufrohres gemessen und Druckanstieg im Probevolumen während der Probenahme 27
2.10 Chromatogramm am Gaschromatographen Nr. 1 31
2.11 Chromatogramm am Gaschromatographen Nr. 2 32
2.12 Chromatogramm am Gaschromatographen Nr. 3 32
2.13 Experimentell ermitteltes Temperaturprofil und vorhergesagte Konzentrationsprofile mithilfe des Reaktionsmechanismus „DLRConcise2024v2.F“, beispielhaft anhand des pyrolytischen Zerfalls von DME (Schussnummer: 645) 39

3.1 Normiertes Konzentrationsprofil des thermischen Zerfalls von 502 ppm N_2O verdünnt in Argon bei Drücken um 16 bar 47
3.2 Rate-of-Progress-Analyse von N_2O in der N_2O-Pyrolyse bei ungefähr 73% N_2O-Zerfall 48

3.3 Normiertes Konzentrationsprofil des thermischen Zerfalls von 500 ppm TFE verdünnt in Argon bei Drücken um 16 bar 49
3.4 Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von TFE mit einer aus den Daten abgeleiteten Arrhenius-Fit-Kurve 52
3.5 Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von TFE aus den experimentell ermittelten Produktgaskonzentrationen im Vergleich zu Literaturwerten . 53
3.6 Pyrolytischer Abbau von 500 ppm DME verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar mit und ohne Temperaturverschiebung . . 54

4.1 Bindungsenergien von DME und $OME_{1–4}$ 59
4.2 Vergleich des separat untersuchten pyrolytischen Zerfalls von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar . . . 61
4.3 Schematische Darstellung des chemisch-kinetischen Reaktionsmechanismus „DLRConcise2024v2.F“ 62
4.4 Pyrolytischer Abbau von 500 ppm DME verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 66
4.5 Rate-of-Progress-Analyse von DME in der DME-Pyrolyse bei 65% bzw. 70% DME-Zerfall 67
4.6 Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von 500 ppm DME verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 68
4.7 Reaktionsflussdiagramm der dominierenden Reaktionspfade beim pyrolytischen Zerfall von DME, basierend auf dem „DLRConcise2024v2.F“ . . 69
4.8 Rate-of-Progress-Analyse von CH_4 in der DME-Pyrolyse bei 21% DME-Zerfall 70
4.9 C-, H- und O-Anteile der gemessenen Spezies aus dem pyrolytischen Zerfall von DME normiert auf die C-, H- und O-Anteile von DME 72
4.10 Oxidativer Abbau von 500 ppm DME mit 750/1500/3000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 73
4.11 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen H + O_2 zu HO_2 und zu O + OH: Druckvergleich (a) und Vergleich der Mechanismen (b) 74
4.12 Rate-of-Progress-Analyse von DME in der DME-Oxidation (φ = 1,0) bei 61% DME-Zerfall 75
4.13 Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte der Mischung von 500 ppm DME mit 750/1500/3000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 77

4.14 Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte der Mischung von 500 ppm DME mit 750/1500/3000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 78
4.15 Bildung von Wasser als Zerfallsprodukt der Mischung von 500 ppm DME mit 750/1500/3000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 79
4.16 Pyrolytischer Abbau von 500 ppm OME_1 verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 83
4.17 Reaktionsflussdiagramm des OME_1-Submechanismus, basierend auf „DLR-Concise2024v2.F“ 84
4.18 Rate-of-Progress-Analyse von OME_1 in der OME_1-Pyrolyse bei ungefähr 75% OME_1-Zerfall 86
4.19 Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von 500 ppm OME_1 verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 88
4.20 Rate-of-Progress-Analyse von CH_3OH in der OME_1-Pyrolyse bei über 99% OME_1-Zerfall 89
4.21 Oxidativer Abbau von 500 ppm OME_1 mit 1000/2000/4000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar . . . 91
4.22 Rate-of-Progress-Analyse von OME_1 in der OME_1-Oxidation (φ = 1,0) bei 61% bis 72% OME_1-Zerfall 93
4.23 Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte der Mischung von 500 ppm OME_1 mit 1000/2000/4000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 95
4.24 Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte der Mischung von 500 ppm OME_1 mit 1000/2000/4000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 96
4.25 Bildung von Methanol, Methylformiat, DME und Wasser als Zerfallsprodukte der Mischung von 500 ppm OME_1 mit 1000/2000/4000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 97
4.26 Pyrolytischer Abbau von 489 ppm OME_2 verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 100
4.27 Reaktionsflussdiagramm des OME_2-Submechanismus, basierend auf dem „DLRConcise2024v2.F“ 101

4.28 Rate-of-Progress-Analyse von OME_2 in der OME_2-Pyrolyse bei ungefähr 70% OME_2-Zerfall 103
4.29 Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von 489 ppm OME_2 verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 105
4.30 Oxidativer Abbau von 489 ppm OME_2 mit 1250/2500/5000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar . . . 107
4.31 Rate-of-Progress-Analyse von OME_2 in der OME_2-Oxidation (φ = 1,0) bei 69% bis 80% OME_2-Zerfall 109
4.32 Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte der Mischung von 489 ppm OME_2 mit 1250/2500/5000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 112
4.33 Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte der Mischung von 489 ppm OME_2 mit 1250/2500/5000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 113
4.34 Bildung von Methanol, Methylformiat, OME_1 und DME als Zerfallsprodukte der Mischung von 489 ppm OME_2 mit 1250/2500/5000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 114
4.35 Bildung von Wasser als Zerfallsprodukt der Mischung von 489 ppm OME_2 mit 1250/2500/5000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 115
4.36 Pyrolytischer Abbau von 479 ppm OME_4 verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 117
4.37 Reaktionsflussdiagramm des OME_4-Submechanismus, basierend auf dem „DLRConcise2024v2.F“ 118
4.38 Reaktionsflussdiagramm des OME_3-Submechanismus, basierend auf dem „DLRConcise2024v2.F“ 119
4.39 Rate-of-Progress-Analyse von OME_4 in der OME_4-Pyrolyse bei ungefähr 70% OME_4-Zerfall 120
4.40 Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von 479 ppm OME_4 verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 122
4.41 Fortsetzung der Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von 479 ppm OME_4 verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar . . 123
4.42 Rate-of-Progress-Analyse von CO_2 in der OME_4-Pyrolyse bei über 99% OME_4-Zerfall 125

4.43 Oxidativer Abbau von 479 ppm OME_4 mit 1750/3500/7000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar . . . 127

4.44 Rate-of-Progress-Analyse von OME_4 in der OME_4-Oxidation (φ = 1,0) bei 50% bis 74% OME_4-Zerfall 129

4.45 Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte der Mischung von 479 ppm OME_4 mit 1750/3500/7000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 131

4.46 Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte der Mischung von 479 ppm OME_4 mit 1750/3500/7000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 132

4.47 Bildung von Methanol, Methylformiat, OME_3 und OME_2 als Zerfallsprodukte der Mischung von 479 ppm OME_4 mit 1750/3500/7000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 133

4.48 Bildung von OME_1, DME und Wasser als Zerfallsprodukte der Mischung von 479 ppm OME_4 mit 1750/3500/7000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar 134

4.49 Pyrolytischer Zerfall von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“ 138

4.50 Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des „DLRConcise-2024v2.F“ 139

4.51 Oxidativer Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 sowie Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“ . 141

4.52 Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“ . 142

4.53 Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“ 143

4.54 Bildung von Methanol, Methylformiat und Wasser als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“ . 144

A.1 Pyrolytischer Zerfall von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2020 II

A.2 Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2020 III

A.3 Oxidativer Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 sowie Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2020 V

A.4 Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2020 VI

A.5 Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2020 VII

A.6 Bildung von Methanol, Methylformiat und Wasser als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2020 VIII

A.7 Pyrolytischer Zerfall von DME, OME_1 und OME_2 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* 2022 . . IX

A.8 Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von DME, OME_1 und OME_2 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* 2022 X

A.9 Oxidativer Abbau von DME, OME_1 und OME_2 sowie Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* 2022 XII

A.10 Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1 und OME_2 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* 2022 XIII

A.11 Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1 und OME_2 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* 2022 XIV

A.12 Bildung von Methanol, Methylformiat und Wasser als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1 und OME_2 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* 2022 XV

A.13 Pyrolytischer Zerfall von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* 2021 XVI

A.14 Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* 2021 XVII

A.15 Oxidativer Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 sowie Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* 2021 XIX

A.16 Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* 2021 XX

A.17 Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* 2021 XXI

A.18 Bildung von Methanol, Methylformiat und Wasser als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* 2021 XXII

A.19 Vergleich der Konzentrationsprofile der thermischen Zerfälle von TFE und N_2O XXIII

A.20 Ergebnisse der χ^2-Berechnungen von N_2O, TFE und DFE XXIII

A.21 Messung der einfallenden Stoßwellengeschwindigkeit am Beispiel einer Mischung von 489 ppm OME_2 verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon . XXIV

A.22 Gemessene Stoßwellengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Verhältnis der Einfülldrücke im Treibrohr (p_4) und im Laufrohr (p_1) XXIV

A.23 Berechnete Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle aus der Rankine-Hugoniot-Gleichung in Abhängigkeit von der einfallenden Stoßwellengeschwindigkeit XXV

A.24 Berechneter Druck hinter der reflektierten Stoßwelle aus der Rankine-Hugoniot-Gleichung in Abhängigkeit von der einfallenden Stoßwellengeschwindigkeit XXV
A.25 Korrelation zwischen dem Druckprofil $p(t)$ und der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle T_5 bei Drücken um 16 bar XXVI
A.26 Korrelation zwischen dem Temperaturprofil $T(t)$ und der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle T_5 bei Drücken um 16 bar XXVI
A.27 C-, H- und O-Anteile der gemessenen Spezies aus dem pyrolytischen Zerfall von DME, normiert auf die C-, H- und O-Anteile von DME XXXVIII
A.28 C-Anteile der gemessenen Spezies aus dem Zerfall von DME unter oxidativen Mischungsbedingungen (kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5)), normiert auf den C-Anteil von DME XXXIX
A.29 C-, H- und O-Anteile der gemessenen Spezies aus dem pyrolytischen Zerfall von OME_1, normiert auf die C-, H- und O-Anteile von OME_1 . . . XL
A.30 C-Anteile der gemessenen Spezies aus dem Zerfall von OME_1 unter oxidativen Mischungsbedingungen (kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5)), normiert auf den C-Anteil von OME_1 XLI
A.31 C-, H- und O-Anteile der gemessenen Spezies aus dem pyrolytischen Zerfall von OME_2, normiert auf die C-, H- und O-Anteile von OME_2, ergänzt durch die C-Anteile der bereits vor der Messung vorhandenen Zersetzungsprodukte XLII
A.32 C-Anteile der gemessenen Spezies aus dem Zerfall von OME_2 unter oxidativen Mischungsbedingungen (kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5)), normiert auf die C-Anteile von OME_2, ergänzt durch die C-Anteile der bereits vor der Messung vorhandenen Zersetzungsprodukte XLIII
A.33 C-, H- und O-Anteile der gemessenen Spezies aus dem pyrolytischen Zerfall von OME_4, normiert auf die C-, H- und O-Anteile von OME_4, ergänzt durch die C-Anteile der bereits vor der Messung vorhandenen Zersetzungsprodukte XLIV
A.34 C-Anteile der gemessenen Spezies aus dem Zerfall von OME_4 unter oxidativen Mischungsbedingungen (kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5)), normiert auf die C-Anteile von OME_4, ergänzt durch die C-Anteile der bereits vor der Messung vorhandenen Zersetzungsprodukte XLV

A.35 Chromatogramm nach der unvollständigen Pyrolyse von TFE XLVI
A.36 Chromatogramm nach der unvollständigen Pyrolyse von N_2O XLVI
A.37 Chromatogramm nach der unvollständigen Pyrolyse von DME XLVII
A.38 Chromatogramm des unvollständigen Zerfalls von DME unter oxidativen Bedingungen XLVII
A.39 Chromatogramm nach der unvollständigen Pyrolyse von OME_4 XLVIII
A.40 Chromatogramm des unvollständigen Zerfalls von OME_4 unter oxidativen Bedingungen XLVIII

Tabellenverzeichnis

1.1 Ausgewählte Eigenschaften von Benzin, Diesel, DME und $OME_{1\text{-}5}$ im Vergleich 5
1.2 Überblick über experimentelle Messungen aus der Literatur für $OME_{1\text{-}5}$ hinsichtlich Speziesprofilen 16

2.1 Verwendete Temperaturprogramme der Gaschromatographen Nr. 1, 2 und 3 31

3.1 Reaktionsparameter für den Zerfall von Distickstoffmonoxid in der Form $k(T) = A \cdot T^n \cdot \exp[-E_A/(RT)]$, Einheiten in mol, kJ, cm^3 und s 45
3.2 Reaktionsparameter für den Zerfall von 1,1,1-Trifluorethan und 1,1-Difluorethen in der Form $k(T) = A \cdot T^n \cdot \exp[-E_A/(RT)]$, Einheiten in mol, kJ, cm^3 und s 45
3.3 Experimentell ermittelte Reaktionsparameter für den Zerfall von TFE . . 51

4.1 Überblick der Mischungen und Versuchsbedingungen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit DME, OME_1, OME_2 und OME_4 58
4.2 Überblick der verwendeten chemisch-kinetischen Reaktionsmechanismen 61
4.3 Überblick der Mischungen und Versuchsbedingungen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit DME 64
4.4 Überblick der Mischungen und Versuchsbedingungen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit OME_1 82
4.5 Überblick der Mischungen und Versuchsbedingungen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit OME_2 99
4.6 Überblick der Mischungen und Versuchsbedingungen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit OME_4 116

A.1 Daten der dargestellten Druckprofile XXVII
A.2 1. Fortsetzung der Daten der dargestellten Druckprofile XXVIII
A.3 2. Fortsetzung der Daten der dargestellten Druckprofile XXIX
A.4 Daten der dargestellten Temperaturprofile XXX

A.5 1. Fortsetzung der Daten der dargestellten Temperaturprofile XXXI
A.6 2. Fortsetzung der Daten der dargestellten Temperaturprofile XXXII
A.7 Überblick der Mischungen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit OME_4 – Konzentrationen in ppm XXXIII
A.8 Experimentelle Gaskonzentrationen von OME_4 und dessen Reaktionsprodukte unter pyrolytischen Bedingungen XXXIV
A.9 Experimentelle Gaskonzentrationen von OME_4 und dessen Reaktionsprodukte unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen XXXV
A.10 Experimentelle Gaskonzentrationen von OME_4 und dessen Reaktionsprodukte unter stöchiometrischen (φ = 1,0) Bedingungen XXXVI
A.11 Experimentelle Gaskonzentrationen von OME_4 und dessen Reaktionsprodukte unter kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen XXXVII
A.12 Auflistung aller verwendeten Chemikalien mit Reinheits- und Herstellerangaben XLIX
A.13 Fortsetzung der Auflistung aller verwendeten Chemikalien mit Reinheits- und Herstellerangaben L

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

a	m/s	Schallgeschwindigkeit
a_1, ..., a_7		Koeffizienten der NASA-Polynome
A	m^2	Peakfläche
A	mol, m^3, s	Präexponentieller Faktor in der Arrhenius-Gleichung
A, B, C		Position der Sauerstoffatome im Molekül
c	mol/m^3	Konzentration
c_p	J/(mol K)	Molare Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_V	J/(mol K)	Molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen
E	J/kg	Spezifische Gesamtenergie
E_A	J/mol	Aktivierungsenergie in der Arrhenius-Gleichung
f		Kalibrierungsfaktor
f_k	m/s^2	Volumetrische Kraft
F_{cent}		Troe-Parameter
H_i	J/mol	Molare Enthalpie der Komponente i
$\Delta H^\circ_{f,i}$	J/mol	Standardbildungsenthalpie der Komponente i
ΔH_r	J/mol	Reaktionsenthalpie der Reaktion r
i		Analyt, Komponente
I	kg/(m^2 s)	Akustische Impedanz
j_{ik}	kg/(m^2 s)	Diffusionsmassenfluss von i in x_k-Richtung
K_c		Gleichgewichtskonstante nach den Konzentrationen
K_p		Gleichgewichtskonstante nach den Partialdrücken
k_r	mol, m^3, s	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion r
m	kg	Masse
M	kg/mol	Molare Masse
$\overline{M}$	kg/mol	Mittlere Molare Masse des Gasgemisches
Ma		Machzahl
n		Anzahl der Methoxygruppen
p	N/m^2	Druck
q_k	W/m^2	Anteil des Wärmeflussvektors

q_r	mol, m^3, s	Reaktionsfortschritt der Reaktion *r*
$\tilde{q}_r$	s	Reaktionsfortschritt der Reaktion *r*
$\tilde{q}_{r,normiert}$		Reaktionsfortschritt der Reaktion *r*
Q_i	kg/(m^3 s)	Chemischer Quellterm der Komponente *i*
Q_{Str}	J/(m^3 s)	Strahlungsquellterm
R	J/(mol K)	Allgemeine Gaskonstante
R		Gesamtmenge aller Reaktionen im Reaktionsmechanismus
R_s	J/(kg K)	Spezifische Gaskonstante
$\overline{R_s}$	J/(kg K)	Mittlere spezifische Gaskonstante des Gasgemisches
RF		Response Factor
RRF		Relative Response Factor
s		Spezies
S		Gesamtmenge aller Spezies
S_i	J/(mol K)	Molare Entropie der Komponente *i*
S_i°	J/(mol K)	Standardentropie der Komponente *i*
ΔS_r	J/(mol K)	Reaktionsentropie der Reaktion *r*
t	s	Zeit
t_{dwell}	s	Reaktionszeit
$\Delta t_{Probenahme}$	s	Probenahmezeit
T	°C, K	Temperatur
T_3, T_1, T_2	K	Troe-Parameter
T'		Integrationsvariable der Temperatur
T^n		Temperaturabhängiger Vorfaktor in der Arrhenius-Gleichung
u	m/s	Geschwindigkeit
ν'		Stöchiometrische Koeffizienten der Edukte
ν''		Stöchiometrische Koeffizienten der Produkte
x	m	Elemente des Raumvektors
X		Molanteil
Y_i		Anteil des Massenvektors
z		Elektrische Ladung

Griechische Symbole

α		Troe-Parameter
α, β, γ		Position des Kohlenstoffatoms im Molekül
η		Wirkungsgrad
κ		Isentropenexponent
ρ	kg/m^3	Dichte
ρ_M	mol/m^3	Molare Dichte
σ		Normierte Stoffmenge
τ	s	Zeitschritt in Chemkin
$\tau_{k,l}$	kg/(m s^2)	Element des viskosen Spannungstensors

φ	Äquivalenzverhältnis
χ^2	Chi-Quadrat-Verteilung

Indizes

0	Anfangsbedingungen
1	Bedingungen im Testgas vor der Stoßwelle
2	Bedingungen im Testgas hinter der Stoßwelle
3	Bedingungen im Treibergas nach dem Verdünnungsfächer
4	Bedingungen im Treibergas vor dem Verdünnungsfächer
5	Bedingungen im Testgas hinter der reflektierten Stoßwelle
6	Bedingungen im Treibergas, nach dem reflektierten Verdünnungsfächer
7	Bedingungen im Testgas, nach der Interaktion der Stoßwelle mit der Kontaktfläche
8	Bedingungen im Treibergas, nach der Interaktion der Stoßwelle mit der Kontaktfläche
$dwell$	Reaktionszeit
i	Analyt, Komponente
$ideal$	Idealbedingungen
k	Raumrichtung
l	Raumrichtung
n	Anzahl der funktionellen Gruppen
r	Elementarreaktion
$real$	Realbedingungen
$rück$	Rückwärts
s	Spezies oder interner Standard
vor	Vorwärts

Abkürzungen

atm	Atmosphäre
AGR	Abgasrückführung
Ar	Argon
ASTM	American Society for Testing and Materials
bio	biologisch
BDE	Bond-Dissociation Energy
BtL	Biomass to Liquid
c	Cyclo
C	Kohlenstoff
CCU	Carbon Capture and Utilization

CFD	Computational Fluid Dynamics
CLARA	Class-based Automatic Reaction Alternator
COCO*	CH_3OCH_2O
COCOCHO	CH_3OCH_2OCHO
C*OCOCHO	CH_2OCH_2OCHO
COC*OCHO	$CH_3OCHOCHO$
COCOC*O	CH_3OCH_2OCO
COCOCO*	$CH_3OCH_2OCH_2O$
COCOCOCHO	$CH_3OCH_2OCH_2OCHO$
C*OCOCOCHO	$CH_2OCH_2OCH_2OCHO$
COC*OCOCHO	$CH_3OCHOCH_2OCHO$
COCOC*OCHO	$CH_3OCH_2OCHOCHO$
COCOCOC*O	$CH_3OCH_2OCH_2OCO$
COCOCOCO*	$CH_3OCH_2OCH_2OCH_2O$
COCOCOCOCHO	$CH_3OCH_2OCH_2OCH_2OCHO$
C*OCOCOCOCHO	$CH_2OCH_2OCH_2OCH_2OCHO$
COC*OCOCOCHO	$CH_3OCHOCH_2OCH_2OCHO$
COCOC*OCOCHO	$CH_3OCH_2OCHOCH_2OCHO$
COCOCOC*OCHO	$CH_3OCH_2OCH_2OCHOCHO$
COCOCOCOC*O	$CH_3OCH_2OCH_2OCH_2OCO$
COCOCOCOCO*	$CH_3OCH_2OCH_2OCH_2OCH_2O$
CPCN	Cyclopropancarbonitril
DAC	Direct Air Capture
DFE	1,1-Difluorethen
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DME	Dimethylether
DME*-1	CH_3OCH_2
DMM2	$CH_3OCH_2OCH_2OCH_3$
DMM2A	$CH_3OCH_2OCH_2OCH_2$
DMM2B	$CH_3OCH_2OCHOCH_3$
e	elektrisch
EN	Europäische Norm
EPDM	Ethylenpropylendienkautschuk
Exp.	Experiment
FA	Formaldehyd
FFKM	Perfluorkautschuk
FID	Flammenionisationsdetektor
FKM	Fluorkautschuk
GC	Gaschromatograph/Gaschromatographie
H	Wasserstoff
HRRST	High Repetition Rate Miniature Shock Tube
iso	isomer

ID	Innendurchmesser
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
JSR	Jet-Stirred Reactor
M	Stoßpartner
MeFo	Methylformiat
MeOH	Methanol
MN	Mischungsnummer
MS	Massenspektrometer/Massenspektrometrie
MtG	Methanol to Gasoline
n	normal oder Anzahl der funktionellen Gruppen
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NO_x	Sammelbegriff für NO und NO_2
O	Sauerstoff
OCOCHO	OCHOCHO
OME	Oxymethylenether
OME1*-1	$CH_3OCH_2OCH_2$
OME1*-3	$CH_3OCHOCH_3$
OME2*-1	$CH_3OCH_2OCH_2OCH_2$
OME2*-3	$CH_3OCH_2OCHOCH_3$
OME2RX1	$CH_3OCH_2OCH_2OCH_2$
OME2ROX1	$CH_3OCH_2OCH_2OCH_2O$
OME2RX3	$CH_3OCH_2OCHOCH_3$
OME3*-1	$CH_3OCH_2OCH_2OCH_2OCH_2$
OME3*-3	$CH_3OCH_2OCH_2OCHOCH_3$
OME3*-5	$CH_3OCH_2OCHOCH_2OCH_3$
OME4*-1	$CH_3OCH_2OCH_2OCH_2OCH_2OCH_2$
OME4*-3	$CH_3OCH_2OCH_2OCH_2OCHOCH_3$
OME4*-5	$CH_3OCH_2OCH_2OCHOCH_2OCH_3$
OME4RX1	$CH_3OCH_2OCH_2OCH_2OCH_2OCH_2$
OME4RX3	$CH_3OCH_2OCH_2OCH_2OCHOCH_3$
OME4RX5	$CH_3OCH_2OCH_2OCHOCH_2OCH_3$
p	primär
ppm	parts per million
PFR	Plug-Flow Reactor
PRF	Primary Reference Fuel
POMDME	Polyoxymethylendimethylether
PSR	Perfectly Stirred Reactor
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon
PtL	Power to Liquid
R	Rest oder Radikal
RCM	Rapid Compression Machine
ROP	Rate-of-Progress

RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus
s	sekundär
SAF	Sustainable Aviation Fuels
Sim.	Simulation
SN	Schussnummer
SP-JSR	Supercritical-Pressure-Jet-Stirred Reactor
tert	tertiär
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
TFE	1,1,1-Trifluorethan
TMOF	Trimethylorthoformiat
TOF-MS	Flugzeit-Massenspektrometrie
TST/G3	Transition State Theory/Gaussian-3
UHC	Unburned Hydrocarbons
Xe	Xenon

Kurzfassung

Im Pariser Klimaabkommen von 2015 haben sich 195 Länder und die Europäische Union dazu verpflichtet, die globale Erderwärmung auf 2 °C, möglichst 1,5 °C, gegenüber vorindustrieller Zeit zu begrenzen. Nach dem sechsten Sachstandsbericht des IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) sind dazu bis 2030 massive Reduktionen der Treibhausgasemissionen erforderlich. Anderenfalls wäre ein Überschreiten der globalen Erderwärmung auf über 2 °C im Verlauf des 21. Jahrhunderts sehr wahrscheinlich.

Ungefähr ein Sechstel der globalen Treibhausgasemissionen weltweit wird dem Verkehrssektor zugeschrieben. Nachhaltige Kraftstoffe, produziert aus erneuerbaren Energiequellen, können einen wesentlichen Beitrag zur Dekarbonisierung des Verkehrssektors leisten. In einigen Bereichen wie dem Flug- und Schiffsverkehr sind diese sogar zwingend erforderlich, um die gesetzten Klimaziele zu erreichen.

Für den bodengebundenen Verkehr ist die direkte Elektrifizierung die einfachste und vielversprechendste Option zur Reduktion von Treibhausgasemissionen. Mittelfristig können jedoch auch in diesem Verkehrssektor nachhaltig produzierte Kraftstoffe einen Beitrag zur Verringerung von Treibhausgasemissionen leisten.

Zu den vielversprechendsten Kraftstoffkandidaten für den bodengebundenen Verkehr gehören Oligomere der Polyoxymethylendimethylether (POMDME oder OME) mit der generellen Summenformel $CH_3O(CH_2O)_nCH_3$ mit $n \geq 1$, wobei OME_0 für Dimethylether (DME, CH_3OCH_3) steht. Aufgrund fehlender Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen und des hohen Sauerstoffanteils in ihrer Molekülstruktur haben OMEs das Potenzial die Partikel- und Rußemissionen in Verbrennungsmotoren drastisch zu reduzieren. Dadurch kann der typische Zielkonflikt zwischen den Rußemissionen und der Bildung von Stickoxiden in Verbrennungsmotoren überwunden werden.

Um die Entwicklung sauberer und nachhaltiger Verbrennungskonzepte voranzutreiben, werden CFD-Codes verwendet, um die physikalischen Prozesse in Brennkammern zu berechnen. Zur Modellierung der Verbrennungschemie sind in den Strömungslösern chemisch-kinetische Reaktionsmodelle implementiert, welche umfassend gegenüber einer Vielzahl von Vergleichsdaten validiert werden müssen.

Die vorliegende Arbeit stellt neue Validierungsdaten zur Verfügung und beschäftigt sich mit der experimentellen Untersuchung des thermischen Zerfalls von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 sowie deren Reaktionsprodukte. Die Untersuchungen wurden hochverdünnt in Argon mit Anfangskonzentrationen von 500 ppm Kraftstoff bei Drücken um 16 bar und in einem Temperaturbereich von 885 bis 1400 K durchgeführt, sowohl unter pyrolytischen Bedingungen, als auch unter oxidativen Bedingungen (kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5)) in Gegenwart von Sauerstoff. Dazu wurde das Single-Pulse Stoßrohr am DLR in Stuttgart um eine neue Methode der Probenahme erweitert. Gasproben hinter der reflektierten Stoßwelle wurden über ein schnell schaltendes Ventil entnommen, welches sich im Endflansch des Laufrohres befindet. Der Messaufbau wurde anhand des Zerfalls von Distickstoffmonoxid und 1,1,1-Trifluorethan als chemische Thermometer validiert. Die Gasproben wurden mit drei verschiedenen Gaschromatographen analysiert, die jeweils mit einem Massenspektrometer gekoppelt waren und unterschiedliche Trennsäulen verwendeten. Dadurch konnten Konzentrationsprofile von insgesamt 15 Spezies erstellt werden: OME_4, OME_3, OME_2, OME_1, DME, Methan, Ethan, Ethen, Ethin, Formaldehyd, Methanol, Methylformiat, molekularer Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Die Ergebnisse wurden mit drei chemisch-kinetischen Reaktionsmodellen aus der Literatur sowie einem neu entwickelten Reaktionsmechanismus des DLR verglichen.

Für DME zeigen die Ergebnisse eine bemerkenswert gute Übereinstimmung zwischen experimentell gemessenen und modellierten Konzentrationsprofilen. Im Gegensatz dazu lässt sich bei OME_1, OME_2 und insbesondere OME_4 eine höhere Reaktivität in den Experimenten im Vergleich zu den Modellierungen feststellen.

Weiterhin unterstützen die experimentellen Ergebnisse die Annahme, dass für höhere OMEs Ketteneinleitungsreaktionen durch einen Bindungsbruch der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung am äußeren Kohlenstoffatom gegenüber Bindungen an inneren Kohlenstoffatomen bevorzugt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung von Methanol in den Reaktionsmechanismen im Vergleich zu den Experimenten bisher noch nicht ausreichend wiedergegeben werden. Zudem konnte die Annahme, dass höhere OMEs beim Zerfall unter Abspaltung von Formaldehyd kleinere OMEs bilden, experimentell nicht in dem Maße bestätigt werden, wie sie in den Reaktionsmodellen implementiert ist.

Insgesamt tragen die Ergebnisse dieser Arbeit zu einem besseren Verständnis fundamentaler Reaktionsprozesse von OMEs bei und können in Reaktionsmechanismen integriert werden, um die Vorhersagbarkeit ihrer Verbrennungsvorgänge zu verbessern.

Abstract

In the Paris Agreement of 2015, 195 countries and the European Union committed to limiting the anthropogenic temperature increase to 2 °C or even 1.5 °C above pre-industrial levels. According to the Sixth Assessment Report of the IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), achieving this goal requires massive reductions of greenhouse gas emission until 2030. Otherwise, exceeding 2 °C of warming during the 21st century is highly likely.

The transportation sector accounts for approximately one-sixth of global greenhouse gas emissions. Sustainable fuels, produced from renewable energy sources, could contribute to a significant reduction of anthropogenic emissions. In particular, these fuels are indispensable for achieving climate goals in sectors such as aviation and maritime transport.

For the ground transport sector, direct electrification is the simplest and most promising option for reducing greenhouse gas emissions. However, in the medium term, sustainable fuels can also contribute in mitigating greenhouse gas emissions within this sector.

Oxygenated fuels, produced from renewable energy sources, have been widely discussed in literature to substitute fossil fuels – neat or in blends – in the ground transportation sector. Among the most promising fuel candidates are oligomers of polyoxymethylene dimethyl ethers (POMDME or OME), characterized by the general formula $CH_3O(CH_2O)_nCH_3$ with $n \geq 1$, where OME_0 refers to dimethyl ether (DME, CH_3OCH_3). Due to the absence of carbon-carbon-bonds and the high oxygen content in their molecular structure, OMEs have the potential to drastically reduce particulate matter formation and soot emissions in combustion engines. This enables an escape from the trade-off between soot emissions and nitrogen oxide emissions usually encountered in compression ignition engines.

To enhance the development of clean and sustainable combustion concepts, CFD codes are utilized to calculate the physical processes within combustion chambers. For modeling combustion chemistry, these solvers incorporate chemical-kinetic reaction models that must be extensively validated against a wide range of experimental data.

The present work provides new validation data and focuses on the experimental investigation of the thermal decomposition of DME, OME_1, OME_2, and OME_4, as well as their reaction products. The investigations were conducted highly diluted in argon at initial fuel concentrations of about 500 ppm at inital pressures behind reflected shock waves of about 16 bar over a wide temperature range between 885 and 1400 K, both under pyrolytic conditions and under oxidative conditions (fuel-rich (φ = 2.0), stoichiometric (φ = 1.0), and fuel-lean (φ = 0.5)) in the presence of oxygen. For this purpose, a customized experimental setup of the DLR's single-pulse shock tube has been used. The experimental setup was validated by analyzing the thermal decomposition of nitrous oxide and 1,1,1-trifluoroethane in a chemical thermometry study. Post-shock gas samples were extracted using a fast-acting solenoid valve that was mounted inside the end flange of the driven section of the shock tube. The gas samples were analyzed using three different gas chromatographs simultaneously, each coupled with a mass spectrometer and equipped with different separation columns. By this approach, 15 stable species were identified and quantified: OME_4, OME_3, OME_2, OME_1, DME, methane, ethane, ethene, ethyne, formaldehyde, methanol, methyl formate, molecular hydrogen, carbon monoxide, and carbon dioxide. The results were compared with three chemical-kinetic reaction models from the literature, as well as a reaction mechanism developed by DLR recently.

For DME, the results show a remarkable agreement between experimental and predicted concentration profiles. In contrast, OME_1, OME_2, and especially OME_4, exhibit higher reactivity in the experiments compared to the model predictions.

Furthermore, the experimental results support the assumption that, for higher OMEs, chain initiation reactions by the cleavage of a carbon-oxygen bond are more probable at outer carbon atoms than at inner carbon atoms.

It was demonstrated that the formation of methanol in all reaction mechanisms is not yet adequately represented compared to the experiments. Additionally, the assumption that higher OMEs decompose to form smaller OMEs through the release of formaldehyde could not be experimentally confirmed to the extent predicted by the reaction models.

Overall, the findings of this work contribute to a better understanding of the fundamental reaction processes of OMEs and can be integrated into the development of reaction mechanisms, thereby improving the predictability of combustion processes of OMEs.

1 Einleitung

1.1 Der Klimawandel und die Rolle des Verkehrs

Der vom Menschen verursachte Klimawandel und die damit einhergehende Erderwärmung ist eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Globale Dürreperioden, extreme Unwetterereignisse und ein steigender Meeresspiegel bedrohen sowohl die Lebensgrundlage und Existenz von Menschen weltweit als auch die Vielfalt der Fauna und Flora bedeutender Naturregionen. Hinzu kommen massive wirtschaftliche Folgen: häufigere und intensivere Naturkatastrophen verursachen hohe Kosten für Reparatur- und Wiederaufbaumaßnahmen, während klimabedingte Produktionsausfälle globale Lieferketten und Volkswirtschaften destabilisieren.

Maßgeblich verantwortlich für die steigenden Temperaturen gelten die Emissionen der Verfeuerung fossiler Energieträger und der dadurch entstehende anthropogene Treibhauseffekt. Neben Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) wirken weitere Gase als Treibhausgase, beispielsweise Lachgas (N_2O), Ozon (O_3), sowie unverbrannte Kohlenwasserstoffe (unburned hydrocarbons, UHCs) wie Methan (CH_4).

Der Anteil an Treibhausgasemissionen lässt sich in verschiedene Sektoren unterteilen, welche sich regional unterscheiden. Global gesehen teilten sich diese 2018 mit 24,2% auf die Energiewandlung, 24,5% auf die Industrie, 21,3% auf die Land- und Forstwirtschaft, 14,3% auf den Transportsektor und 5,7% auf den Gebäudesektor auf (10% Sonstige) [1]. Der Transportsektor trägt somit mit ungefähr einem Sechstel zur globalen Treibhausgasemission bei. Nach den Vorschlägen des 6. Sachstandsbericht des IPCC [2] bietet, langfristig gesehen, die Elektrifizierung des bodengebundenen Verkehrs ein großes Potenzial zur Reduktion der Treibhausgasemissionen. Mittel- bis kurzfristig können in diesem Bereich nachhaltige Kraftstoffe (Biokraftstoffe, nachhaltiger Wasserstoff und synthetische Kraftstoffe) die Treibhausgasemissionen reduzieren, da auf bereits vorhandene Infrastruktur zurückgegriffen werden kann. In den Bereichen der Luft- und Schifffahrt sind diese, aufgrund der langen Lebensdauer von Flugzeugen und Schiffen, sogar zwingend erforderlich, um die gesetzten Klimaziele zu erreichen [3].

1.2 Nachhaltige Kraftstoffe

Treibhausgasemissionen für den bodengebundenen Verkehr können durch eine Elektrifizierung des Antriebsstrangs und durch die Verwendung nachhaltiger Kraftstoffe reduziert werden [2]. Beide Methoden basieren auf Strom aus erneuerbaren Energiequellen, weshalb nach Bothe [4] zwischen einer direkten Elektrifizierung (batterieelektrische Fahrzeuge oder Plug-In-Hybrid-Fahrzeuge) und einer indirekten Elektrifizierung (Brennstoffzellenfahrzeuge oder strombasierte synthetische Kraftstoffe mit konventionellen Verbrennungsmotoren) unterschieden werden kann. In einem Well-to-Wheel-Vergleich[1], in dem der energetische Wirkungsgrad verglichen wird, schneiden strombasierte Kraftstoffe mit konventionellen Verbrennungsmotoren gegenüber batterieelektrischen Antriebskonzepten deutlich schlechter ab [6], weshalb es nahe liegt, aus energetischer Sicht die direkte Elektrifizierung zu bevorzugen [4].

In der wissenschaftlichen Literatur wird neben dem energetischen Wirkungsgrad jedoch auch auf die ökonomische Effizienz verwiesen [4, 6, 7]. Nach einer umfangreichen Studie von Kramer [6], in welcher Deutschland bis 2050 als weitestgehend klimaneutral angenommen wird, sei die ökonomische Effizienz für beide Antriebsvarianten vergleichbar. Im Gegensatz zu batterieelektrischen Antriebskonzepten muss der Strom für nachhaltige Kraftstoffe jedoch nicht zwangsweise lokal produziert werden. Stattdessen kann er in Regionen mit günstigeren geografischen Bedingungen für die Solar- und Windenergie produziert und anschließend transportiert werden, was Kramer [6] bereits als „Minimum Cost Scenario“ berücksichtigte.

Ein weiterer Vorteil nachhaltiger Kraftstoffe ist die höhere Energiedichte gegenüber batterieelektrischen Speicherkonzepten. Dadurch bieten sie besonders für den Schwerlast- und Langstreckenverkehr eine Möglichkeit zur Dekarbonisierung [8]. Die Produktion nachhaltiger Kraftstoffe könnte zudem Spitzenlasten und Energieschwankungen während der Stromerzeugung durch erneuerbare Energiequellen als Energiespeicher bzw. Energiepuffer abdecken [8].

Im Gegensatz zu erdölbasierten Kraftstoffen, welche nach der Veredelung in einer Erdölraffinerie weiterhin ein komplexes Gemisch aus einer Vielzahl von Komponenten bilden, können bei der Herstellung nachhaltiger Kraftstoffe die Kraftstoffkomponenten gezielt auf wünschenswerte Eigenschaften hin abgestimmt werden (z. B. hinsichtlich Handhabung, Energiedichte, Toxizität oder Verbrennungseigenschaften [7]). Dadurch können neben

[1] Der Well-to-Wheel-Vergleich bezieht sich auf die Analyse der gesamten Energie- und Emissionsbilanz eines Kraftstoffs bzw. Antriebsstrangs. Der Vergleich beginnt mit der Herstellung bzw. Bereitstellung des Energieträgers und endet mit der Nutzung im Fahrzeug [5].

synthetischem Benzin, Diesel und Kerosin auch neuartige Kraftstoffkomponenten erzeugt werden, welche bisher nicht Teil erdölbasierter Kraftstoffe waren, wie beispielsweise Oxygenate[2]. Unter allen oxygenierten Kraftstoffen gelten Polyoxymethylendimethylether (OME) als die vielversprechendsten Kraftstoffkandidaten für den bodengebundenen Verkehr [9–12] und werden im nächsten Abschnitt vertieft diskutiert.

1.3 Polyoxymethylendimethylether (OME)

Polyoxymethylenether (POMDME oder OME) sind Oligomere mit der generellen Summenformel $CH_3O(CH_2O)_nCH_3$ mit $n \geq 1$, wobei OME_0 für Dimethylether (CH_3OCH_3) steht. Ihre Molekülstruktur zeichnet sich durch abwechselnde Bindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff aus (siehe Abbildung 1.1). Durch die Abwesenheit von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen und den generell hohen Sauerstoffanteil haben sie das Potenzial, die Ruß- und Partikelemissionen bei der motorischen Verbrennung drastisch zu verringern.

Üblicherweise muss bei der Motorentwicklung ein Kompromiss zwischen den Rußemissionen und der Stickoxidbildung getroffen werden [5, 13]; bei der stöchiometrischen motorischen Verbrennung mit Luft kommt es zu sehr hohen Temperaturen, die zur Stickoxidbildung nach der Reaktion $O + N_2 \rightleftharpoons NO + N$ führt, sowie den Folgereaktionen $N + OH \rightleftharpoons NO + H$ und $N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$, was auch als thermisches NO oder Zeldovich-Mechanismus bekannt ist [14]. In Gegenwart von Sauerstoff reagiert NO zu NO_2, weshalb oft auch der übergeordnete Begriff NO_x verwendet wird.

Stickoxide haben einen negativen Einfluss auf die Gesundheit des Menschen und dessen Lebenserwartung [15]. Aus diesem Grund gilt in der EU für Stickstoffdioxid ein Jahresmittelgrenzwert von 40 $\mu g/m^3$ [16]. In der Praxis wird daher, zusätzlich zur obligatorischen Abgasnachbehandlung, das Abgas der Verbrennung erneut in den Verbrennungsraum zurückgeführt (Abgasrückführung, AGR), wodurch das Kraftstoff-Luft-Gemisch verdünnt wird [5]. Durch die Verdünnung, aber auch durch eine steigende Wärmekapazität von beispielsweise CO_2 gegenüber O_2, sinkt die Verbrennungstemperatur, was letztendlich die thermische Stickoxidbildung reduziert [5, 13]. Die Abgasrückführung verlängert jedoch die Verweilzeit unverbrannter Kohlenwasserstoffe (unburned hydrocarbons, UHC) in der Brennkammer, was zu einer Erhöhung der Ruß- und Partikelemissionen führt. Auch diese haben einen negativen Einfluss auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt [17, 18], was letztendlich einen Kompromiss zwischen der Stickoxidbildung und den Ruß- und Partikelemissionen erfordert.

[2] Organisch-chemische Verbindungen, die mindestens ein Sauerstoffatom in ihrer Molekülstruktur enthalten, z. B. Alkohole oder Ether.

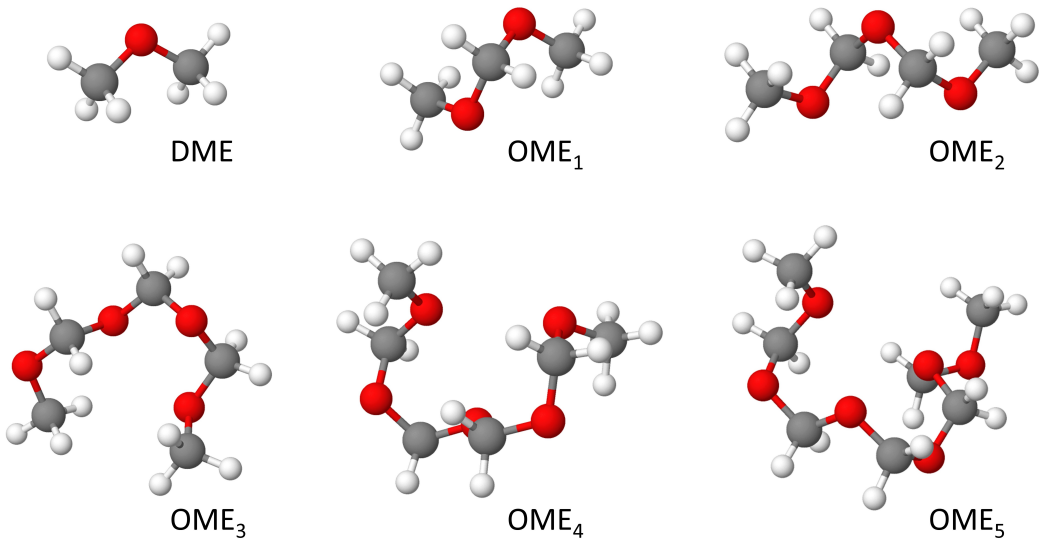


Abbildung 1.1. Überblick der Molekülstruktur von DME und $OME_{1–5}$ (grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, weiß: Wasserstoff)

Durch die Verwendung von OMEs als Kraftstoff oder Kraftstoffzusatz ergibt sich ein Ausweg aus diesem Zielkonflikt. Härtl *et al.* [19] konnten unter Verwendung von OME_1 in einem Einzylinder-Forschungsmotor zeigen, dass die Ruß- und Partikelemissionen mit steigender AGR-Rate drastisch reduziert werden, im Vergleich zu den Emissionen von Diesel. Omari *et al.* [20] konnten ebenfalls in einem Einzylinder-Forschungsmotor zeigen, dass dies auch für Mischungen aus OME_1 mit Diesel gilt. Beide Arbeiten stellten keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Stickoxidbildung fest.

Iannuzzi *et al.* [21] untersuchten Mischungen aus Diesel mit höheren OMEs zwischen OME_1 und OME_4 in einer Hochtemperatur-Druck-Zelle (HTDZ). Sie konnten bei einer Beimischung von 5% OME_2 in Diesel bereits eine Reduktion der Rußemissionen von 30% beobachten. Durch eine Erhöhung des OME_2-Volumenanteils konnten die Rußemissionen zudem weiter verringert werden. Die Verbrennung von Mischungen aus $OME_{2–4}$ – ohne fossile Beimischung – konnte sogar nahezu rußfrei beobachtet werden.

In einer weiteren Studie untersuchten Omari *et al.* [22] ebenfalls die Emissionen von verschiedenen Mischungen aus Diesel mit höheren OMEs zwischen OME_1 und OME_5. Sie konnten zeigen, dass die Kettenlänge einen niedrigen Einfluss auf die Emissionen hat und schlussfolgerten, dass eine Anwendung in einem Verbrennungsmotor eine Abwägung zwischen den wünschenswerten Kraftstoffeigenschaften gegenüber dem Aufwand der Synthese nach sich zieht. Mit steigender Kettenlänge verbessert sich die Kompatibilität der Kraftstoffeigenschaften von OME_n gegenüber Diesel (siehe Abschnitt 1.3.1).

1.3.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

In Tabelle 1.1 sind ausgewählte Eigenschaften von DME und $OME_{1–5}$ im Vergleich zu Benzin und Diesel nach EN 228 [23] und EN 590 [24] dargestellt. Unter Umgebungsbedingungen sind $OME_{1–5}$ flüssig, während DME gasförmig ist. Aus diesem Grund kann es konventionellen Kraftstoffen nicht beigemischt werden, sondern muss in einem separaten Tank unter Druck verflüssigt werden, ähnlich der Handhabung von Kraftfahrzeugen, die mit Flüssiggas angetrieben werden [25, 26].

Generell lässt sich mit steigender Kettenlänge für viele der aufgelisteten Eigenschaften ein monotoner Anstieg oder Abfall beobachten [7]. Beispielsweise steigen die Schmelz- und Siedetemperatur sowie die kinematische Viskosität mit steigender Kettenlänge, hervorgerufen durch einen Anstieg zwischenmolekularer Kräfte.

Der Heizwert sinkt mit steigender Kettenlänge aufgrund des steigenden prozentualen Sauerstoffanteils und beträgt bereits ab OME_2 weniger als die Hälfte des Energiegehalts von Benzin und Diesel. Aufgrund des niedrigen Energiegehalts werden OMEs nicht als potenzielle Flugzeugkraftstoffe diskutiert. Ein weiterer Grund ist die allgemeine weltweite Restriktion oxygenierter Kraftstoffkomponenten in nachhaltigen Flugzeugkraftstoffen

Tabelle 1.1. Ausgewählte Eigenschaften von Benzin, Diesel, DME und OME_{1-5} im Vergleich in Anlehnung an [27]. Daten aus [7, 22–25, 28, 29]

	Benzin	Diesel	DME	OME_1	OME_2	OME_3	OME_4	OME_5
Chemische Formel	–	–	C_2H_6O	$C_3H_8O_2$	$C_4H_{10}O_3$	$C_5H_{12}O_4$	$C_6H_{14}O_5$	$C_7H_{16}O_6$
Sauerstoffmassenanteil (%)	≤ 3,7	–	34,8	42,1	45,2	47,0	48,1	48,9
Molare Masse (g/mol)	–	–	46,1	76,1	106,1	136,1	166,2	196,2
Dampfdruck[a] (bar)	0,05[b] – 0,1[b]	< 0,01	5,3	0,485	0,238	0,04	0,007	0,001
Schmelztemperatur[c] (°C)	–	-20[d] – 0[e]	-142	-105	-70	-43	-10	18
Siedetemperatur[c] (°C)	30 – 225	180 – 360	-25	42	105	156	202	242
Zündtemperatur[c] (°C)	246 – 280	210 – 250	350	237	230	235	235	240
Flammpunkt[c] (°C)	≤ -35	≥ 55	-41	-32	12	51	84	112
Dichte[c, f] (kg/m^3)	720 – 775	820 – 845	670[g]	868	971	1035	1079	1111
Kinem. Viskosität[h] (mm^2/s)	0,6	2,0 – 4,5	0,15[g]	0,36[a]	0,56	0,87	1,33	1,96
Cetanzahl (CZ)	–	≥ 51	55 – 60	28	68	72	84	93
Oktanzahl (ROZ, MOZ)	≥ 95, ≥ 85	–	–	–	–	–	–	–
Unterer Heizwert (MJ/kg)	42 – 44	42,5	28,8	23,4	20,4	19,7	19	18,5

[a]Bei 25 °C; [b]Bei 37,8 °C; [c]unter atmosphärischen Bedingungen

[d, e]Filtrierbarkeitsgrenze (Cold Filter Plugging Point, CFPP) nach EN 590 für Winter-[d] und Sommerdiesel[e]

[f]Bei 15 °C; [g]Bei 20 °C unter Druck verflüssigt; [h]Bei 40 °C

(Sustainable Aviation Fuels, SAF), aufgrund von möglichen Risiken durch eine geringere Lagerfähigkeit [30, 31].

Die Cetanzahlen, als Maß für die Selbstzündwilligkeit eines Kraftstoffes [13], von $OME_{1–5}$ steigen mit wachsender Kettenlänge und erreichen ab OME_2 einen ausreichend hohen Wert für eine Kompatibilität mit Diesel nach EN 590 [24]. Die geringe Siedetemperatur, der niedrige Flammpunkt und der hohe Dampfdruck von OME_2 im Vergleich zu Diesel limitieren jedoch eine Anwendung von OME_2 in einem Dieselmotor.

Nach dem Review von Chen *et al.* [32] haben OME_3 und OME_4 die besten Kraftstoffeigenschaften für eine Anwendung in Dieselmotoren. Da sich OME_5 nach dem derzeitigen Technologiestand der Synthese noch schwer von anderen OME_n-Verbindungen trennen lässt, sei nach Chen *et al.* [32] in der Praxis eine Mischung aus $OME_{3–5}$ die beste Wahl. Allerdings erfüllt auch OME_3 aufgrund des zu geringen Flammpunktes von 51 °C nicht die Anforderungen an Diesel nach EN 590 [24] und auch OME_5 erreicht bereits eine Schmelztemperatur von 18 °C, was zu unerwünschter Flockenbildung führen könnte. Für eine praktische Anwendung in einem Dieselmotor schlagen Chen *et al.* [32] daher eine Beimischung von maximal 20% OME_n zum Dieselkraftstoff vor, um dessen Kraftstoffeigenschaften zu optimieren.

Für DME liegt die Cetanzahl entgegen des Trends der anderen OMEs mit 55 – 60 oberhalb von OME_1. Aus diesem Grund wird oft auch DME als möglicher Diesel-Ersatzkraftstoff diskutiert [3, 25, 26], trotz den bereits erwähnten Herausforderungen hinsichtlich der Handhabung.

In Bezug auf die Kompatibilität mit Dichtungsmaterialien zeigt die Untersuchung von Härtl *et al.* [19], dass herkömmliche Dichtungen aus Fluorkautschuk (FKM) mit der Nutzung von OME_1 inkompatibel sind. Auch konnte das Einspritzsystem des Einzylinder-Forschungsmotors aufgrund der geringen Schmierfähigkeit und Viskosität sowie der geringen Cetanzahl und der hohen Flüchtigkeit nicht verwendet werden [19], weshalb eine Verwendung von OME_1 als Reinstoff in einem Ottomotor ohne Motormaßnahmen nicht möglich ist.

Pélerin *et al.* [33] untersuchten neben Emissionsmessungen ebenfalls verschiedene Dichtungsmaterialien hinsichtlich ihrer chemischen Beständigkeit gegenüber $OME_{1–5}$ und Diesel. Demnach waren Dichtungen aus PTFE (Polytetrafluorethylen, Teflon), FFKM (Perfluorkautschuk) und EPDM (Ethylenpropylendienkautschuk) kompatibel mit $OME_{1–5}$, allerdings war EPDM inkompatibel mit Diesel. Weiterhin beschrieben sie die Notwendigkeit einer Anpassung der Durchflussmenge durch die Einspritzdüse, aufgrund des geringeren Energiegehalts von OME_n gegenüber Diesel.

1.3.2 Synthese

Mögliche Syntheserouten zur Produktion von DME und $OME_{1\text{-}5}$ über die Methanolsynthese sind in Abbildung 1.2 dargestellt. Bis zur Erzeugung eines Synthesegases kann die Erzeugung in eine biogene Route (BtL, Biomass to Liquid) und eine über erneuerbare Energien (PtL, Power to Liquid) aufgeteilt werden, sowie einer Kombination aus beiden. In diesem Zusammenhang sind in der Literatur auch die Begriffe bio-OME, e-OME und hybrid-OME zu finden [34].

Zur Erzeugung von bio-OME wird Biomasse über verschiedene mögliche Methoden [37] zunächst zu Biogas umgewandelt, welches anschließend zu einem Synthesegas aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid reformiert wird. Die anfängliche Biomasse lässt sich dabei in drei Generationen klassifizieren, die in der Literatur allerdings unterschiedlich definiert werden [37]. Eine mögliche Definition basiert auf dem Technologiestand und der damit verbundenen ökologischen Nachhaltigkeit.

Danach werden für Biokraftstoffe der 1. Generation, wie beispielsweise das heute bereits konventionellen Kraftstoffen beigemischte Biodiesel und Bioethanol, Energiepflanzen angebaut (z. B. Zuckerrüben oder Raps [37]), wodurch der Anbau mit der Nahrungsmittelproduktion konkurriert. Da sie nicht vergast werden, fallen sie nicht unter die Definition eines BtL-Kraftstoffs. Zudem gibt es Diskussionen über ihren Beitrag zur Reduktion der Treibhausgase [38], da der Kraftstoff zwar nur so viel CO_2 emittiert, wie die Pflanze zuvor durch Photosynthese aus der Atmosphäre gebunden hat, jedoch wird für die Bestellung der Felder Energie sowie Düngemittel benötigt, welches wiederum durch mögliche Emissionen von Lachgas (N_2O) zusätzliches schädliches Treibhausgas ausstößt.

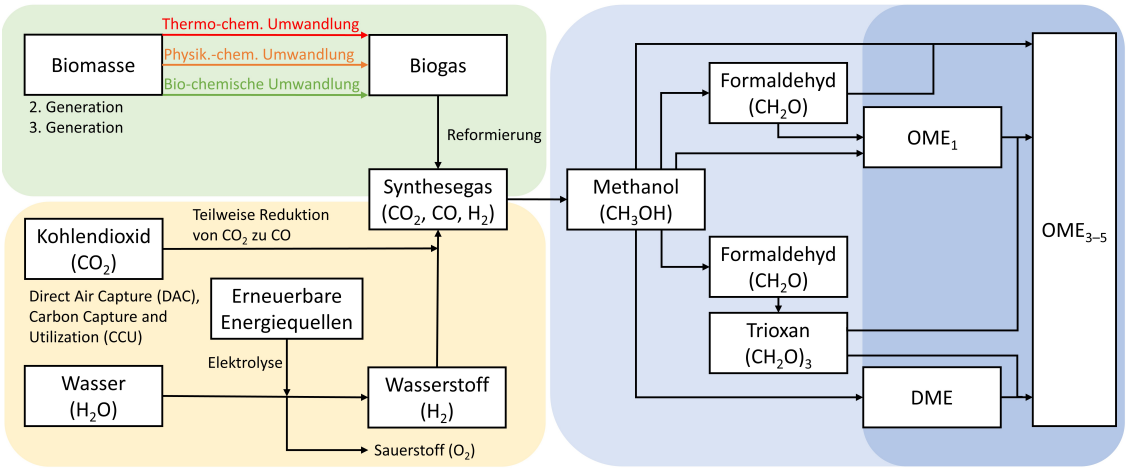


Abbildung 1.2. Ausgewählte Syntheserouten zur Produktion von OME_n über Methanol in Anlehnung an [9] mit Ergänzungen aus [35–37]

Für Biokraftstoffe der 2. Generation werden lediglich bereits angefallene Pflanzen- und Forstabfälle verwendet, wodurch sie nicht mit Ackerfläche konkurrieren. Allerdings lässt sich die Produktion dieser Kraftstoffe nicht beliebig hochskalieren, da sie von der Menge des verfügbaren Schnittguts und der Forstabfälle abhängig ist.

Biokraftstoffe der 3. Generation basieren auf Algen und stehen weder in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion noch zur Anbaufläche, befinden sich jedoch noch in einem frühen Technologiestadium [39].

Bei der Kraftstoffproduktion durch erneuerbare Energien (PtL) wird zunächst Wasser durch einen Elektrolyseur, welcher mit regenerativen Energiequellen betrieben wird, in („grünen“ [40]) Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten [41]. Als Kohlenstoffquelle wird CO_2 aus der Atmosphäre entnommen (DAC, Direct Air Capture) [42]. Mittelfristig kommt auch die Gewinnung aus industriellen CO_2-Punktquellen in Betracht (CCU, Carbon Capture and Utilization), wie beispielsweise bei Gas- und Kohlekraftwerken [43] oder bei der Stahl- und Zementproduktion [44, 45].

Das Kohlendioxid kann dann dem Synthesegas direkt hinzugegeben werden oder vorher zu Kohlenmonoxid umgewandelt werden, um ein vorgegebenes Verhältnis von H_2 zu CO von zwei bzw. H_2 zu CO_2 von drei bis eins zu erhalten [46, 47]. Dazu sind drei Verfahren möglich: 1. durch die Reverse Wassergas-Shift Reaktion, $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$, 2. durch die direkte Reduktion durch einen Elektrolyseur, $2\,CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO + 2\,O_2$, oder 3. durch die Co-Elektrolyse mit Wasser, $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 + O_2$ [48].

Das Synthesegas, bestehend aus CO_2, CO und H_2, wird über die Reaktionen $CO_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$ und $CO + 2\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ katalytisch zu Methanol umgesetzt [46, 47], wobei beide Reaktionen über die Wassergas-Shift Reaktion, $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, miteinander gekoppelt sind.

DME kann einerseits ebenfalls aus Synthesegas, simultan zur Methanolsynthese, über die Reaktionen $3\,CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + CO_2$ und $2\,CO + 4\,H_2 \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + H_2O$ katalytisch synthetisiert werden (direkte Synthese) [46, 47], andererseits kann es auch über die katalytische Dehydrierungsreaktion von Methanol nach $2\,CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + H_2O$ erzeugt werden (indirekte Synthese) [46, 47]. Die Produktion in industriellen Großanlagen basiert nach derzeitigem Stand der Technik hauptsächlich auf der indirekten Syntheseroute [46, 47].

OME_1 kann nach [9, 35] über die Reaktion $2\,CH_3OH + CH_2O \rightleftharpoons OME_1 + H_2O$ säurekatalytisch produziert werden, wobei das dazu benötigte Formaldehyd durch die Dehydrierungsreaktion von Methanol mit Sauerstoff katalytisch nach $2\,CH_3OH + O_2 \rightleftharpoons 2\,CH_2O + 2\,H_2O$ synthetisiert wird. Das Formaldehyd liegt dabei in wässri-

ger Lösung als Formalin ($OH(CH_2O)_nH$) oder in einer Lösung aus Methanol als (Poly)Methoxymethanol ($CH_3O(CH_2O)_nH$) vor mit $n \geq 1$. Weiterhin kann Formaldehyd zu Paraformaldehyd polymerisieren oder durch einen zyklischen Zusammenschluss von drei Formaldehydmolekülen Trioxan ($(CH_2O)_3$) bilden.

Zur Synthese von höheren OMEs sind in der Literatur verschiedene Routen zu finden, welche sich aus einer Kombination aus einer Methoxy-Quelle (Methanol, Dimethylether und OME_1) und einer Formaldehyd-Quelle (Formalin, (Poly)Methoxymethanol, Paraformaldehyd und Trioxan) zurückzuführen lassen [36].

Schemme *et al.* [9] diskutierten in ihrer Arbeit unter anderem drei ausgewählte Syntheserouten für höhere OMEs (siehe Abbildung 1.2) nach dem PtL-Verfahren. Basierend auf einer Reihe von Annahmen geben sie für die dargestellten Syntheserouten einen Wirkungsgrad von $\eta = 0{,}305 - 0{,}274$ an. Im Vergleich dazu berechnen sie ebenfalls den Wirkungsgrad des Herstellungsverfahrens eines e-Kraftstoffs aus dem Methanol to Gasoline-Verfahren (MtG), welcher die Anforderungen eines Ottokraftstoffs nach EN 228 [23] erfüllt, sowie den Wirkungsgrad des Herstellungsverfahrens eines e-Kraftstoffs aus einem Fischer-Tropsch-Verfahren, welcher die Anforderungen eines synthetischen Dieselkraftstoffs nach EN 15940 [49] und ASTM 7566 [50] (beide mittlerweile aktualisiert durch [51] und [52]) erfüllt. Für synthetisches Benzin wird ein Wirkungsgrad von $\eta = 0{,}589$ und für synthetischen Diesel ein Wirkungsgrad von $\eta = 0{,}506$ angegeben. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass diese Berechnungen auf einer Vielzahl von Annahmen der einzelnen Prozessschritte beruhen. Beispielsweise berechneten Burre *et al.* [36] für die Synthese von $OME_{3\text{-}5}$ einen Wirkungsgrad von $\eta = 0{,}38$ und liegen somit höher als jene Werte von Schemme *et al.* [9]. Weiterhin befinden sich die Technologien zur Produktion erneuerbarer Kraftstoffe noch in einem frühen Technologiestadium. Es wird erwartet, dass durch weitere Entwicklungs- und Forschungsarbeiten der Prozess und damit der Wirkungsgrad weiter verbessert werden kann [9, 35, 36].

1.4 Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum besseren Verständnis der Verbrennungskinetik oxygenierter Kraftstoffe und Kraftstoffkomponenten leisten. Dazu wurde ein Satz von Validierungsdaten zur Produktverteilung von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 unter vier verschiedenen Mischungsbedingungen erzeugt (pyrolytisch, kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5)). Die Experimente wurden bei erhöhten Drücken in einem Single-Pulse Stoßrohr durchgeführt. Nach derzeitigem Kenntnisstand liegen der Literatur in diesem Druckbereich bisher noch keine Validierungsdaten vor. Für höhere OMEs, insbesondere OME_4, sind Validierungsdaten in der Literatur rar. Weiterhin wurden die experimentellen Ergebnisse mit ausgewählten chemisch-kinetischen Reaktionsmodellen verglichen, anhand derer die Bildungswege sowie Verbesserungsmöglichkeiten analysiert und diskutiert wurden.

Letztendlich soll dadurch die fortschreitende Weiterentwicklung von chemisch-kinetischen Reaktionsmechanismen für oxygenierte Kraftstoffe, welche aus erneuerbaren Energiequellen produziert werden, vorangetrieben werden. Diese Mechanismen werden in CFD-Codes benötigt, um die physikalischen Prozesse in Brennkammern zu berechnen und unterstützen somit die Entwicklung von sauberen und nachhaltigen Verbrennungskonzepten.

1.5 Verwandte Forschung

In den vergangenen drei Jahrzehnten wurde eine Vielzahl von Studien zu DME und OME veröffentlicht. Nach Härtl [7] lässt sich insbesondere ab 2012 ein enormer Anstieg der jährlichen Publikationen zu OMEs in „Web of Science“ feststellen, der im Jahr 2019 mehr als 60 Einträge betrug[3]. Angesichts dieser umfangreichen Publikationsmenge würde es über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen, die gesamte Literatur detailliert zu diskutieren. Stattdessen wird der Fokus in diesem Unterkapitel auf die experimentellen Untersuchungen zur Modellentwicklung gelegt. Allerdings ist auch eine vollständige Diskussion dieser Teilmenge kaum möglich, da selbst dieser Ausschnitt eine Vielzahl von Veröffentlichungen umfasst.

Infolge dessen werden lediglich ausgewählte Experimente der letzten Jahre zu Speziesprofilen, laminaren Flammengeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten von $OME_{1\text{-}5}$ diskutiert. Für eine umfassende Übersicht über mehr als 50 experimentelle Studien zu DME sei auf die Arbeit von Stagni *et al.* [53] aus dem Jahr 2022 verwiesen. Seitdem wurde der Forschungsstand durch weitere Studien – darunter Ngugi *et al.* [54], Zander *et al.* [55] und Yan *et al.* [56] – erweitert.

Für einen großen Teil der in der Literatur verfügbaren chemisch-kinetischen Reaktionsmodelle für $OME_{1\text{-}5}$ sei auf den kürzlich veröffentlichten Review von Pitsch *et al.* [12] von 2024 verwiesen.

Nach [12] präsentierten Daly *et al.* [57] der Literatur den ersten Reaktionsmechanismus zu OME_1. Zur Validierung des Mechanismus führten sie Untersuchungen zur Oxidation von OME_1 in einem JSR (Jet-Stirred Reactor, Strahlrührreaktor) unter drei unterschiedlichen Mischungsbedingungen durch. Mithilfe der Gaschromatographie konnten sie dabei eine Vielzahl von Zerfallsprodukten identifizieren.

Dias *et al.* [58] untersuchten die Oxidationsprodukte von OME_1 in einer Flamme mittels Molekularstrahlmassenspektrometrie und beschrieben zwei Oxidationsrouten, die durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen initiiert werden. Aufbauend auf dem Mechanismus von Daly *et al.* [57] entwickelten sie einen erweiterten Reaktionsmechanismus für OME_1, um die Ergebnisse ihrer Flammenexperimente zu modellieren.

Marrodán *et al.* [59] untersuchten die Oxidation von OME_1 in einem Strömungsreaktor bei Drücken von 20 – 60 bar mit einem Mikro-Gaschromatograph. Für höhere Drücke konnte der Zerfall von OME_1 bereits bei etwas niedrigeren Temperaturen beobachtet werden. Auf Grundlage ihrer Ergebnisse erweiterten sie einen zuvor von ihrer Arbeitsgruppe

[3] Die in Härtl [7] beschriebene Suche wurde am 05.05.2021 durchgeführt.

entwickelten Reaktionsmechanismus für die Oxidation von OME_1 unter atmosphärischen Bedingungen, um diesen für die Anforderungen höherer Druckbedingungen anzupassen.

Sun *et al.* [60] untersuchten die Speziesprofile von OME_3 in einer laminar vorgemischten Flamme mittels Synchroton-Vakuum-Ultraviolett-Photoionisation-Massenspektrometrie (SVUV-PIMS). Zusätzlich wurden laminare Flammengeschwindigkeiten mit der sphärischen Bombenmethode gemessen. Weiterhin entwickelten sie einen Reaktionsmechanismus für die Hochtemperaturkinetik von OME_3 und validierten diesen anhand der durchgeführten Experimente. In einer weiteren Studie untersuchten Sun *et al.* [61] die Spezieskonzentrationen der Oxidation von OME_1 unter atmosphärischen Bedingungen in einem JSR unter Verwendung der Photoionisations-Molekularstrahl-Massenspektrometrie und bei erhöhten Drücken einem weiteren JSR mittels Gaschromatographie und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR). Die experimentellen Ergebnisse wurden mit weiteren in der Literatur verfügbaren Daten verwendet, um einen neuen Reaktionsmechanismus zu validieren. Weiterhin untersuchten Sun *et al.* [62] die Speziesprofile der Pyrolyse von OME_1 und 1,2-Dimethoxyethan ($CH_3OC_2H_6OCH_3$) in einem JSR mittels Photoionisations-Molekularstrahl-Massenspektrometrie. Sie diskutierten ähnliche und unterschiedliche Zerfallsreaktionen beider Moleküle und entwickelten aus den experimentellen Ergebnissen einen Reaktionsmechanismus.

He *et al.* [63] führten quantenchemische Berechnungen für OME_1 durch und leiteten daraus Reaktionskonstanten für OME_3 ab, um einen detaillierten Reaktionsmechanismus für die Verbrennung von OME_3 zu entwickeln. Zusätzlich untersuchten sie die Zündverzugszeiten von OME_3 in einem RCM und führten Experimente mit einer Mischung aus $OME_{1\text{-}4}$, mit OME_3 als Hauptbestandteil, in einem Einzylindermotor durch. Die experimentellen Ergebnisse wurden zur Validierung des Reaktionsmechanismus verwendet.

Peukert *et al.* [64] untersuchten die Pyrolyse von OME_1 in einem Stoßrohr mittels Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie und Flugzeitmassenspektrometrie sowie in einem Single-Pulse Stoßrohr mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie. Sie diskutierten die Bindungsbruchreaktionen von OME_1 sowie die Ausbeute der Zerfallsprodukte anhand der Reaktionsparameter von Golka *et al.* [65] und dem Mechanismus von Vermeire *et al.* [66].

Jacobs *et al.* [67] untersuchten die Zündverzugszeiten von OME_1 in einem Stoßrohr und einem RCM (Rapid Compression Machine, Einhubtriebwerk) bei Drücken von 10 – 40 bar sowie in einem laminaren Strömungsreaktor unter atmosphärischen Bedingungen. Sie verwendeten die experimentellen Daten gemeinsam mit weiteren in der Literatur verfügbaren Daten, um ihren OME_1-Submechanismus zu validieren.

Cai *et al.* [68] untersuchten die Zündverzugszeiten $OME_{2\text{-}4}$ in einem Stoßrohr bei Drücken von 10 und 20 bar. Die experimentellen Daten wurden verwendet, um einen Reaktionsmechanismus für höhere OMEs bis OME_4 zu validieren, welcher mithilfe des automatischen Mechanismusgenerators „CLARA“ (Class-based Automatic Reaction Alternator) aus dem OME_1-Submechanismus von Jacobs *et al.* [67] erstellt wurde.

Shrestha *et al.* [69] führten Messungen zu laminaren Flammengeschwindigkeit von DME und OME_1 mit der sphärischen Bombenmethode und der Heat-Flux-Methode unter atmosphärischen und erhöhten Drücken durch. Sie präsentierten der Literatur erstmals Flammengeschwindigkeiten von OME_1 bei erhöhten Drücken. Aus den experimentellen Ergebnissen und weiteren Daten aus der Literatur wurde ein Reaktionsmechanismus für die Oxidation von DME und OME_1 und deren NO_x-Interaktion erstellt.

Eckart *et al.* [70] führten Messungen zu laminaren Flammengeschwindigkeiten von OME_1 und OME_2 mit der Heat-Flux-Methode durch und präsentierten erstmals Flammengeschwindigkeiten von OME_2. Die Ergebnisse wurden mit dem Mechanismus von Cai *et al.* [68] verglichen und es konnte eine gute Übereinstimmung festgestellt werden.

In einer weiteren Studie untersuchten Shrestha *et al.* [71] die laminaren Flammengeschwindigkeiten von $OME_{1\text{-}3}$ mit der Methode eines Behälters konstanten Volumens sowie Zündverzugszeiten von $OME_{2\text{-}3}$ in einem RCM und erweiterten mit weiteren Daten aus der Literatur ihren zuvor veröffentlichten Reaktionsmechanismus [69] für höhere OMEs bis OME_3.

De Ras *et al.* [72] untersuchten OME_2 unter pyrolytischen Bedingungen in einem Quarzröhrenreaktor mittels zweidimensionaler Gaschromatographie (GC x GC) mit gekoppelter Flammenionisationsdetektion (FID) und Massenspektrometrie (MS) sowie unter oxidativen Bedingungen in einem RCM. Zusätzlich entwickelten sie auf Basis von quantenchemisch abgeleiteten thermodynamischen Parametern einen Reaktionsmechanismus, welcher in der Lage war, die experimentellen Ergebnisse ohne Anpassung der Reaktionsparameter gut zu modellieren.

In einer weiteren Studie untersuchten De Ras *et al.* [73] die Tieftemperaturoxidation von OME_2 in einer kalten Flamme ($T \leq 900$ K). Aufbauend auf dem Mechanismus der zuvor veröffentlichten Studie von De Ras *et al.* [72] wurde der Mechanismus mit Reaktionskoeffizienten zur Beschreibung der Tieftemperaturchemie erweitert.

In einer weiteren Publikation analysierten De Ras *et al.* [74] die Hochtemperaturpyrolyse von OME_2 in einem Quarzröhrenreaktor mittels zweidimensionaler Gaschromatographie (GC x GC) mit gekoppelter Flammenionisationsdetektion (FID) und Massenspektrometrie (MS). Zusätzlich wurde auf Basis der zuvor veröffentlichten Arbeit [72] ein

neues Reaktionsmodell präsentiert, welches die Hochtemperaturpyrolyse von OME_2 und die Bildung von Carbenen verbesserte.

In der kürzlich veröffentlichten zweiteiligen Arbeit von De Ras *et al.* [75, 76] wurde die Pyrolyse von $OME_{3\text{-}5}$ systematisch untersucht.

Im ersten Teil [75] wurde mithilfe des automatischen Mechanismusgenerators „Genesys“ [77] ein detaillierter Reaktionsmechanismus für die Pyrolyse dieser höheren OMEs erstellt. Der Reaktionsmechanismus basiert auf einem früheren Modell für OME_2 von De Ras *et al.* [73] und wurde durch quantenchemische Berechnungen sowie Regressionsmethoden zur Ableitung von Reaktionsparametern erweitert.

Im zweiten Teil [76] wurden experimentelle Daten zur Pyrolyse von $OME_{3\text{-}5}$ in einem JSR und einem Röhrenreaktor unter atmosphärischen Bedingungen präsentiert und zur Validierung des neu entwickelten Reaktionsmechanismus verwendet. Dieser konnte die Konzentrationsverläufe wichtiger Zerfallsprodukte im Rahmen der Messunsicherheit ohne Anpassung der Modellparameter wiedergeben. Die Analyse zeigte außerdem, dass Formaldehyd-Eliminierungen bei höheren OMEs die dominierenden Zerfallsreaktionen darstellen, während Radikalreaktionen im Vergleich zu kürzeren OMEs eine geringere Rolle einnehmen.

Zhong *et al.* [78] untersuchten $OME_{1\text{-}3}$ in einem JSR unter pyrolytischen Bedingungen unter Verwendung eines GC-MS/FID (Flammenionisationsdetektor). Eine steigende Reaktivität und damit sinkende Pyrolysetemperatur wurde mit steigender Kettenlänge beobachtet, sowie Formaldehyd und Methylformiat als wichtige Zwischenprodukte. Zusätzlich entwickelten sie einen Reaktionsmechanismus und validierten diesen Anhang den experimentellen Daten.

Döntgen *et al.* [79] führten Stoßrohruntersuchungen zur Pyrolyse von OME_1 und Trimethylorthoformiat (TMOF, $HC(OCH_3)_3$) durch. Sie verwendeten für OME_1 vier, für TMOF zwei verschiedene Messaufbauten, darunter Untersuchungen in einem Single-Pulse Stoßrohr mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie. Um den Einfluss des Abbaus von OME_1 durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen über Wasserstoff- und Methylradikale zu verringern, gaben sie der Gasmischung in einer der Messserien Toluol (C_7H_8) als „Radical Scavenger“ (Radikalfänger) hinzu. Dadurch konnten die unimolekularen Zerfallsreaktionen weitestgehend isoliert von Sekundärreaktionen untersucht werden.

Qiu *et al.* [80] untersuchten die Oxidation von OME_3 in einem JSR unter Verwendung eines GC-FID/TCD (Flammenionisationsdetektor und Wärmeleitfähigkeitsdetektor) und diskutierten ihre Ergebnisse anhand des Mechanismus von He *et al.* [63] und jenem von Cai *et al.* [68]. Es konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen

Daten und den Vorhersagen der Modelle festgestellt werden, jedoch Unterschiede in den Zerfallskanälen in den Reaktionsmechanismen.

Am DLR-Institut für Verbrennungstechnik in Stuttgart wurden zusätzlich zu dieser Arbeit umfassende experimentelle Untersuchungen zu Speziesprofilen, laminaren Flammengeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten von Gaiser *et al.* [81–83], Ngugi *et al.* [54, 84–86], Richter *et al.* [87] und Schmitt *et al.* [88] durchgeführt.

Gaiser *et al.* [81, 82] untersuchten die Oxidation von $OME_{0\text{-}5}$ [81] und TMOF [82] in zwei atmosphärischen Strömungsreaktoren mittels Molekularstrahl-Massenspektrometrie und doppelter Photoelektron-Photoion-Koinzidenzspektroskopie (i^2-PEPICO). Sie beschrieben oxygenierte Verbindungen als die wichtigsten Zwischenprodukte, mit Methylformiat als dominierendes Zwischenprodukt für $OME_{1\text{-}5}$. Zudem stellten sie fest, dass der beobachtete Speziespool nahezu unabhängig von der Kettenlänge der OMEs ist.

In einer weiteren Studie untersuchten Gaiser *et al.* [83] die Zerfallsprodukte von $OME_{0\text{-}4}$ aus einer vorgemischten Niederdruckflamme. Sie konnten keine Rußvorläufer nachweisen und beobachteten eine steigende Reaktivität mit wachsender OME-Kettenlänge.

Ngugi *et al.* [54, 84, 85] untersuchten die Zündverzugszeiten in einem Stoßrohr und Flammengeschwindigkeiten einer vorgemischten laminaren Flamme von DME, OME_1, OME_2 und TMOF unter atmosphärischen und erhöhten Druckbedingungen. Zudem untersuchten sie die Zündverzugszeit einer Mischung aus TMOF mit dem Benzin-Surrogat PRF90 (90% *iso*-Oktan und 10% *n*-Heptan) bei 4 bar.

In einer weiteren Studie untersuchten Ngugi *et al.* [86] die Zündverzugszeiten und laminaren Flammengeschwindigkeiten einer Mischung aus OME_1 mit dem Benzin-Surrogat PRF90.

Richter *et al.* [87] untersuchten die Rußbildung eines Dieselsurrogats durch Beimischung unterschiedlicher Konzentrationen von OME_3, OME_4 und OME_5 in einer vorgemischten laminaren Flamme. Zudem präsentierten sie der Literatur erstmals Messungen zu laminaren Flammengeschwindigkeiten von OME_4. In der Doktorarbeit von Ngugi [27] sind zudem Messungen von Zündverzugszeiten von OME_4 dokumentiert.

Schmitt *et al.* [88] untersuchten die Oxidation von OME_1 unter Zugabe von Stickstoffmonoxid (NO) in einem Strömungsreaktor unter atmosphärischen Bedingungen. Sie verwendeten umfangreiche Diagnostikmethoden (Molekularstrahl-Massenspektrometrie, Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR), NO_x-Sensorik und doppelte Photoelektron-Photoion-Koinzidenzspektroskopie (i^2-PEPICO)) zur Untersuchung der Spezieskonzentrationen. Die Daten bieten eine wertvolle Grundlage zur Modellvalidierung der OME-NO_x-Interaktion.

Die Ergebnisse der am DLR durchgeführten Untersuchungen wurden gemeinsam mit weiteren Validierungsdaten aus der Literatur in die Weiterentwicklung des chemisch-kinetischen Reaktionsmechanismus „DLRConcise2024v2.F“ [89] (siehe Kapitel 4.3) integriert.

Abschließend zeigt Tabelle 1.2 einen Überblick über experimentelle Untersuchungen zu $OME_{1\text{-}5}$ hinsichtlich der Messung von Speziesprofilen. Anhand der Tabelle ist zu erkennen, dass die Literaturdaten sowohl für hohe Drücke als auch für höhere OMEs nach wie vor begrenzt sind.

Tabelle 1.2. Überblick über experimentelle Messungen aus der Literatur für $OME_{1\text{-}5}$ hinsichtlich Speziesprofilen

Kraftstoffe	Mischungsbedingung	Druck	Temperatur	Methode	Literatur
OME_1	$0{,}444 \leq \varphi \leq 1{,}778$	5,07 bar	800 – 1200 K	JSR	Daly *et al.* 2001 [57]
OME_1	$0{,}24 \leq \varphi \leq 1{,}72$	0,05 bar	T_{init} = 298 K	Flame	Dias *et al.* 2010 [58]
Ethen/OME_1	$2{,}25 \leq \varphi \leq 2{,}5$	0,05 bar	T_{final} = 1800 K	Flame	Renard *et al.* 2002 [90]
OME_1	$0{,}05 \leq \varphi \leq 1{,}43$	20 – 60 bar	373 – 1073 K	PFR	Marrodán *et al.* 2015 [59]
OME_3	$\varphi = 1{,}0$	0,033 bar	T_{init} = 408 K	Flame	Sun *et al.* 2017 [60]
Ethan/OME_1	C/O = 0,5	0,04 bar	T_{init} = 500 K	Flame	Sun *et al.* 2017 [91]
OME_1	$\varphi = \infty$	1,2 – 2,5 bar	1100 – 1430 K	ST	Peukert *et al.* 2018 [64]
OME_1	$0{,}2 \leq \varphi \leq 1{,}5$	1,0 und 10 atm	460 – 1200 K	JSR	Sun *et al.* 2018 [61]
OME_1	$\varphi = \infty$, $0{,}25 \leq \varphi \leq 2{,}0$	1,07 bar	500 – 1100 K	JSR	Vermeire *et al.* 2018 [66]
C_7H_{16}/OME_1	$0{,}5 \leq \varphi \leq 2{,}0$	1 atm	500 – 1100 K	JSR	Gao *et al.* 2019 [92]
OME_1	$\varphi = \infty$	0,9 – 1,3 bar	1100 – 1700 K	ST	Golka *et al.* 2019 [65]
CH_4/OME_1	$\varphi = 10$	30 bar	600 – 1500 K	ST	Herzler *et al.* 2020 [93]
OME_1	$\varphi = \infty$	0,04 und 1,013 bar	800 – 1400 K	FTR	Sun *et al.* 2021 [62]
$OME_{1\text{–}3}$	$\varphi = \infty$	1,03 atm	450 – 1080 K	JSR	Zhong *et al.* 2021 [78]
OME_2	$\varphi = \infty$	3,4 bar	373 – 1150 K	PFR	De Ras *et al.* 2022 [72]
OME_1	$\varphi = \infty$	2,3 ± 0,1 bar	1050 – 1300 K	ST	Döntgen *et al.* 2022 [79]
DME, $OME_{1\text{–}5}$	$0{,}8 \leq \varphi \leq 2{,}0$	1 atm	750 – 1250 K	PFR	Gaiser *et al.* 2022 [81]
DME, $OME_{1\text{–}4}$	$1{,}0 \leq \varphi \leq 1{,}7$	0,03 – 0,04 atm	T_{init} = 333 K	Flame	Gaiser *et al.* 2022 [83]
OME_3	$0{,}5 \leq \varphi \leq 2{,}0$	1 atm	500 – 950 K	JSR	Qiu *et al.* 2022 [80]
OME_2	$\varphi = \infty$	1,5 bar	850 – 1150 K	PFR	De Ras *et al.* 2023 [74]
OME_2/DME	$0{,}3 \leq \varphi \leq 0{,}5$	1 atm	T_{init} = 300 K	Flame	De Ras *et al.* 2023 [73]
OME_2	$0{,}8 \leq \varphi \leq 1{,}2$	1 atm	748 – 1273 K	PFR	Gaiser *et al.* 2023 [82]
OME_1	$0{,}27 \leq \varphi \leq 2{,}0$	10 und 100 atm	450 – 950 K	JSR	Mei *et al.* 2024 [94]
OME_1/NO	$0{,}8 \leq \varphi \leq 2{,}0$	1 atm	700 – 1170 K	PFR	Schmitt *et al.* 2024 [88]
$OME_{3\text{–}5}$	$\varphi = \infty$	1,07 – 3,4 bar	373 – 1150 K	PFR, JSR	De Ras *et al.* 2025 [76]
DME, $OME_{1,2,4}$	$\varphi = \infty$, $0{,}5 \leq \varphi \leq 2{,}0$	16,0 ± 1,0 bar	885 – 1400 K	ST	**diese Arbeit**

JSR: Jet-Stirred Reactor (Strahlrührreaktor), PFR: Plug-Flow Reactor (Laminarer Strömungsreaktor),
FTR: Flow Tube Reactor (Strömungsrohrreaktor) ST: Shock Tube (Stoßrohr)

2 Methodik

2.1 Einleitung

Zur Untersuchung der Verbrennungschemie ist eine Vielzahl von Experimenten unter verschiedenen Randbedingungen hinsichtlich Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung nötig. Als Orientierung zeigt dazu Abbildung 2.1 welcher Druck- und Temperaturbereich in Verbrennungsmotoren und Gasturbinen zu erwarten ist (rot), sowie dazu jenen Bereich, welcher von in der Literatur etablierten experimentellen Reaktortypen üblicherweise abgedeckt wird: Stoßrohre in gelb, RCM (Rapid Compression Machine, Einhubtriebwerk) in magenta, JSR (Jet-Stirred Reactor, Strahlrührreaktor) in türkis, PFR (Plug-Flow Reactor, laminarer Strömungsreaktor) in blau und Flammenmessungen in grün.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die in Abbildung 2.1 dargestellten Grenzen grobe Orientierungsbereiche und keine unüberwindbaren Barrieren darstellen. So können Stoßrohre beispielsweise für Drücke von mehreren hundert bar ausgelegt werden. In der

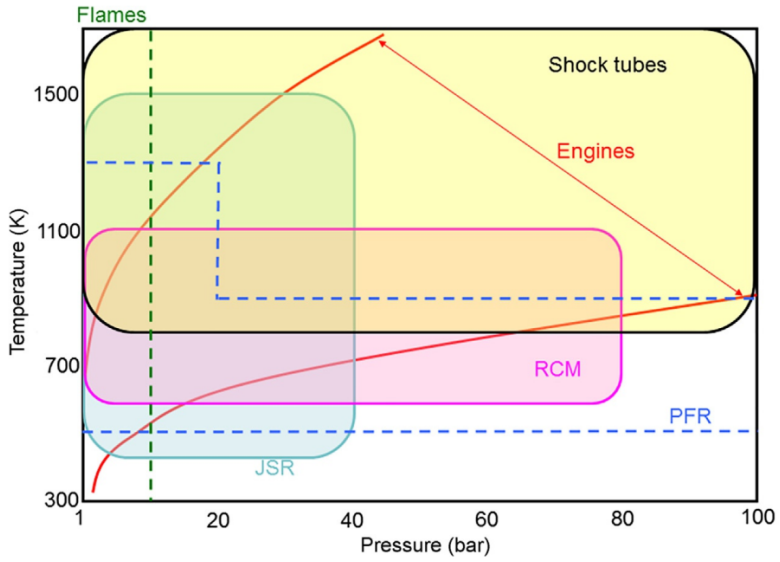


Abbildung 2.1. Überblick der erreichbaren experimentellen Bedingungen gegenüber praxisrelevanten Bedingungen [95]

kürzlich veröffentlichten Arbeit von Zhao *et al.* [96] wurde zudem der Messbereich eines JSR erfolgreich erweitert. Zhao *et al.* [96] präsentierten Ergebnisse zur Oxidation von *n*-Butan bei Temperaturen zwischen 500 und 900 K und Drücken von 10 bis 100 atm, unter Verwendung eines SP-JSR (supercritical-pressure jet stirred reactor), der laut Zhao *et al.* [96] für Drücke bis zu 200 atm ausgelegt ist. Allerdings steigt der konstruktive und operative Aufwand, insbesondere in Bezug auf Kosten und Anlagensicherheit, erheblich an, um solche höheren Druck- und Temperaturbereiche zu erreichen.

2.2 Das Stoßwellenrohr als chemischer Reaktor

Das Stoßwellenrohr ist mit seinen verschiedenen Ausführungen fester Bestandteil der experimentellen Reaktionskinetik geworden, mit einer über hundert Jahre zurückliegenden Geschichte. Nach [97, 98] ist erstmals 1899 in der Arbeit von Vieille [99] die Rede von der Konstruktion eines Stoßrohres. Vieille [99] untersuchte die Flammenausbreitung in einem Stoßrohr und demonstrierte dabei, vorerst ohne eine Theorie zur Begründung, dass sich eine Stoßwelle mit Überschallgeschwindigkeit ausbreitet.

Die Verwendung eines Stoßrohres zur Untersuchung der chemischen Kinetik wurde erstmals 1953 von Carrington und Davidson [100] bei der Untersuchung des Zerfalls von Distickstofftetroxid (N_2O_4) zu zwei Stickstoffdioxid-Molekülen (NO_2) beschrieben. Zwei Jahre später im Jahr 1955 beschrieben Glick *et al.* [101] erstmals ein Stoßrohr in der Ausführung des Single-Pulse Stoßrohres, wie es auch in modifizierter Ausführung in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. Nachfolgend soll in Anlehnung an [98] die Funktionsweise des Stoßwellenrohres beschrieben werden und dabei die Besonderheit des Single-Pulse Stoßwellenrohres aufgezeigt werden.

2.2.1 Funktionsweise

Zu Beginn des Experiments ist das Stoßwellenrohr (siehe Abbildung 2.2) in einen Niederdruckteil (Bereich 1), in dem sich das zu untersuchende Testgas befindet, und einen Hochdruckteil (Bereich 4) aufgeteilt, in dem sich das Treibergas befindet.

Beide Bereiche sind üblicherweise durch eine geeignete Membran getrennt, welche zum Bersten gebracht wird. Dies kann durch die einfache Druckdifferenz $p_4 - p_1$ zwischen beiden Bereichen erfolgen oder durch einen Mechanismus aus zwei Membranen, dessen Zwischenvolumen, gefüllt mit einem Druck von ungefähr der Hälfte dessen des Treibrohres, kontrolliert entspannt wird, was letztendlich ebenfalls aufgrund der Druckdifferenz zum Bersten beider Membranen führt.

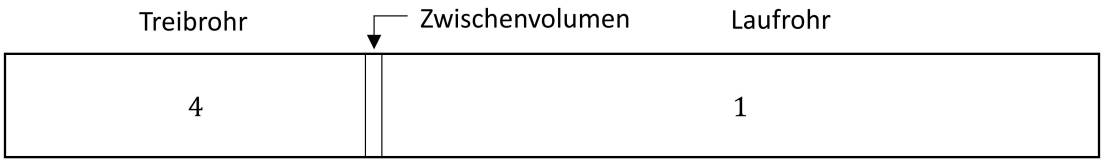


Abbildung 2.2. Das Stoßrohrexperiment zum Zeitpunkt $t = t_0$. Das Stoßrohr ist vor dem Experiment in einen Hochdruck- und Niederdruckteil getrennt.

In der Literatur sind auch Ausführungen von Stoßrohren zu finden, welche gänzlich auf Trennmembranen verzichten und diese durch einen Mechanismus ersetzen [102], beispielsweise durch pneumatisch angesteuerte Kugelhahnventile, welche einen Dichtkolben beschleunigen und dadurch Treibergas und Testgas aufeinandertreffen lassen [103, 104].

Trifft das Treibergas auf das Testgas wird dieses schlagartig komprimiert, wodurch eine Stoßwelle entsteht (Abbildung 2.3). Die Stoßwelle propagiert mit Überschallgeschwindigkeit entlang des Laufrohres durch das Testgas und erzeugt eine Diskontinuität in Druck, Temperatur und Dichte hinter der einfallenden Stoßwelle (Bereich 2).

Zur mathematischen Beschreibung der Diskontinuität werden folgende Annahmen getroffen [27, 105, 106]:

- Test- und Treibergas können als ideale Gase betrachtet werden
- Das System kann als eindimensional betrachtet werden
- Die Membran birst instantan, vollständig und ohne Interaktion mit dem Test- oder Treibergas
- Die Dämpfung der Stoßwelle kann vernachlässigt werden
- Das Koordinatensystem bewegt sich mit der Stoßwelle und hat seinen Ursprung in der Stoßwellenfront
- Die Wärmeübertragung zwischen Test- und Treibergas mit der Rohrwand kann vernachlässigt werden
- Die Temperaturänderung durch chemische Reaktionen (Reaktionsenthalpie) kann aufgrund einer hohen Verdünnung vernachlässigt werden

Somit kann die stationäre Strömung entlang des Stoßrohres mit den Erhaltungsgleichungen[1] für Masse, Impuls und Energie aus Gleichung 2.1 bis 2.3 beschrieben werden

[1] Der Satz von Gleichungen gilt für stationäre und eindimensionale Strömungen, welche eine spezielle Form der allgemeinen Erhaltungsgleichungen darstellen. Eine allgemeinere Form dieser Gleichungen wird in Kapitel 2.5 aufgeführt.

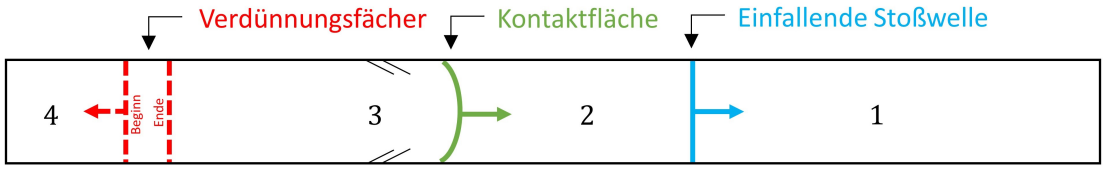


Abbildung 2.3. Das Stoßrohrexperiment zum Zeitpunkt $t = t_1$. Nach dem Bersten der (Doppel)membran propagiert eine einfallende Stoßwellenfront entlang des Laufrohres und ein Verdünnungsfächer entlang des Treibrohres.

[98], welche im Kontext von Stoßwellen als Rankine-Hugoniot-Gleichungen bezeichnet werden:

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2, \tag{2.1}$$

$$\rho_1 u_1^2 + p_1 = \rho_2 u_2^2 + p_2, \tag{2.2}$$

$$c_p T_1 + \frac{u_1^2}{2} = c_p T_2 + \frac{u_2^2}{2}. \tag{2.3}$$

Für die spezifische Wärmekapazität in Gasen gilt:

$$c_p = R + c_v. \tag{2.4}$$

Weiterhin gilt für den Isentropenexponent:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v}. \tag{2.5}$$

Durch eine Reihe von Umformungen kann mit Gleichungen 2.1 bis 2.5 und der idealen Gasgleichung der Druck und die Temperatur hinter der einfallenden Stoßwelle ausgedrückt durch die Machzahl mit

$$p_2 = p_1 \frac{2\kappa {Ma_1}^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1}, \tag{2.6}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{2\kappa {Ma_1}^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \right) \left(\frac{(\kappa - 1)\, {Ma_1}^2 + 2)}{(\kappa + 1)\, {Ma_1}^2} \right) \tag{2.7}$$

beschrieben werden. Dabei ist die Machzahl Ma (Gleichung 2.8) das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit u und der Schallgeschwindigkeit a in einem Medium, welche außer von Stoffwerten lediglich von der Temperatur abhängig ist:

$$Ma_1 = \frac{u_1}{a_1} = \frac{u_1}{\sqrt{\kappa \overline{R_S} T_1}}. \tag{2.8}$$

Der Stoßwellenfront folgt eine Grenzschicht zwischen Testgas (Bereich 2) und Treibergas (Bereich 3), welche Kontaktfläche genannt wird. Es gilt $p_2 = p_3$ und $\rho_2 = \rho_3$, aufgrund der unterschiedlichen Gaszusammensetzung jedoch $T_2 \neq T_3$.

Stoßwellen in Stoßrohren treten zusammen mit Verdünnungswellen auf [107]. In Abbildung 2.3 bewegt sich diese in entgegengesetzte Richtung zur Stoßwelle entlang des Treibrohres. Trifft die Verdünnungswelle am Endflansch des Treibrohres auf, wird diese reflektiert und verläuft in entgegensetzte Richtung (Abbildung 2.4).

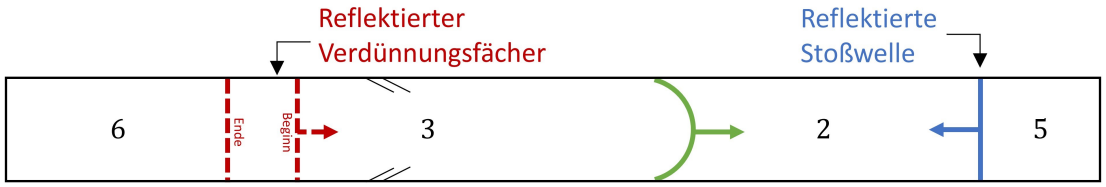


Abbildung 2.4. Das Stoßrohrexperiment zum Zeitpunkt $t = t_2$. Die einfallende Stoßwellenfront und der Verdünnungsfächer werden jeweils an den Endflanschen des Stoßwellenrohres reflektiert.

Ebenfalls trifft die Stoßwelle auf der anderen Seite des Stoßrohres auf den Endflansch des Laufrohres (nicht zwangsweise zeitgleich) und wird dort ebenfalls reflektiert. Hinter der reflektierten Stoßwelle (Bereich 5) kommt es erneut zu einem Sprung der thermodynamischen Bedingungen. Druck und Temperatur können dabei analog zu Gleichungen 2.6 und 2.7 mit

$$p_5 = p_1 \left(\frac{\frac{3\kappa-1}{\kappa-1} {Ma_1}^2 - 2}{{Ma_1}^2 + \frac{2}{\kappa-1}} \right) \left(\frac{\frac{2\kappa}{\kappa-1} {Ma_1}^2 - 1}{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}} \right), \tag{2.9}$$

$$T_5 = T_1 \frac{\left(\frac{3\kappa-1}{\kappa-1} {Ma_1}^2 - 2 \right) \left(\frac{3-\kappa}{\kappa-1} + 2{Ma_1}^2 \right)}{\left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \right)^2 {Ma_1}^2} \tag{2.10}$$

beschrieben werden.

2.2.2 Spezialfall: Single-Pulse Stoßwellenrohr

Trifft die reflektierte Stoßwelle auf die Kontaktfläche zwischen Treibergas und Testgas können drei Fälle definiert werden, welche von der akustischen Impedanz I der Gase in den Bereichen 2 und 3 abhängen [108–110]. Die akustische Impedanz eines Mediums wird als Widerstand gegenüber der Wellenausbreitung verstanden [27] und kann mit

$$I = \rho a \tag{2.11}$$

als Produkt aus der Dichte ρ und der Schallgeschwindigkeit a der jeweiligen Bereiche beschrieben werden [111].

Welcher Fall eintritt ist abhängig von der Wahl des Treiber- und Testgases.

- Fall 1: $I_3 > I_2$, es entsteht ein Expansionsfächer in entgegengesetzte Richtung
- Fall 2: $I_3 < I_2$, es entsteht ein Verdichtungsstoß in entgegengesetzte Richtung
- Fall 3: $I_3 = I_2$, das Gas hinter der Kontaktfläche verweilt in Ruhe

Fall 3 spielt insbesondere bei der Messung von Zündverzugszeiten eine wichtige Rolle, um die Beobachtungszeit hinter der reflektierten Stoßwelle zu erhöhen. Der Zustand kann durch die Variation der Zusammensetzung des Treibergases erreicht werden, um hinter der reflektierten Stoßwelle im Treibergas (Bereich 8) ein ähnliches Kompressionsverhältnis wie hinter der reflektierten Stoßwelle im Testgas (Bereich 5) zu erreichen, was auch „tailoring“ genannt wird [27].

Für die Messung in einem Single-Pulse Stoßrohr wird Fall 1 verwendet (siehe Abbildung 2.5), um die Gasmischung hinter der reflektierten Stoßwelle durch den Expansionsfächer abzukühlen, wodurch der Reaktionsfortschritt stark verlangsamt wird, mit Ausnahme der Reaktionen freier Radikale. Der Prozess kann verstärkt werden [109, 110], indem der reflektierte Verdünnungsfächer, welcher beim Bersten der Membran entsteht, mit dem Expansionsfächer, welcher bei der Interaktion mit der Stoßwelle und der Kontaktfläche entsteht, überlagert wird (siehe Abbildung 2.6). Aus diesem Grund sind Treibrohre bei Single-Pulse Stoßrohren üblicherweise relativ kurz im Vergleich zum Laufrohr oder ermöglichen sogar eine Variation der Länge des Treibrohres [109, 112]. Durch die Überlagerung des Verdünnungs- und Expansionsfächers können Abkühlungsraten von 10^6 K/s erreicht werden [109, 110].

Ein weiterer Punkt, welcher zur Charakterisierung eines Single-Pulse Stoßrohres führt, ist das Verhindern eines erneuten Aufheizprozesses, wenn die reflektierte Stoßwelle am Ende des Treibrohres erneut reflektiert wird und anschließend ein weiteres Mal am Endflansch des Laufrohres auftrifft. In der Arbeit von Glick *et al.* [101] wurde daher das Stoßrohr am Ende des Treibrohres mit einem großen evakuierten Tank verbunden und über eine weitere Membran getrennt, welche zu einem gewissen Zeitpunkt zum Bersten gebracht wird und die reflektierte Stoßwelle dadurch nicht erneut reflektiert wird.

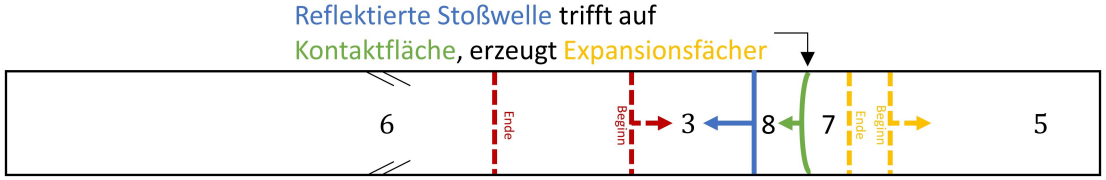


Abbildung 2.5. Das Stoßrohrexperiment zum Zeitpunkt $t = t_3$. Die reflektierte Stoßwelle trifft auf die Kontaktfläche.

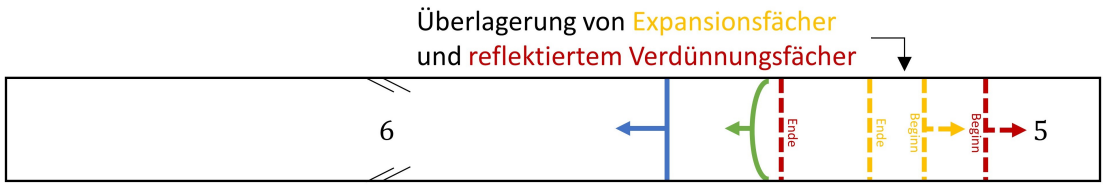


Abbildung 2.6. Das Stoßrohrexperiment zum Zeitpunkt $t = t_4$. Überlagerung von Expansionsfächer und reflektiertem Verdünnungsfächer kühlt das Testgas stark ab.

Eine weitere Methode ist die Verwendung eines sogenannten Dump-Tanks, welcher in einem Winkel von 30 bis 45° in Richtung der reflektierten Stoßwelle kurz hinter dem Membranflansch des Stoßrohres mit dem Laufrohr verbunden ist und mit Testgas [109] oder Inertgas [113] auf das gleiche Druckniveau des Laufrohres gefüllt ist. Auf diese Weise wird ebenfalls ein erneutes Aufheizen durch die Reflexion der reflektierten Stoßwelle verhindert.

In der vorliegenden Arbeit wird auf einen Dump-Tank verzichtet und die zu untersuchende Gasprobe über die relativ neue Methode der schnellen Probenahme entnommen [112, 114]. Das Testgas wird dabei über ein schnell schaltendes Ventil nach dem Eintreffen der Überlagerung des Verdünnungs- und Expansionsfächers entnommen und wird beendet, bevor die Reflexion der reflektierten Stoßwelle am Endflansch des Laufrohres auftrifft. Die Probenahme wird in Abschnitt 2.3.2 im Detail beschrieben.

2.3 Experimenteller Aufbau

Nachfolgend soll der experimentelle Aufbau beschrieben werden, wie er für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente verwendet wurde. Dies beinhaltet im Wesentlichen das Single-Pulse Stoßwellenrohr, die Mischungsherstellung, sowie die Verwendung von drei verschiedenen Gaschromatographen.

2.3.1 Single-Pulse Stoßwellenrohr am DLR

Das Single-Pulse Stoßrohr am DLR in Stuttgart (siehe Abbildung 2.7) existiert seit 2005 und wurde konstruiert, um Messungen bei Temperaturen von 700 bis 3000 K durchzuführen und dabei Drücken bis maximal 40 bar standzuhalten. Es besteht aus rostfreiem Stahl und ist an beiden Enden jeweils durch einen Endflansch verschlossen.

Das Stoßrohr kann auf bis zu 200 °C geheizt werden, um die Kondensation der untersuchten Kraftstoffe sowie deren Zerfalls- und Verbrennungsprodukte an den Innenwänden soweit wie möglich zu verhindern. Für die durchgeführten Experimente wurde das Stoß-

rohr jedoch lediglich auf 100 °C geheizt, da das in dieser Arbeit verwendete schnell schaltende Axialventil (siehe Abschnitt 2.3.2), welches im Endflansch des Laufrohres verbaut ist, laut Datenblatt eine maximale Betriebstemperatur von 105 °C aufweist.

Das Stoßrohr hat einen Innendurchmesser von 4,6 cm und wird mit zwei Aluminiummembranen durch ein 10 cm langes Zwischenvolumen in ein 2,42 m langes Treibrohr und ein 4,89 m langes Laufrohr getrennt. Vor jedem Experiment wurde das Laufrohr durch eine Turbomolekularpumpe (Balzers, Typ: TPU 170), welche mit einer Drehschieberpumpe (Alcatel, Typ: Alcatel 2008 A) gekoppelt ist, evakuiert, wodurch ein Druck von $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ mbar erreicht wurde (gemessen über eine Kaltkathoden-Messröhre von Balzers, Typ: IKR 050). Das Treibrohr und das Zwischenvolumen wurden durch eine Drehschieberpumpe (Leybold, Typ: TRIVAC D16B) evakuiert, welche einen Druck von $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht. Als Treibergas wurde Helium verwendet. Im Laufrohr wurde die Testgasmischung eingefüllt, welche hochverdünnt in Argon vorlag. Der Einfülldruck im Laufrohr wurde über einen statischen Druckaufnehmer (Althen, Typ: HI2010, 0 bis 4 bar) gemessen.

Das Zwischenvolumen wurde wie das Treibrohr ebenfalls mit Helium gefüllt, jedoch abhängig von der Dicke der Aluminiummembranen nur auf etwa 30 bis 50% des Druckes im Treibrohr. Der Druck im Zwischenvolumen und im Treibrohr wurde jeweils über statische Druckaufnehmer gemessen (beide von Althen, Typ: HI2010-100BV-02-E005, 0 bis 100 bar).

Um das Experiment zu starten, wurde das Zwischenvolumen entspannt, wodurch beide Aluminiummembranen barsten und in Folge der Verdrängung des Testgases sich eine Stoßwelle bildete, die sich im Testgas des Laufrohres ausbreitete. Acht piezoelektrische Drucksensoren (Typ: PCB 112A05) sind entlang des Laufrohres im Abstand von je-

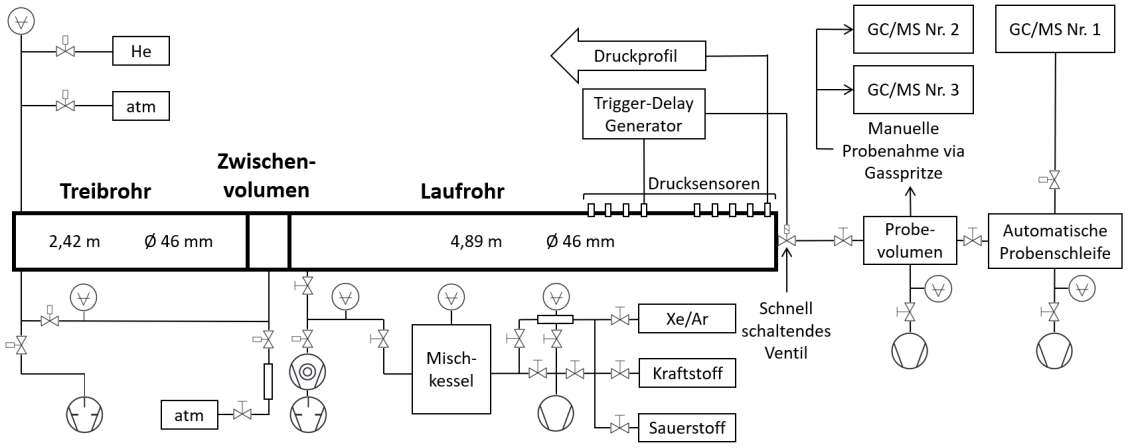


Abbildung 2.7. Single-Pulse Stoßwellenrohr am DLR in Stuttgart

weils 20 cm und um 90° versetzt installiert, um die Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwellenfront mittels Laufzeitmessungen (Zeitintervallmessung durch Geräte aus Eigenherstellung des DLR) zu bestimmen. Unter Berücksichtigung der Dämpfung wurde die Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle auf die Position des Endflansches linear extrapoliert.

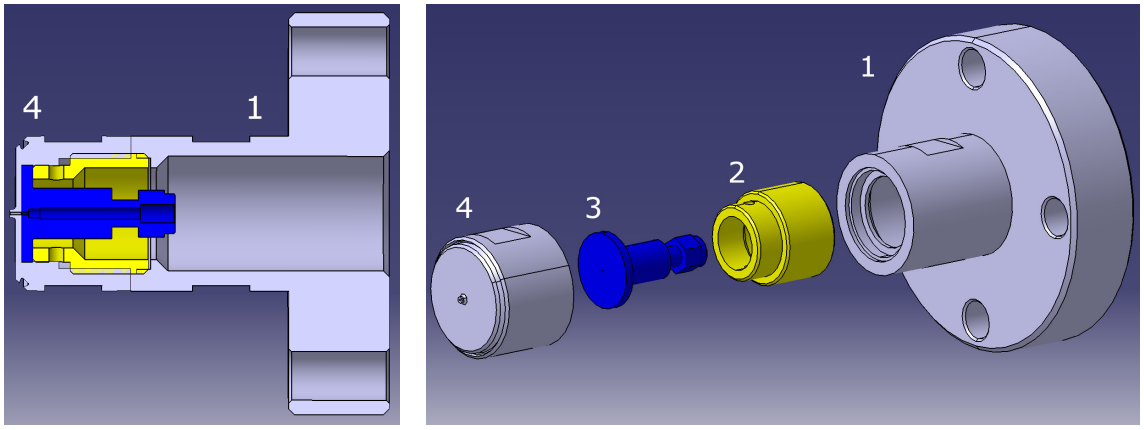
Anschließend wurde die Temperatur und der Druck hinter der reflektierten Stoßwelle (p_5, T_5) mithilfe der Anfangsbedingungen im Laufrohr ($p_1, T_1, \overline{M}_1$), sowie der extrapolierten Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwellenfront (u_1) am Endflansch durch Lösen der Rankine-Hugoniot-Gleichungen analytisch berechnet (siehe Gleichung 2.9 und 2.10 in Abschnitt 2.2.1). Dieses Vorgehen führt nach Bowman und Hanson [115] zu einer Unsicherheit von ±1% für T_5. In der vorliegenden Arbeit wird diese Unsicherheit anhand von horizontalen Fehlerbalken dargestellt.

2.3.2 Axiale Probenahme über schnell schaltendes Ventil

Die Gasproben hinter der reflektierten Stoßwelle wurden über ein schnell schaltendes Axialventil (First Sensor series 9 Pulse Valves, Typ: 9S2-A1-P3-9B06) entnommen, welches sich innerhalb des Endflansches des Laufrohres befindet. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit ein mehrteiliger Endflansch mit einer Innenbohrung konstruiert. Dieser besteht aus einem Schulterstück und einem Gewindekopf, beide aus Edelstahl, sowie einem Gewindemantel aus Messing, welcher beide Teile miteinander verbindet (siehe Abbildung 2.8). Das schnell schaltende Axialventil befindet sich in einer Aussparung innerhalb des Gewindekopfs und wird darin fixiert, indem der Gewindemantel auf den Flansch des Ventils gepresst wird, sobald alle Teile miteinander verschraubt werden. Vom Gewindekopf ragt eine Spitze 3 mm in das Stoßwellenrohr hinein, um den Einfluss einer Temperaturgrenzschicht während der Probenahme zu verringern [114, 116, 117]. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde bereits bei den Stoßrohruntersuchungen von Ferris *et al.* [112] durchgeführt.

Das schnell schaltende Ventil ist über ein Rohr von 6 mm Durchmesser mit einem Probevolumen von 9,7 ml (mit Verbindungsrohr: 13,7 ml) verbunden[2]. Abbildung 2.9 zeigt exemplarisch den Druckanstieg im Stoßrohr, welcher 1 cm vor dem Endflansch über einen piezoelektrischen Drucksensor (Typ: PCB 112A05) gemessen wurde (schwarze Kurve), den Druckanstieg im Probevolumen, ebenfalls über einen piezoelektrischen Drucksensor (Typ: PCB 113A21) gemessen (rote Kurve), sowie die dazugehörigen Schaltsignale (magentafarbene und blaue Kurve).

[2]Die Bestimmung der Volumina wurde von N. Ackermann durchgeführt.



(a) Schnittansicht **(b)** Explosionsansicht

Abbildung 2.8. Position des schnell schaltenden Axialventils im Endflansch des Laufrohres. 1: Schulterstück, 2: Gewindemantel, 3: schnell schaltendes Axialventil, 4: Gewindekopf mit Spitze. Der dargestellte Querschnitt des Ventils dient der Veranschaulichung seiner Positionierung im Endflansch. Das innere Design des Ventils entspricht nicht exakt der realen Ausführung.

Die Probenahme startet im dargestellten Experiment ungefähr 2,6 ms nachdem die einfallende Stoßwelle am Endflansch angekommen ist. Nach dieser Zeitspanne ist ein Druckabfall auf weniger als 80% des Anfangsdrucks hinter der reflektierten Stoßwelle zu beobachten (schwarze Kurve in Abbildung 2.9), wodurch angenommen wird, dass chemische Reaktionen zum Erliegen gekommen sind. Diese Annahme basiert auf Empfehlungen aus der Literatur [118, 119], sowie einem zu erwarteten Temperaturabfall von 0,5 bis 1,0 K/µs [120], der durch die Überlagerung des Expansionsfächers mit dem reflektierten Verdünnungsfächer im Bereich der Kontaktfläche verursacht wird (siehe Kapitel 2.2.2).

Das in Abbildung 2.9 dargestellte Druckprofil (Schussnummer: 537, T_5 = 1181 K, p_5 = 16,0 bar) stammt aus einer Serie von Messungen mit 100% Argon, in der die optimale Öffnungszeit des schnell schaltenden Ventils ermittelt wurde. Eine geringe Druckreduktion ist während der definierten Reaktionszeit zu beobachten, welche auf ein ungleichmäßiges Bersten der beiden Aluminiummembranen zurückzuführen ist.

Zur Speicherung der Spannungssignale der Drucksensoren sowie den Öffnungssignalen wurde ein Oszilloskop (Tektronix TBS2204B) mit einer Bandbreite von 200 MHz, einer vertikalen Auflösung von 8 Bit und einer maximalen Abtastrate von 2 GSa/s (Gigasamples pro Sekunde) verwendet. Für die vorliegenden Experimente wurde eine Abtastrate von 6,25 MSa/s verwendet. Anschließend wurde das Druckprofil aus dem Stoßrohr vor der Verwendung in den numerischen Simulationen (siehe Kapitel 2.5.2) mit einem Savitzky-Golay-Filter geglättet.

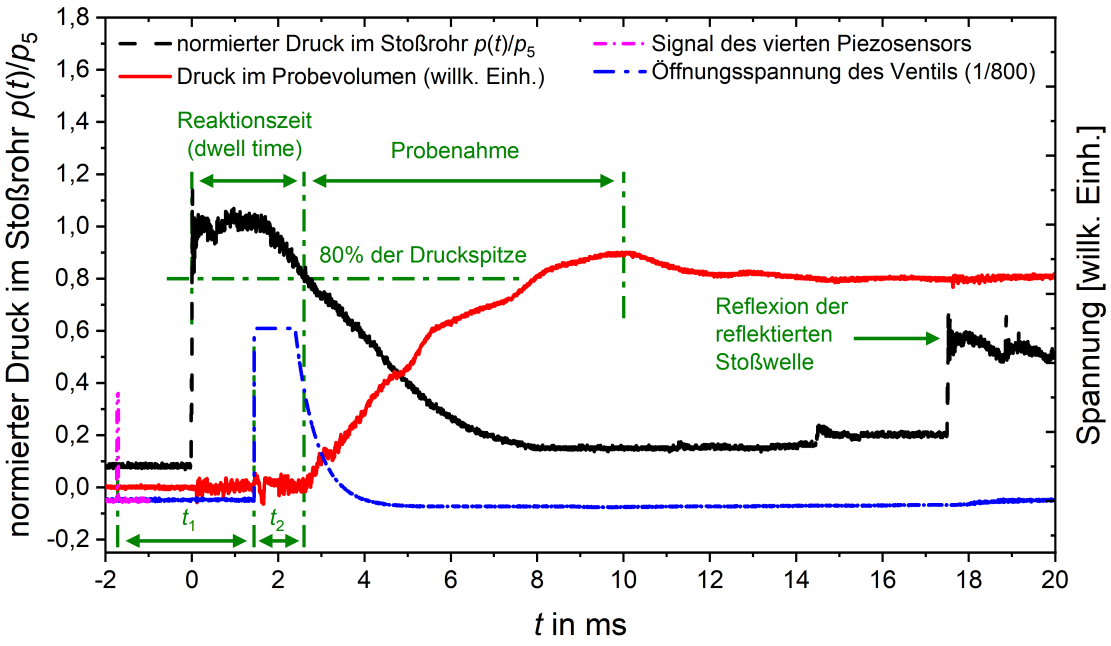


Abbildung 2.9. Normiertes Druckprofil $p(t)/p_5$ im Stoßrohr, 1 cm vor dem Endflansch des Laufrohres gemessen und Druckanstieg im Probevolumen während der Probenahme

Um das Ventil zu öffnen, wird das Signal des vierten piezoelektrischen Drucksensors abgegriffen und in einen Trigger-Delay Generator (IOTA ONE® von Parker) geleitet. Nach einer Verzögerung von 2,7 ms (t_1 in Abbildung 2.9) wird das Signal in einen Spannungswandler geleitet (Eigenherstellung des DLR), welcher ein Hochspannungssignal von 400 V [121] erzeugt (blaue Kurve in Abbildung 2.9) und mit dem schnell schaltenden Axialventil verbunden ist.

Das Hochspannungssignal wird im Ventil in eine Spule geleitet, wodurch sich das Ventil mit einer Verzögerung von ungefähr 2 ms öffnet (t_2 in Abbildung 2.9). Die Dauer der Hochspannung wurde auf die minimal einstellbare Zeit gestellt, um das schnell schaltende Ventil schnellstmöglich wieder zu schließen. Eine nachfolgende Haltespannung wurde nicht eingestellt, wodurch man vermuten kann, dass die Schließdauer des Ventils durch die Entladung der Spule, sowie der Massenträgheit des Dichtkörpers bestimmt wird.

Die Probenahme endet im dargestellten Experiment ungefähr nach 7,4 ms, da ab diesem Zeitpunkt kein Druckanstieg mehr im Probevolumen zu beobachten ist (rote Kurve in Abbildung 2.9). Der statische Druck im Probevolumen wurde nach den Experimenten mit einem Druckaufnehmer (Schaevitz, Typ: P914-0002, 0 bis 1 bar) gemessen und betrug je nach Schussbedingungen zwischen 120 und 180 mbar. Es sei jedoch darauf hingewiesen,

dass die Druckprofile, Reaktionszeiten (dwell time) und Probenahmezeiten in Abhängigkeit von der Machzahl variieren. Die Veränderung der Druck- und Temperaturprofile in Abhängigkeit von T_5 sind dazu in Abbildung A.25 und A.26 in Anhang A.4 dargestellt.

Für sämtliche Experimente musste das schnell schaltende Ventil vor dem Eintreffen der reflektierten Stoßwelle am Endflansch des Laufrohres (schwarze Kurve in Abbildung 2.9, $t \approx 17{,}5$ ms) vollständig geschlossen sein. Dies verhinderte eine Probenahme nach einer erneuten Aufheizphase, da kein Dump-Tank [109] verwendet wurde.

2.3.3 Herstellung der Test- und Kalibriergasmischungen

Alle Gasmischungen, welche im Stoßrohr untersucht wurden, wurden in einem Mischkessel aus rostfreiem Stahl und einem Volumen von 65,68 (± 0,05) Liter [105] hergestellt, welcher sich direkt neben dem Stoßrohr befindet. Er ist mit einer Schicht aus formbarer, nach dem Aushärten fester Keramikmasse von Kager [122] thermisch isoliert und über Widerstandsheizdrähte elektrisch heizbar. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde der Mischkessel sowie alle dazugehörigen Leitungen für fast alle Testgasmischungen konstant auf 100 °C geheizt. Lediglich für die Mischungen von OME_4 wurde die Temperatur auf 120 °C erhöht.

Der Mischkessel kann über eine Vakuumpumpstation, welche eine Turbo- und eine Membranpumpe enthält (Adixen, Drytel 1025), auf einen Druck von $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert werden und ist mit einer Kaltkathoden-Messröhre (Balzers, Typ: IKR 050) und einem Druckaufnehmer (Typ: Althen HI2010-10BV-02-E005, 0 bis 10 bar) verbunden. Oberhalb des Mischkessels befindet sich ein Zugang über ein Septum zur Flüssiginjektion der Probe, sowie seitlich ein abklemmbares Einlasssystem von 55 ml, an dem sich ebenfalls ein Druckaufnehmer (Typ: Althen HI2010, 0 bis 2 bar) befindet. Über einen geheizten Schlauch ist der Mischkessel mit dem Einlasssystem des Single-Pulse Stoßwellenrohr verbunden.

Die Kalibriergasmischungen wurden entweder in Messzylindern aus Edelstahl (V = 518 ml und 528 ml), im Mischkessel neben dem Stoßrohr oder in einem von zwei weiteren Mischkesseln (V = 32 Liter und 40 Liter) ähnlicher Bauweise hergestellt[3].

Die Test- und Kalibriergasmischungen aller bei Raumtemperatur gasförmigen Substanzen wurden über die Partialdruckmethode hergestellt. Dazu wurde das Test- oder Kalibriergas in das Einlasssystem gefüllt und der Druck gemessen. Anschließend wurden molekularer Sauerstoff und eine Argon/Xenon-Mischung dem Einlasssystem bzw. dem

[3] Die Kalibrierung für Formaldehyd, Methanol, Methylformiat, Kohlenmonoxid und molekularem Wasserstoff wurde von N. Ackermann durchgeführt.

Mischkessel hinzugefügt, wobei jeweils erneut der Druck gemessen wurde. Die Stoffmengen wurden dann durch Kenntnis der Volumina und der Temperatur im Mischkessel bzw. im Einlasssystem mithilfe der idealen Gasgleichung berechnet.

Die Kalibrierung für Formaldehyd erfolgte durch die Pyrolyse von Paraformaldehyd bei einer Temperatur von $T \geq 110$ °C. Anschließend wurde eine Mischung mit einer Argon/Xenon-Mischung über die Partialdruckmethode hergestellt.

Flüssige Substanzen wurden mittels einer Spritze direkt in den evakuierten Kessel eingespritzt und verdampft. Die Spritze wurde dabei vor und nach der Injektion gewogen, um die injizierte Stoffmenge mithilfe der Dichte zu berechnen. Anschließend wurde der Mischkessel mit molekularem Sauerstoff und einer Argon/Xenon-Mischung bis zum erforderlichen Druck befüllt.

Nach jeder Herstellung einer Test- oder Kalibriergasmischung im Mischkessel wurde diese über Nacht sich selbst überlassen, um durch freie Konvektion eine homogene Durchmischung sicherzustellen. Kalibriergasmischungen im Messzylinder wurden aufgrund des geringeren Volumens und der effizienteren Durchmischung, bedingt durch kürzere Diffusionsstrecken und homogene Strömungsbedingungen, bereits nach 30 Minuten verwendet. Für Informationen hinsichtlich Reinheit und Hersteller aller verwendeten Substanzen sei auf Tabelle A.12 und A.13 in Anhang A.8 verwiesen.

2.3.4 Gasanalyse

In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene Gaschromatographen (GC) eingesetzt, die jeweils mit einer spezifischen Trennsäule ausgestattet und mit einem Massenspektrometer gekoppelt waren.

GC Nr. 1 (GC 2010 Plus mit QCMS-QP2020 von Shimadzu) war über eine automatische Probeschleife (GICU von Joint Analytical Systems) direkt mit dem Probevolumen verbunden und mit einer unpolaren Rt®-Q-BOND PLOT Trennsäule von Restek ausgestattet (verwendet für Distickstoffmonoxid, TFE, DFE, DME, Methan, Ethan, Ethen, Ethin und Kohlendioxid). Das Probevolumen und die automatische Probeschleife waren dabei auf 100 °C geheizt, um Kondensationseffekte der Edukte sowie deren Zerfallsprodukte zu verhindern und miteinander verbunden, jedoch während des Stoßrohrexperiments durch ein Membranventil voneinander getrennt. Nach dem Experiment wurde das Membranventil manuell geöffnet und die Probeschleife durch Druckausgleich aus dem Probevolumen gefüllt. Beide Volumina waren separat mit Vakuumpumpstationen (beide Typ: Drytel 30 von Alcatel) verbunden, welche jeweils eine Turbo- und eine Membranpumpe enthalten. Vor jedem Stoßrohrexperiment war das Probevolumen auf einen Druck von $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ mbar

evakuiert, während die Probeschleife auf einen Druck von 1 mbar evakuiert wurde.

GC Nr. 2 (GC 2010 mit QCMS-QP2010 Plus von Shimadzu) und GC Nr. 3 (GC 2010 Plus mit QCMS-QP2010 Ultra von Shimadzu) waren jeweils mit einer polaren Zebron™ ZB-WAXplus™ Trennsäule von Phenomenex (verwendet für OME_1, OME_2, OME_3, OME_4, Formaldehyd, Methanol und Methylformiat) und einer Molsieb-Trennsäule (Rt®-Msieve 5A) von Restek (verwendet für molekularen Wasserstoff und Kohlenmonoxid) ausgestattet. Gasproben für GC Nr. 2 und 3 wurden dem Probevolumen manuell über eine vorgeheizte Gasspritze entnommen und nacheinander in die Gaschromatographen injiziert. Zu diesem Zweck wurde ein Zugang mit einem Septum am Probevolumen angebracht. Um Kondensationseffekte der Edukte und deren Zerfallsprodukte zu verhindern, wurde die Gasspritze zuvor in einem Ofen bei 120 °C aufbewahrt.

2.4 Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Die Gaschromatographie ist ein Trennverfahren von chemischen Stoffen in einem Stoffgemisch und ist in vielen Bereichen ein wichtiges Werkzeug der modernen Analytik geworden. Nach [123] können die Komponenten eines Gaschromatographen allgemein in sechs Kategorien eingeteilt werden: Die Trägergasversorgung, die Injektionseinheit, die Trennsäule, der Ofenraum, der Detektor sowie die anschließende Datenverarbeitung. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Komponenten sowie weiterführende Informationen zur Methodik der Gaschromatographie und Massenspektrometrie sei auf [123–126] verwiesen.

Für die Analyse der Gasproben wurden in den drei Gaschromatographen individuell angepasste Temperaturprogramme eingesetzt, um eine möglichst effiziente Trennung der Analyten zu erzielen. Dadurch wurde die Empfindlichkeit der Methode erhöht, die Analysezeit verkürzt und der Peakverbreiterung sowie dem sogenannten „Tailing“ entgegengewirkt. So konnten sowohl leicht- als auch schwerflüchtige Verbindungen in einer einzigen Analyse getrennt und anschließend analysiert werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Temperaturprogramme sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

In den Abbildungen 2.10 bis 2.12 sind die Chromatogramme der drei Gaschromatographen beispielhaft anhand der Pyrolyse von OME_2 dargestellt. Die Retentionszeiten weiterer Substanzen sind in Anhang A.7 zu finden. Nicht alle Substanzen einer aus dem Stoßrohr entnommenen Gasprobe konnten mit einem Gaschromatographen bzw. mit einer einzigen Trennsäule getrennt werden, welches die Notwendigkeit der Verwendung von drei Gaschromatographen verdeutlicht. Dennoch reichte die entnommene Gasmenge nach jedem Stoßrohrexperiment aus, um alle Gaschromatographen gleichzeitig zu betreiben.

Tabelle 2.1. Verwendete Temperaturprogramme der Gaschromatographen Nr. 1, 2 und 3 (Zuordnung siehe Abschnitt 2.3.4)

GC Nr. und Trennsäule	Gradient (K/min)	Finale Temperatur (°C)	Haltedauer (min)
1	–	30	3
Rt®-Q-BOND PLOT	10	240	150
2	–	30	3
Zebron™ ZB-WAXplus™	10	200	60
3	–	30	3
Rt®-Msieve 5A	10	240	60

Wie den Abbildungen zu entnehmen ist, wurde zu bestimmten Zeiten das Spektrum der Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse eingeschränkt oder sogar auf ein einziges beschränkt. Einerseits wurde dadurch eine Detektorsättigung durch Argon (m/z = 40) verhindert (vgl. Abbildung 2.10 und 2.11), andererseits konnte dadurch die Empfindlichkeit des Detektors erhöht werden. Im Fall des molekularen Wasserstoffs und Kohlenmonoxids (Abbildung 2.12) wurde zur Steigerung der Empfindlichkeit zusätzlich die Detektorspannung erhöht, was durch eine erhöhte Basislinie beobachtbar ist.

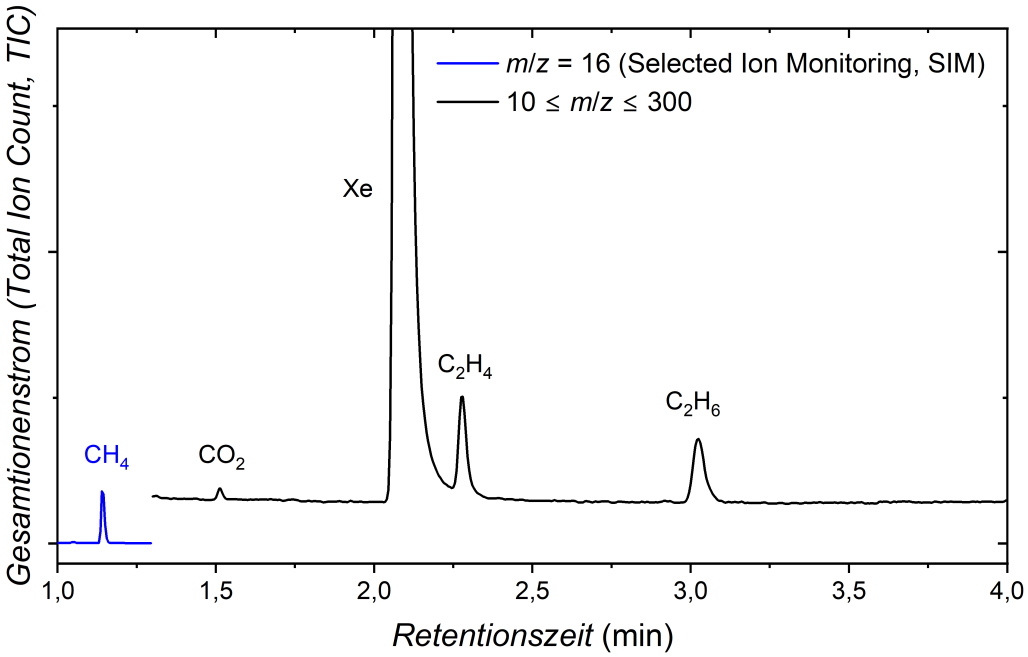


Abbildung 2.10. Chromatogramm am GC Nr. 1, beispielhaft anhand der Produktgasanalyse nach der Pyrolyse von OME_2 (Schussnummer: 684). Verwendete Trennsäule: Rt®-Q-BOND PLOT, 30 m, 0,25 mmID, 8 µm von Restek

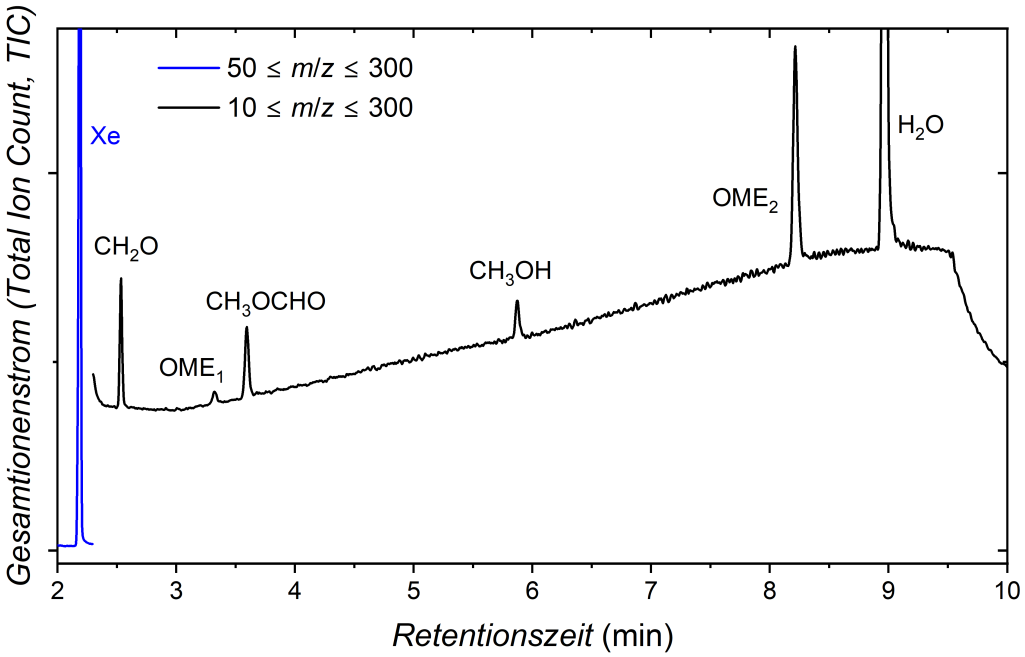


Abbildung 2.11. Chromatogramm am GC Nr. 2, beispielhaft anhand der Produktgasanalyse nach der Pyrolyse von OME_2 (Schussnummer: 701). Verwendete Trennsäule: Zebron™ ZB-WAXplus™, 60 m, 0,32 mmID, 0,5 µm von Phenomenex

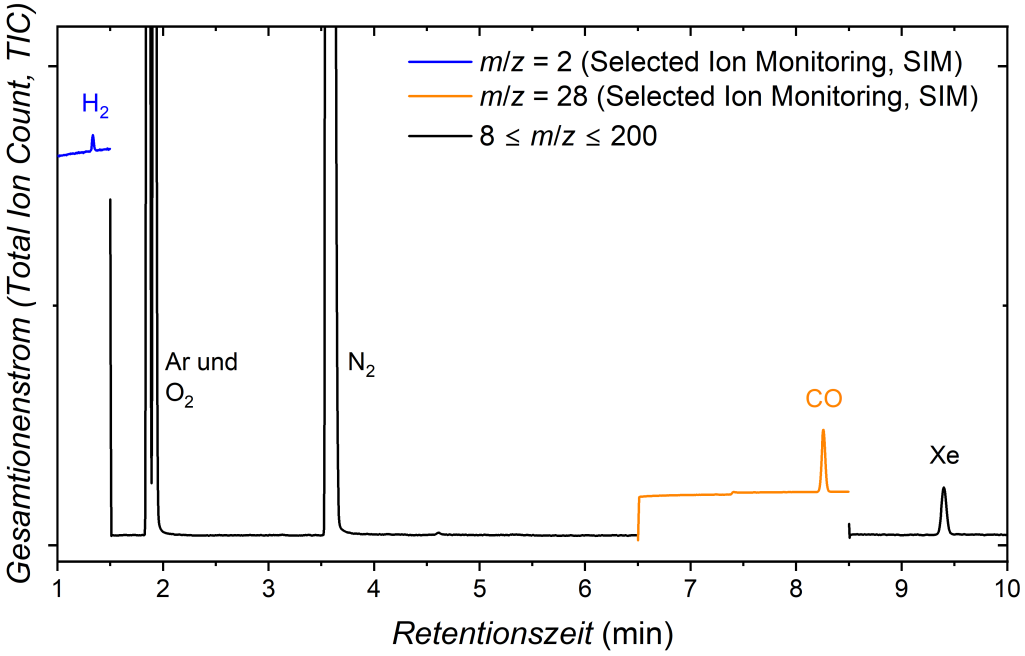


Abbildung 2.12. Chromatogramm am GC Nr. 3, beispielhaft anhand der Produktgasanalyse nach der Pyrolyse von OME_2 (Schussnummer: 688). Verwendete Trennsäule: Rt®-Msieve 5A, 30 m, 0,32 mmID, 30 µm von Restek

Nicht nur die Retentionszeit, sondern auch die Signalintensität verschiedener Analyten unterscheiden sich, beispielsweise durch die verwendete Injektionstechnik, durch eine unterschiedlich ausgeprägte Interaktion mit der Trennsäule oder durch die individuelle Ionisationswahrscheinlichkeit oder Fragmentierung des Moleküls. Dadurch lässt sich für jeden Analyten i ein Response Factor RF_i ableiten [123]. Der Response Factor ist der reziproke Wert des Kalibrierungsfaktors f ($f = 1/RF$), da in der Kalibrierkurve üblicherweise die Signalintensität gegenüber der Konzentration aufgetragen wird. In der Regel verläuft diese Kurve über einen weiten Bereich linear, weshalb der Response Factor mit

$$RF_i = \frac{c_i}{A_i} \tag{2.12}$$

beschrieben werden kann. Dabei steht c_i für die Konzentration des Analyten i in der Gasmischung und A_i für dessen Peakfläche im Chromatogramm. Allerdings kann selbst das Signal identischer Substanzen gleicher Konzentration in verschiedenen Messungen schwanken. Diese Schwankungen lassen sich durch eine inerte Referenzsubstanz bekannter Konzentration, auch interner Standard genannt, ausgleichen. Der interne Standard liegt dabei zusammen mit den Analyten in der Gasprobe vor und unterliegt denselben Schwankungen während der Analyse. Aus dem Response Factor RF_i eines Analyten i und dem Response Factor RF_s des internen Standards lässt sich der Relative Response Factor RRF_i mit

$$RRF_i = \frac{RF_i}{RF_s} = \frac{c_i}{A_i}\frac{A_s}{c_s} \tag{2.13}$$

beschreiben. Sofern der innere Standard nicht bereits in der Testgasmischung vorliegt, sondern erst nachträglich über die Partialdruckmethode hinzugegeben wird, müssen die jeweiligen Partialdrücke p_i und p_s berücksichtigt werden:

$$RRF_i = \frac{RF_i}{RF_s} = \frac{c_i}{A_i}\frac{A_s}{c_s}\frac{p_i}{p_s}. \tag{2.14}$$

Der Relative Response Factor jeder zu erwartenden Spezies muss vor den Stoßrohrmessungen über Kalibriermessungen mit Reingasen ermittelt werden. Ist der Relative Response Factor der jeweiligen Spezies bekannt, kann die Konzentration über Gleichung 2.15 bzw. Gleichung 2.16, falls der innere Standard nachträglich aufgegeben wird, ermittelt werden:

$$c_i = RRF_i\frac{c_s A_i}{A_s}, \tag{2.15}$$

$$c_i = RRF_i\frac{c_s A_i}{A_s}\frac{p_s}{p_i}. \tag{2.16}$$

Die Messunsicherheit der Konzentration der Analyten kann in Anlehnung an [105] durch Gleichung 2.17 bzw. 2.18 durch lineare Fehlerfortpflanzung [127] berechnet werden:

$$\Delta c_i = \Delta RRF_i \frac{c_s\, A_i}{A_s} + \Delta c_s \frac{RRF_i\, A_i}{A_s} + \Delta A_i \frac{RRF_i\, c_s}{A_s} + \Delta A_s \left| -\frac{RRF_i\, c_s\, A_i}{A_s^2} \right|, \tag{2.17}$$

$$\begin{aligned} \Delta c_i = {} & \Delta RRF_i \frac{c_s\, A_i}{A_s} \frac{p_s}{p_i} + \Delta c_s \frac{RRF_i\, A_i}{A_s} \frac{p_s}{p_i} + \Delta A_i \frac{RRF_i\, c_s}{A_s} \frac{p_s}{p_i} + \\ & \Delta A_s \left| -\frac{RRF_i\, c_s\, A_i}{A_s^2} \frac{p_s}{p_i} \right| + \Delta p_s \frac{RRF_i\, c_s\, A_i}{A_s} \frac{1}{p_i} + \Delta p_i \left| -\frac{RRF_i\, c_s\, A_i}{A_s} \frac{p_s}{p_i^2} \right|. \end{aligned} \tag{2.18}$$

In der vorliegenden Arbeit wird diese anhand von vertikalen Fehlerbalken in den Diagrammen dargestellt.

Die Messunsicherheit der Spezieskonzentrationen wird überwiegend durch die Unsicherheit des Relative Response Factor (ΔRRF_i) bestimmt, die auf der Standardabweichung aus mindestens drei Wiederholungsmessungen bei unterschiedlichen Konzentrationen basiert. Dieser Beitrag skaliert mit der gemessenen Peakfläche A_i des Analyten und ist daher konzentrationsabhängig. Die Unsicherheit steigt bei höheren Konzentrationen, während sie bei niedrigen Konzentrationen vergleichsweise gering ausfällt.

Für Wasserstoff ergibt sich zusätzlich ein signifikanter Unsicherheitsbeitrag bei der Auswertung des Peaks (ΔA_i) im Chromatogramm. Dieser ist auf das geringe Messsignal (vgl. Abbildung 2.12) infolge der hohen Flüchtigkeit von Wasserstoff zurückzuführen.

Typischerweise liegen die relativen Unsicherheiten der hier betrachteten Spezies im Bereich von wenigen Prozent, können jedoch bei höheren Konzentrationen, beispielsweise bei Wasserstoff in der OME_4-Pyrolyse (vgl. Abschnitt 4.7.1), bis zu 30% betragen.

2.5 Chemisch kinetische Modellierung

Nach [128, 129] kann in der Strömungsmechanik eine kompressible und reibungsbehaftete Strömung in einem abgeschlossenen System durch einen Satz an gekoppelten partiellen Differentialgleichungen, welche die Massen-, Impuls- und Energieerhaltungsgleichung wiedergeben, vollständig beschrieben werden. In Gleichungen 2.19 bis 2.21 sind diese nach der Euler'schen Formulierung mit konservativen Variablen in kartesischen Koordinaten dargestellt. Zur Beschreibung von reaktiven Strömungsprozessen wird zusätzlich ein Satz von Erhaltungsgleichungen benötigt, welcher die Massen der Komponenten beschreibt (siehe Gleichung 2.22). Das System kann sich dadurch aus verschiedenen Komponenten zusammensetzen, welche sich durch chemische Reaktionen verändern können.

Massenerhaltung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_k) = 0 \tag{2.19}$$

Impulserhaltung

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_k) + \frac{\partial}{\partial x_l}(\rho u_k u_l) - \frac{\partial \tau_{kl}}{\partial x_l} + \frac{\partial p}{\partial x_k} = \rho f_k \tag{2.20}$$

Energieerhaltung

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_k E + u_k p) - \frac{\partial}{\partial x_k}(u_l \tau_{lk}) + \frac{\partial q_k}{\partial x_k} = \rho u_k f_k + Q_{Str} \tag{2.21}$$

Massenerhaltung der Komponenten

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_k Y_i) + \frac{\partial j_{ik}}{\partial x_k} = Q_i \tag{2.22}$$

Alle abhängigen Variablen sind dabei Funktionen des Raumes $x = (x_1, x_2, x_3)^T$ und der Zeit t [128]. Die Indizes k und l stehen jeweils beide für die drei Raumrichtungen, ρ für die Dichte und u_k für den Anteil des Geschwindigkeitsvektors $\boldsymbol{u} = (u_1, u_2, u_3)^T$ in x_k-Richtung. $\tau_{k,l}$ steht für den viskosen Spannungstensor, p für den Druck und f_k für die volumetrische Kraft, wie z. B. die Schwerkraft. E steht für die spezifische Gesamtenergie, q_k für den Anteil des Wärmeflussvektors in x_k-Richtung und Q_{Str} für den Strahlungsquellterm. Y_i beschreibt den Massenanteil der Komponenten i am Massenanteilsvektor $\boldsymbol{Y} = (Y_1, Y_2, ..., Y_S)^T$, j_{ik} steht für den Anteil der Diffusionsmassenstromdichte der Komponente i in x_k-Richtung und Q_i für den Quellterm für die chemische Produktion oder den Verbrauch der Komponente i. Für eine vertiefte Erläuterung dieser Größen sei auf [128, 130] verwiesen.

Für die Untersuchung der chemischen Reaktionskinetik reicht es jedoch oft aus, das System als homogenen und perfekt durchmischten Reaktor (PSR, perfectly stirred reactor) zu betrachten [128]. Bei dieser Betrachtungsweise verschwinden alle räumlichen Gradienten, wodurch die Impulserhaltung entfällt, da die mittlere Massengeschwindigkeit null ist, und sich die Massenerhaltung der Komponenten aus Gleichung 2.22 zu Gleichung 2.23 vereinfacht:

$$\frac{\partial \rho Y_i}{\partial t} = Q_i. \tag{2.23}$$

Nach [128] ergeben sich durch die Wahl der Randbedingungen zwischen isochor-isotherm, isochor-adiabat, isobar-isotherm oder isobar-adiabat für die Massen- und Energieerhaltung vier Spezialfälle, in denen jeweils zwei thermodynamische Größen konstant bleiben. Das zu lösende Gleichungssystem reduziert sich dadurch auf Gleichung 2.23.

Für isochor-isotherme und isochor-adiabatische Randbedingungen entfällt zusätzlich der Ausdruck für die Änderung der Dichte ρ. Das Gleichungssystem hängt dann lediglich vom Quellterm Q_i ab (Gleichung 2.24), welcher die Produktion oder den Verbrauch der Komponentenmassen durch chemische Reaktionen beschreibt [128]:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{1}{\rho} Q_i. \tag{2.24}$$

Für die Berechnung des Quellterms Q_i werden Reaktionsmechanismen benötigt, die im folgenden Unterkapitel erläutert werden.

2.5.1 Chemisch-kinetische Reaktionsmechanismen

Zur Beschreibung der Verbrennungschemie reaktiver Strömungen werden chemisch-kinetische Reaktionsmechanismen benötigt, welche sich aus verschiedenen Elementarreaktionen zusammensetzen. Nach [128–131] kann eine Elementarreaktion r, bei der die Edukte zu den Produkten reagieren, mit

$$\sum_{s=1}^{S} \nu'_{rs}\, X_s \xrightarrow{k_r} \sum_{s=1}^{S} \nu''_{rs}\, X_s \tag{2.25}$$

beschrieben werden. Dabei steht X_s für den Molanteil der Spezies s in S verschiedenen Stoffen, während ν'_{rs} und ν''_{rs} die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte und Produkte beschreiben. Mit der Annahme, X_i sei eine Spezies der Menge S, kann das Zeitgesetz zur Änderung der Konzentration von X_i nach der Zeit mit

$$\frac{\partial [X_i]}{\partial t} = k_r \left(\nu''_{ri} - \nu'_{ri}\right) \left(\prod_{s=1}^{S} [X_s]^{\nu'_{rs}} \right) \tag{2.26}$$

ausgedrückt werden. Die quantitative und temperaturabhängige Umsetzungsrate zwischen Edukten und Produkten wird dabei über den Geschwindigkeitskoeffizienten k_r beschrieben. Dieser wiederum wird durch die Arrhenius-Gleichung [132] beschrieben und kann z. B. in der Form des erweiterten Arrhenius Ansatzes mit

$$k_r = A_r\, T^{n_r}\, exp\left(-E_{A,r}/RT\right) \tag{2.27}$$

dargestellt werden. Der präexponentielle Faktor A_r, welcher manchmal über T^{n_r} eine Temperaturabhängigkeit aufweist, beschreibt die Stoßfrequenz der Moleküle, während mit $E_{A,r}$ die Aktivierungsenergie der Reaktion r beschrieben wird.

Ist eine Reaktion reversibel, so kann sie ebenfalls in die entgegengesetzte Richtung ablaufen und nach denselben Gleichungen beschrieben werden. Ist keine Konzentrationsänderung mehr zu beobachten, spricht man von einem chemischen Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten. Der Quotient aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der

Vorwärts- und Rückwärtsreaktion k_{vor} und $k_{rück}$ beschreibt die Gleichgewichtskonstante nach den Konzentrationen K_c:

$$K_{c,r} = \frac{k_{vor,r}}{k_{rück,r}} = \frac{\prod_{s=1}^{S}[X_s]^{\nu''_{rs}}}{\prod_{s=1}^{S}[X_s]^{\nu'_{rs}}} = \prod_{s=1}^{S}[X_s]^{(\nu''_{rs}-\nu'_{rs})}. \tag{2.28}$$

In der Regel wird die Rückreaktion in Reaktionsmechanismen nicht explizit angegeben, sondern über die Arrhenius-Parameter der Vorwärtsreaktion im Zusammenhang mit der Gleichgewichtskonstante nach den Konzentrationen K_c aus Gleichung 2.28 berechnet. Für K_c lässt sich mithilfe der idealen Gasgleichung ein Zusammenhang mit der Gleichgewichtskonstante nach den Partialdrücken K_p ausdrücken:

$$K_{c,r} = K_{p,r}\left(\frac{p}{RT}\right)^{\sum_{s=i}^{S}(\nu''_{rs}-\nu'_{rs})}. \tag{2.29}$$

$K_{p,r}$ wiederum kann über die Änderung der Reaktionsentropie ΔS_r und der Reaktionsenthalpie ΔH_r zwischen Edukten und Produkten bestimmt werden:

$$K_{p,r} = exp\left(\frac{\Delta S_r}{R} - \frac{\Delta H_r}{RT}\right). \tag{2.30}$$

Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie lassen sich aus den Differenzen der stöchiometrisch gewichteten molaren Enthalpien bzw. Entropien zwischen Edukten und Produkten nach Gleichungen 2.31 und 2.32 berechnen:

$$\Delta H_r = \sum_{s=i}^{S}(\nu''_{rs} - \nu'_{rs})H_s, \tag{2.31}$$

$$\Delta S_r = \sum_{s=i}^{S}(\nu''_{rs} - \nu'_{rs})S_s. \tag{2.32}$$

Die molare Enthalpie H_i und die Entropie S_i einer Spezies i sind, ebenso wie die Wärmekapazität, temperaturabhängig. Sie lassen sich bei einer Temperatur T ausgehend von den jeweiligen Standardwerten bei 298 K durch Gleichungen 2.33 und 2.34 berechnen:

$$H_i(T) = \Delta H^{\circ}_{f,i}(298\,\mathrm{K}) + \int_{298\,\mathrm{K}}^{T} c_{p,i}(T')\,dT', \tag{2.33}$$

$$S_i(T) = S^{\circ}_i(298\,\mathrm{K}) + \int_{298\,\mathrm{K}}^{T} \frac{c_{p,i}(T')}{T'}dT'. \tag{2.34}$$

Die Wärmekapazität $c_{p,i}$, die Enthalpie H_i und die Entropie S_i jeder im Mechanismus enthaltenen Spezies i können in der Form von NASA Polynomen [133, 134] nach Gleichung 2.35 bis 2.37 berechnet werden. Die Koeffizienten für $a_{1,i}$ bis $a_{7,i}$ sind in Tabellen zur Beschreibung von beispielsweise zwei Temperaturbereichen in zwei Datensätzen enthalten, z. B. 200 K bis 1000 K und 1000 K bis 6000 K für Werte aus Goos *et al.* [135].

$$\frac{c_{p,i}(T)}{R} = a_{1,i} + a_{2,i}T + a_{3,i}T^2 + a_{4,i}T^3 + a_{5,i}T^4, \tag{2.35}$$

$$\frac{H_i(T)}{RT} = a_{1,i} + \frac{a_{2,i}T}{2} + \frac{a_{3,i}T^2}{3} + \frac{a_{4,i}T^3}{4} + \frac{a_{5,i}T^4}{5} + \frac{a_{6,i}}{T}, \tag{2.36}$$

$$\frac{S_i(T)}{R} = a_{1,i}ln(T) + a_{2,i}T + \frac{a_{3,i}T^2}{2} + \frac{a_{4,i}T^3}{3} + \frac{a_{5,i}T^4}{4} + a_{7,i}. \tag{2.37}$$

Mit den Arrhenius-Parametern der im Reaktionsmechanismus enthaltenen Vorwärtsreaktionen, den thermodynamischen Daten jeder Spezies und den Beziehungen, welche in Gleichung 2.27 bis 2.37 dargestellt wurden, kann letztendlich jede Rückwärtsreaktion im Mechanismus berechnet werden.

2.5.2 Simulationssoftware Chemkin

Chemkin ist eine Software, welche von den Sandia National Laboratories in Livermore, Kalifornien, USA, entwickelt wurde [136], und die Berechnung der Reaktionskinetik von Verbrennungsprozessen in der Gasphase ermöglicht. Mittlerweile wird Chemkin kommerziell von Ansys Inc. unter dem Namen Ansys Chemkin-Pro vermarktet [137], und findet breite Anwendung in der Modellierung von Verbrennungs- und Reaktionsvorgängen.

Für die chemisch-kinetischen Berechnungen in dieser Arbeit wurde ein 0-dimensionales homogenes Reaktormodell verwendet, welches im SENKIN-Code [138] des Chemkin II Pakets [136] implementiert ist.

Jede Simulation wurde auf Grundlage des experimentell bestimmten Druckprofils $p = p(t)$ durchgeführt, um individuelle Druckschwankungen wie Druckanstiege durch Nachkompressionseffekte sowie unterschiedlich stark ausgeprägte Dekompressionen zu berücksichtigen (vgl. Druck- und Temperaturprofile in Anhang A.4). Die Anfangsparameter für Druck und Temperatur ($p_5(t = 0)$ und $T_5(t = 0)$) wurden mithilfe der gemessenen Stoßwellengeschwindigkeit über die Rankine-Hugoniot-Bedingung [98] aus Gleichung 2.9 und 2.10 berechnet. Der Druck folgte anschließend dem Druckprofil nach $p_5(t) = p(t)$, während das Temperaturprofil durch eine adiabate Zustandsänderung anhand des Druckprofils berechnet wurde.

Als Simulationszeit wurde die Summe zwischen der Reaktionszeit t_{dwell} und der Probenahmezeit $\Delta t_{Probenahme}$ definiert.

Die Reaktionszeit t_{dwell} ist dabei der Zeitraum zwischen dem Eintreffen der reflektierten Stoßwelle am Endflansch des Laufrohres bis zu jenem Zeitpunkt, bei dem ein Druckverlust auf 80% des Anfangsdrucks $p_5(t = 0)$ zu beobachten war (vgl. Kapitel 2.3.2).

Die Probenahmezeit $\Delta t_{Probenahme}$ begann nach Abschluss der Reaktionszeit und endete, sobald keine weiteren Druckanstiege im Probenvolumen beobachtet wurden. Da die chemischen Reaktionen jedoch bereits vor Ablauf der Probenahmezeit quasi zum Stillstand kamen und sich die Konzentrationen anschließend nicht weiter veränderten (siehe Abbildung 2.13), konnte die Simulationszeit entsprechend verkürzt werden. Anschließend wurden die jeweiligen modellierten Konzentrationswerte beim letzten Zeitschritt verwendet ($t = 8$ ms in Abbildung 2.13), um die experimentellen Ergebnisse zu validieren.

Für die vorliegende Arbeit wurde Chemkin zur Berechnung der Produktverteilungen mithilfe der verschiedenen chemisch-kinetischen Reaktionsmechanismen verwendet. Weiterhin wurde es verwendet, um die Rate-of-Progress-Analysen durchzuführen (siehe Kapitel 2.5.3).

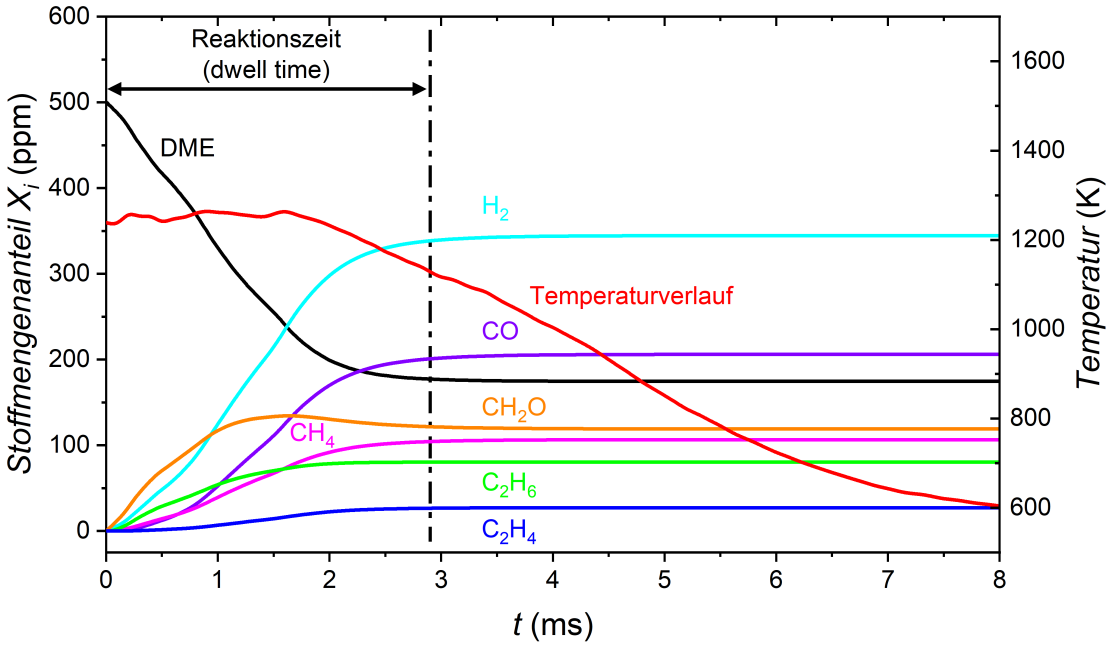


Abbildung 2.13. Experimentell ermitteltes Temperaturprofil und vorhergesagte Konzentrationsprofile mithilfe des Reaktionsmechanismus „DLRConcise2024v2.F“ [89], beispielhaft anhand des pyrolytischen Zerfalls von DME (Schussnummer: 645)

2.5.3 Rate-of-Progress-Analyse

Um eine Aussage darüber treffen zu können, welche Reaktionen in einem Reaktionsmechanismus welchen Beitrag zur Produktion oder Abnahme einer bestimmten Spezies leisten, kann eine sogenannte Rate-of-Progress-Analyse durchgeführt werden.

Nach Gleichung 2.26 kann das Zeitgesetz zur Bildung einer Spezies i nach einer Reaktion r aufgestellt werden, sofern r eine Elementarreaktion ist. Nach [13, 128, 130, 139] folgt unter Einbeziehung der Rückwärtsreaktion:

$$\frac{\partial[X_i]}{\partial t} = \left(\nu''_{ri} - \nu'_{ri}\right)\left(k_{vor,r}\prod_{s=1}^{S}[X_s]^{\nu'_{rs}} - k_{rück,r}\prod_{s=1}^{S}[X_s]^{\nu''_{rs}}\right). \tag{2.38}$$

In Chemkin [136] kann der Ausdruck der hinteren Klammer aus Gleichung 2.38 zu jedem Zeitschritt τ als Reaktionsfortschritt q_r jeder Reaktion r ausgegeben werden, welcher sich nach Gleichung 2.39 berechnet:

$$q_r = k_{vor,r}\prod_{s=1}^{S}[X_s]^{\nu'_{rs}} - k_{rück,r}\prod_{s=1}^{S}[X_s]^{\nu''_{rs}}. \tag{2.39}$$

Der Reaktionsfortschritt q_r wird in Chemkin [136] zusätzlich durch die molare Dichte ρ_M des aktuellen Zeitschritts τ geteilt (Gleichung 2.40), um eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Druckbereichen zu erhalten:

$$\tilde{q}_r = \frac{q_r}{\rho_M}. \tag{2.40}$$

Um eine Vergleichbarkeit mit den Experimenten in dieser Arbeit herzustellen, wurde der Reaktionsfortschritt über die gesamte Simulationszeit t integriert und anschließend im Verhältnis zur Summe des integrierten Reaktionsfortschritts aller im Reaktionsmechanismus enthaltenen Reaktionen R gesetzt:

$$\tilde{q}_{r,normiert} = \frac{\int_0^t \tilde{q}_r(\tau)d\tau}{\sum_r^R \int_0^t \tilde{q}_r(\tau)d\tau}. \tag{2.41}$$

Die Simulationszeit t setzt sich dabei aus der Summe der Reaktionszeit (dwell time) t_{dwell} und der Probenahmezeit $t_{Probenahme}$ zusammen, wobei letztere, aufgrund verschwindender Gradienten in den Reaktionsfortschritten (siehe Abbildung 2.13), nicht bis zum Ende gerechnet werden muss. Aus diesem Grund wurde die Simulationszeit in dieser Arbeit einheitlich auf t = 8 ms festgelegt.

Mit Gleichung 2.41 ergibt sich eine dimensionslose Kenngröße, welche in den Diskussionen der nachfolgenden Kapiteln herangezogen wird, um zu bestimmen, welche Reaktionen innerhalb eines Mechanismus zur Bildung oder zum Abbau der verschiedenen Spezies beitragen.

3 Chemisches Thermometer

3.1 Einleitung

Im Kontext von Stoßrohruntersuchungen dient ein chemisches Thermometer dazu, eine Aussage über die Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle zu treffen, da diese gerade bei Single-Pulse Stoßrohrexperimenten in der klassischen Betriebsweise eine bedeutende Unsicherheit darstellt. Dabei wird der thermische Zerfall eines Moleküls experimentell analysiert, dessen Reaktionskonstante in der Literatur möglichst gut untersucht wurden. Durch einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Modellrechnungen können dadurch Rückschlüsse auf die effektive Temperatur gezogen werden, die das Gasgemisch experimentell tatsächlich erfahren hat.

Man unterscheidet dabei zwischen internen und externen chemischen Thermometern. Interne chemische Thermometer befinden sich in der zu untersuchenden Testgasmischung und können dadurch zu Nebenreaktionen mit den zu untersuchenden Molekülen oder deren Reaktionsprodukten führen. Externe chemische Thermometer werden hingegen separat über einen breiten Temperaturbereich untersucht und dienen als Vergleich, sofern die experimentellen Bedingungen, wie beispielsweise das Druckprofil oder Verdünnungsgrad, vergleichbar sind. Abhängig von den experimentellen Rahmenbedingungen bestätigen [113, 140], korrigieren [105, 118, 141–145] oder ersetzen [146, 147] die Ergebnisse beider Methoden die Temperatur, welche analytisch durch die eindimensionale Rankine-Hugoniot-Bedingung [98] berechnet wurde.

3.2 Verwandte Forschung

Nach Lifshitz [110] wurde erstmals in den frühen 60er Jahren in der Arbeit von Tsang [148] die Verwendung eines chemischen Thermometers dokumentiert, auch wenn es noch nicht explizit als solches benannt wurde. Tsang [148] führte experimentelle Untersuchungen in einem Single-Pulse Stoßrohr durch, um die Reaktionskonstante der unimolekularen Dehydrohalogenierung von *tert*-Butylchlorid ($ClC(CH_3)_3$) und *tert*-Butylbromid

($BrC(CH_3)_3$) zu analysieren. Als externes chemisches Thermometer verwendete er 2-Brompropan (C_3H_7Br), dessen Reaktionsparameter für die unimolekulare Dehydrohalogenierung nach Tsang [148] als gut untersucht gelten.

Lifshitz *et al.* [146] untersuchten den thermischen Zerfall von 2,5-Dimethylfuran (C_6H_8O) in einem Single-Pulse Stoßrohr und verwendeten 1,1,1-Trifluorethan (TFE, CH_3CF_3) als internes chemisches Thermometer, welches in geringen Mengen der Testgasmischung hinzugefügt wurde. Die Reaktionsparameter für den Zerfall von TFE hatten sie zuvor experimentell in der Arbeit von Tsang und Lifshitz [149] selbst bestimmt.

Tranter *et al.* [141] verwendeten 1,1,1-Trifluorethan und Cyclohexen (c-C_6H_{10}) separat als externe chemische Thermometer, um ein Single-Pulse Stoßrohr für sehr hohe Drücke (344 bis 620 bar) zu validieren. Dazu wurden die Produktgaskonzentrationen nach dem Experiment unter Verwendung eines GC/MS und eines GC/MS-FID/TCD (Flammenionisationsdetektor und Wärmeleitfähigkeitsdetektor) analysiert. Die Temperatur aus dem Zerfall von Cyclohexen wurde mit den Reaktionskoeffizienten von Kiefer und Shah [150] berechnet, während die Temperatur aus dem Zerfall von TFE mit den Reaktionskoeffizienten von Tsang und Lifshitz [149] bestimmt wurde. Die Ergebnisse beider Moleküle stimmten zwar überein, führten jedoch im Vergleich zur idealen Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle ($T_{5,\mathrm{ideal}}$) zu um 40 bis 100 K niedrigeren realen Reaktionstemperaturen ($T_{5,\mathrm{real}}$).

Kiefer *et al.* [151] untersuchten den Zerfall von TFE in einem Stoßrohr mittels Laser-Schlieren-Messungen bei niedrigen Drücken (0,02 bis 0,73 bar), um die Dissoziationsprozesse im Kontext des RRKM-Prozesses zu untersuchen. Aus ihren Ergebnissen schlussfolgerten sie, dass die Dissoziation von TFE ein Beispiel für einen Prozess sei, der nicht mit dem RRKM-Modell beschrieben werde könne.

Giri und Tranter [103] untersuchten mittels Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS) den Zerfall von TFE in einem Stoßrohr bei Drücken von 0,8 bis 1,6 bar und stellten eine gute Übereinstimmung mit dem Datensatz von Kiefer *et al.* [151] fest. Allerdings konnte weder das standardmäßige RRKM-Modell, noch das modifizierte RRKM-Modell von Kiefer *et al.* [151] alle experimentellen Daten zufriedenstellend beschreiben. Darüber hinaus veröffentlichten sie Reaktionskoeffizienten für den Zerfall von TFE, die auf den experimentellen Daten von Giri und Tranter [152] sowie den Daten von Kiefer *et al.* [151] basieren.

Sirjean *et al.* [142] untersuchten die Zündverzugszeit von 2,5-Dimethylfuran in einem Stoßrohr und entwickelten daraus einen Reaktionsmechanismus, welcher zusätzlich mit den experimentellen Daten von Lifshitz *et al.* [146] validiert wurde. Die Daten von

Lifshitz *et al.* [146] hätten laut Sirjean *et al.* [142] jedoch eine extreme Modellanpassung verlangt, woraufhin sie die Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle aus den Ergebnissen von Lifshitz *et al.* [146] und damit die Reaktionskoeffizienten für TFE von Tsang und Lifshitz [149] hinterfragten. Über quantenchemische Berechnungen ermittelten sie eigene Reaktionskoeffizienten für den Zerfall von TFE, wodurch die experimentellen Ergebnisse für 2,5-Dimethylfuran von Lifshitz *et al.* [146] um mehr als 110 K hin zu höheren Temperaturen verschoben wurden.

Auch Matsugi *et al.* [153] hinterfragten in einer eingehenden Diskussion, bei der zusätzliche experimentelle Daten [142, 149, 151, 152, 154, 155] berücksichtigt wurden, die von Tsang und Lifshitz [149] ermittelten Reaktionskoeffizienten für TFE. Zudem veröffentlichten sie neue Reaktionskoeffizienten für den Zerfall von TFE, welche einen langsameren Zerfall vorhersagen. Diese neuen Raten basieren auf eigens durchgeführten Laserabsorptionsspektroskopiemessungen in einem Stoßrohr sowie auf Single-Pulse Stoßrohruntersuchungen, ergänzt durch RRKM- und Mastergleichungsberechnungen. Allerdings konnten die Berechnungen den Fall-Off-Bereich nicht vollständig reproduzieren.

In einer weiteren Arbeit korrigierte Matsugi [156] durch neue RRKM- und Mastergleichungsberechnungen den Fall-Off-Bereich der zuvor veröffentlichten Reaktionsparameter des Zerfalls von TFE [153]. Matsugi [156] konnte dadurch zeigen, dass der Zerfall von TFE erfolgreich mittels RRKM- und Mastergleichungsberechnungen bestimmt werden kann.

In der Arbeit von Schuler *et al.* [114], welche am selben Single-Pulse Stoßrohr wie in dieser Arbeit durchgeführt wurde, wurde der Zerfall von Distickstoffmonoxid (N_2O) als externes chemisches Thermometer verwendet. Es ist mit der vorliegenden Arbeit die bisher einzige in der Literatur zu findende Arbeit, welche Distickstoffmonoxid als chemisches Thermometer verwendete. Die Gasprobe wurde wie in der vorliegenden Arbeit mithilfe eines schnell schaltenden Ventils entnommen, jedoch erfolgte die Probenahme radial kurz vor dem Endflansch und somit durch eine Temperatur- und Geschwindigkeitsgrenzschicht. Schuler *et al.* [114] führten auf Basis der Ergebnisse aus dem N_2O-Zerfall eine temperaturabhängige Korrektur ein, welche höhere Temperaturen aus der Rankine-Hugoniot-Bedingung [98] zu niedrigeren Temperaturen korrigierte. In der im Zusammenhang stehenden Doktorarbeit von Schuler [105] ist zusätzlich die experimentelle Untersuchung von TFE dokumentiert. Schuler [105] bezeichnete die Daten zu TFE als „zu inkonsistent“, sodass sie nicht in dessen Temperaturkorrektur berücksichtigt wurden. Laut Schuler [105] stützten sie jedoch die auf dem N_2O-System basierende Temperaturkorrektur. Aufgrund der unterschiedlichen Probenahmeposition – radial vor dem Endflansch bei Schuler [105]

und axial in dieser Arbeit – sind die Messungen von TFE und Distickstoffmonoxid von Schuler [105] mit den Untersuchungen in dieser Arbeit jedoch nicht direkt vergleichbar.

Lynch und Wang [140] untersuchten den Zerfall von TFE unter Verwendung der Laserabsorptionsspektroskopie zur Validierung ihres Stoßrohres, welches sie als HRRST (high repetition rate miniature shock tube) bezeichnen, und erreichten mit den Reaktionsparametern von Matsugi *et al.* [153] eine gute Übereinstimmung. Das Stoßrohr ist mit einem Durchmesser von 12,7 mm deutlich kleiner als andere Stoßrohre, wodurch der Einfluss einer Temperatur- und Geschwindigkeitsgrenzschicht als größer einzuschätzen ist (vgl. Arbeiten von Mirels zu Grenzschichteffekten in Stoßrohren [157–159]). In jener herrscht eine geringere Temperatur als in der Kernströmung, was letztendlich zu geringeren über den Querschnitt gemittelten Realtemperaturen führt, als sie analytisch durch die eindimensionale Rankine-Hugoniot-Bedingung [98] berechnet werden [116, 117].

Han *et al.* [118] verwendeten zur Validierung der Temperatur eines Hockdruck-Single-Pulse Stoßrohres (Durchmesser: 2,54 cm) Cyclopropancarbonitril (CPCN, C_4H_5N) und TFE als externes chemisches Thermometer. Aus einem Vergleich zwischen den experimentellen Beobachtungen bei 25 atm und den modellierten Werten, welche für TFE mit den Reaktionsparametern von Matsugi *et al.* [153] und Matsugi [156] berechnet wurden, führten sie eine korrigierte Temperatur ein. Die Kurve der korrigierten Temperatur ersetzte im Anschluss jene Temperaturkurve aus der eindimensionalen Rankine-Hugoniot-Bedingung [98]. In seiner thematisch angebundenen Doktorarbeit führte Han [160] weiter aus, dass ebenfalls eine Validierung der Temperatur an einem Niederdruck-Single-Pulse Stoßrohr (Durchmesser: 6,35 cm) bei 4 atm durchgeführt wurde. Nach einem Vergleich zwischen experimentellen und modellierten Ergebnissen hätte mit den Reaktionskoeffizienten von Matsugi *et al.* [153] und Matsugi [156] ebenfalls eine korrigierte Temperatur eingeführt werden müssen. Dennoch wurde darauf verzichtet, mit der Begründung, das Stoßrohr und dessen Stoßwellen würden sich nahezu ideal verhalten.

3.3 Verwendete Reaktionskoeffizienten

In dieser Arbeit wurden der thermische Zerfall von Distickstoffmonoxid (N_2O), auch Lachgas genannt, sowie jener von 1,1,1-Trifluorethan (TFE, CH_3CF_3) separat als externe chemische Thermometer untersucht.

Für die Modellierungen des Zerfalls von Distickstoffmonoxid wurden die Reaktionsmechanismen von Glarborg *et al.* [161] und Konnov [165] herangezogen. Beide Mechanismen verwenden für den unimolekularen Zerfall rezensierte Reaktionskoeffizienten von Baulch *et al.* [162], welche ursprünglich auf zeitaufgelösten optischen Messungen von

Tabelle 3.1. Reaktionsparameter für den Zerfall von Distickstoffmonoxid in der Form $k(T) = A \cdot T^n \cdot \exp[-E_A/(RT)]$, Einheiten in mol, kJ, cm^3 und s

Mechanismus	Reaktion	A	n	E_A	Literatur
Glarborg *et al.* [161]	N_2O (+ M) $\rightleftharpoons$ N_2 + O (+ M)	$9{,}9 \cdot 10^{10}$	0	242,3	[162]
	Niederdruckbereich:	$6{,}0 \cdot 10^{14}$	0	240,4	[162]
	$N_2O + O \rightleftharpoons N_2 + O_2$	$9{,}2 \cdot 10^{13}$	0	115,8	[161]
	$N_2O + O \rightleftharpoons 2\,NO$	$9{,}2 \cdot 10^{13}$	0	115,8	[163]
	$N_2O + NO \rightleftharpoons NO_2 + N_2$	$5{,}3 \cdot 10^{5}$	2,23	193,6	[164]
Konnov [165]	N_2O (+ M) $\rightleftharpoons$ N_2 + O (+ M)	$9{,}9 \cdot 10^{10}$	0	242,3	[166]
	Niederdruckbereich:	$1{,}04 \cdot 10^{15}$	0	250,3	[167]
	Troe-Parameter: α = -0,2, T_3 = 7300 K, T_1 = 10 K				[167]
	$N_2O + O \rightleftharpoons N_2 + O_2$	$3{,}69 \cdot 10^{12}$	0	66,7	[166]
	$N_2O + O \rightleftharpoons 2\,NO$	$9{,}15 \cdot 10^{13}$	0	115,8	[168]
	$N_2O + NO \rightleftharpoons NO_2 + N_2$	$2{,}75 \cdot 10^{14}$	0	209,2	[169]

unter anderem Johnsson *et al.* [170] basieren. Durch die Bildung von atomarem Sauerstoff aus dem unimolekularen Zerfall von Distickstoffmonoxid entstehen zusätzliche Reaktionskanäle, die zu einer Abnahme von Distickstoffmonoxid führen. Alle in den Mechanismen enthaltenen Reaktionen, die zu einer Abnahme von Distickstoffmonoxid führen, wurden für die Modellierungen verwendet und sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Für den thermischen Zerfall von 1,1,1-Trifluorethan zu 1,1-Difluorethen (DFE, CH_2CF_2) und Fluorwasserstoff (HF) wurden die Reaktionskoeffizienten von Tsang und Lifshitz [149], Giri und Tranter [152], sowie Matsugi *et al.* [153] und Matsugi [156] herangezogen. Bei höheren Temperaturen zerfällt 1,1-Difluorethen weiter unter Bildung von Fluorethin (CHCF) und Fluorwasserstoff (HF). Matsugi *et al.* [153] und Matsugi [156]

Tabelle 3.2. Reaktionsparameter für den Zerfall von 1,1,1-Trifluorethan und 1,1-Difluorethen in der Form $k(T) = A \cdot T^n \cdot \exp[-E_A/(RT)]$, Einheiten in mol, kJ, cm^3 und s

Mechanismus	Reaktion	A	n	E_A	Literatur
Tsang und Lifshitz [149]	$CH_3CF_3 \rightleftharpoons CH_2CF_2 + HF$	$2{,}0 \cdot 10^{15}$	0	318,4	[149]
	$CH_2CF_2 \rightleftharpoons CHCF + HF$	$2{,}51 \cdot 10^{14}$	0	359,8	[171]
Giri und Tranter [152]	$CH_3CF_3 \rightleftharpoons CH_2CF_2 + HF$	$3{,}24 \cdot 10^{44}$	-9,34	328,4	[152]
	$CH_2CF_2 \rightleftharpoons CHCF + HF$	$1{,}26 \cdot 10^{13}$	0	335,0	[171]
Matsugi *et al.* [153] und Matsugi [156]	CH_3CF_3 (+ M) $\rightleftharpoons$ CH_2CF_2 + HF (+ M)	$3{,}33 \cdot 10^{14}$	0	310,6	[153]
	Niederdruckbereich:	$1{,}52 \cdot 10^{49}$	-8,99	270,9	[156]
	Troe-Parameter: F_{cent} = 0,08				[156]
	CH_2CF_2 (+ M) $\rightleftharpoons$ CHCF + HF (+ M)	$5{,}19 \cdot 10^{14}$	0	360	[153]
	Niederdruckbereich:	$8{,}91 \cdot 10^{62}$	-12,85	364,6	[153]
	Troe-Parameter: α = 0,917, T_3 = 1192 K, T_1 = 39 K, T_2 = 6181 K				[153]

veröffentlichten dazu ebenfalls Reaktionskoeffizienten, während Giri und Tranter [152] die Reaktionsparameter von Simmie und Tschuikow-Roux [171] verwendeten. Da Tsang und Lifshitz [149] in ihrer Arbeit keine Konzentrationsprofile für 1,1-Difluorethen darstellten und daher auch keine Reaktionsparameter für dessen Zerfall, wurden für die vorliegende Arbeit ebenfalls die Reaktionskoeffizienten von Simmie und Tschuikow-Roux [171] verwendet und in den Mechanismus von Tsang und Lifshitz [149] integriert. Die Reaktionskoeffizienten sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Die thermodynamischen Daten für alle Mechanismen wurden, sofern sie nicht in den Mechanismen enthalten waren, aus Goos *et al.* [135] entnommen.

3.4 Zerfall von Distickstoffmonoxid

Zunächst wurde der thermische Zerfall von Distickstoffmonoxid (N_2O) bei einer Anfangskonzentration von ungefähr 502 ppm verdünnt in Argon untersucht. Bei Drücken von p_5 = 16,2 bar (± 0,6 bar) war ein Zerfall des Moleküls in einem Temperaturbereich zwischen 1370 K und 1560 K zu beobachten[1]. Nach jedem Experiment wurde der Gasprobe im Probevolumen, welche mittels der in Kapitel 2.3.2 beschriebenen axialen Probenahme über ein schnell schaltendes Axialventil hinter der reflektierten Stoßwelle entnommen wurde, eine Gasmischung aus 30000 ppm Xenon in Helium als interner Standard hinzugefügt. Die Konzentrationen von N_2O und Xenon konnten dabei über den gemessenen Druck, welcher durch einen Drucksensor im Probevolumen vor und nach der Zugabe des internen Standards gemessen wurde, berechnet werden. Danach wurde die Gasmischung für mindestens 30 Minuten sich selbst überlassen, um eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten. Anschließend wurde die Gasprobe über die automatische Probeschleife in den Gaschromatographen Nr. 1 geleitet und analysiert.

Abbildung 3.1 zeigt die gemessene Restkonzentration $[N_2O]_{dwell}$ normiert auf die Anfangskonzentration $[N_2O]_0$ als Funktion der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle T_5. Zu jedem Messpunkt sind die Messunsicherheiten (siehe Kapitel 2.4) durch horizontale und vertikale Balken gekennzeichnet. Die modellierten Konzentrationen der Reaktionsmechanismen, berechnet auf Basis des experimentellen Druckprofils, sind als schwarze durchgezogene Linie für den Reaktionsmechanismus von Glarborg *et al.* [161] und als gestrichelte blaue Linie für den Mechanismus von Konnov [165] dargestellt.

Für den Temperaturbereich, in dem das N_2O-System sensitiv ist, stimmen die experimentellen Daten gut mit den berechneten Ergebnissen überein. Geringe Abweichungen

[1] Jener Temperaturbereich, in dem experimentell eine Konzentration im Produktgas zwischen 90% und 10% der Anfangskonzentration nachgewiesen wurde.

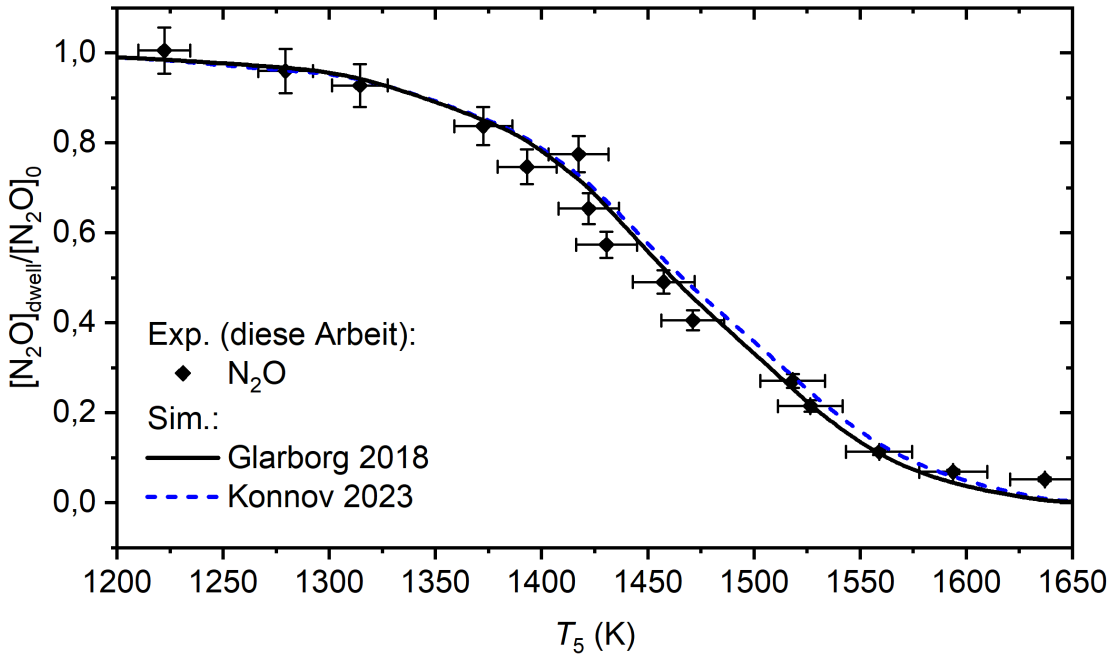


Abbildung 3.1. Normiertes Konzentrationsprofil des thermischen Zerfalls von 502 ppm N_2O verdünnt in Argon bei Drücken um 16 bar

sind im Temperaturbereich zwischen 1390 K und 1470 K zu beobachten, welche innerhalb der Fehlertoleranzen liegen. Aufgrund dieser Beobachtung ist davon auszugehen, dass die Temperatur, welche über die Rankine-Hugoniot-Gleichungen [98] berechnet wurde, sehr gut die Temperatur abbildet, die real hinter der reflektierten Stoßwelle vorliegt. Daher ist eine Temperaturkorrektur im untersuchten Temperaturbereich aufgrund der N_2O-Messungen nicht erforderlich.

Darüber hinaus unterstützt dies die Annahme, dass die Probe aus dem für die Reaktionsbedingungen relevanten Volumen genommen worden ist und Störungen durch die thermische Grenzschicht am Endflansch nicht signifikant im entnommenen Volumen sein können (vgl. Schuler [105], radiale Probenahme).

Abbildung 3.2 zeigt anhand einer Rate-of-Progress-Analyse (ROP) den Einfluss aller Reaktionen, welche zu einer Abnahme von N_2O führen. Die Rechnungen wurden mit dem Druckprofil der Schussnummer 564 durchgeführt (T_5 = 1518 K), bei welcher bei beiden Mechanismen ein Verbrauch von N_2O von mindestens 70% erreicht ist. Demnach wird N_2O bei der angegebenen Temperatur neben dem unimolekularen Zerfall auch zu rund 23% (Glarborg *et al.* [161]) bzw. 20% (Konnov [165]) durch Folgereaktionen mit atomarem Sauerstoff abgebaut. Der Anteil des N_2O-Abbaus durch Reaktionen mit NO ist hingegen vernachlässigbar.

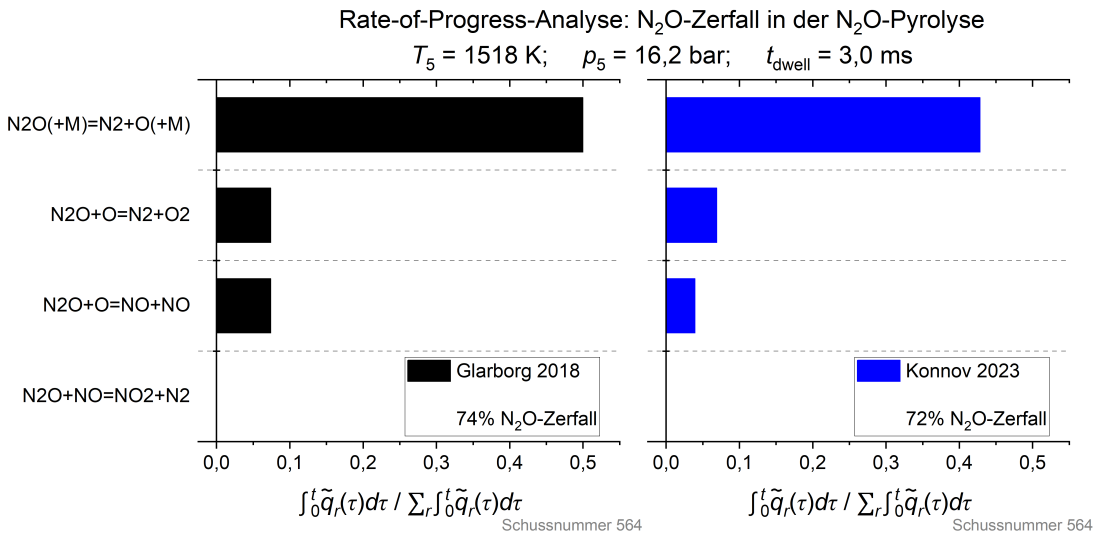


Abbildung 3.2. Rate-of-Progress-Analyse von N_2O in der N_2O-Pyrolyse bei ungefähr 73% N_2O-Zerfall

3.5 Zerfall von 1,1,1-Trifluorethan

Für die Untersuchungen bei geringeren Temperaturen wurde der thermische Zerfall von 1,1,1-Trifluorethan (TFE) untersucht. Dazu wurde eine Mischung von 500 ppm 1,1,1-Trifluorethan verdünnt in Argon angesetzt und anschließend im Stoßrohr vermessen. Bei Drücken von p_5 = 16,2 bar (± 0,6 bar) konnte ein Zerfall des Moleküls in einem Temperaturbereich zwischen 1210 K und 1340 K beobachtet werden[2]. Analog zur Versuchsreihe mit N_2O wurde der entnommenen Gasprobe ebenfalls eine Gasmischung aus 30000 ppm Xenon in Helium als interner Standard hinzugefügt und anschließend für 30 Minuten sich selbst überlassen. Danach wurde die Gasprobe ebenfalls über die automatische Probeschleife in den Gaschromatographen Nr. 1 geleitet und analysiert.

Abbildung 3.3 zeigt die gemessene Restkonzentration $[TFE]_{dwell}$, sowie mit $[DFE]_{dwell}$ jene von 1,1-Difluorethen als Zerfallsprodukt, jeweils normiert auf die Anfangskonzentration $[TFE]_0$ gegenüber der Anfangstemperatur T_5 der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle. Die modellierten Konzentrationen der Reaktionsmechanismen sind als durchgezogene Linien für die Reaktionsparameter von Tsang und Lifshitz [149], ergänzt durch Reaktionskonstanten von Simmie und Tschuikow-Roux [171] für den Zerfall von DFE, gepunktete Linien für die Reaktionsparameter von Giri und Tranter [152] und gestrichelte Linien für die Daten von Matsugi *et al.* [153] und Matsugi [156] dargestellt.

[2] Jener Temperaturbereich, in dem experimentell eine Konzentration im Produktgas zwischen 90% und 10% der Anfangskonzentration nachgewiesen wurde.

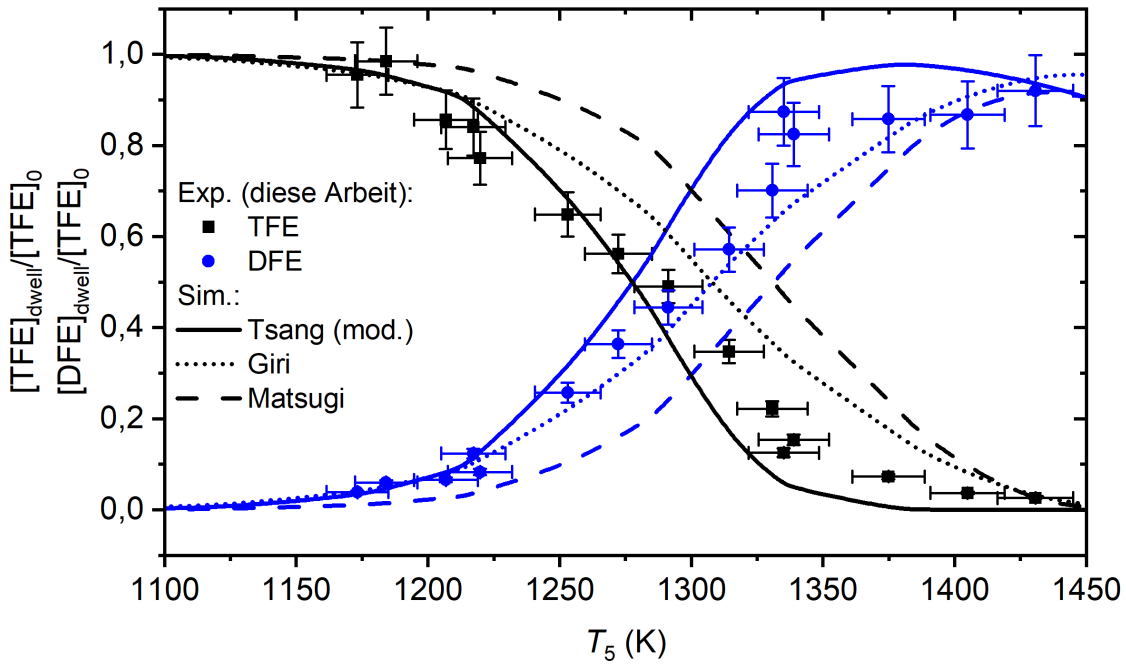


Abbildung 3.3. Normiertes Konzentrationsprofil des thermischen Zerfalls von 500 ppm TFE verdünnt in Argon bei Drücken um 16 bar

In Bezug auf die Ergebnisse für TFE reproduzieren Modellierungen mit den Reaktionsparametern von Tsang und Lifshitz [149] die experimentell ermittelten Produktgaskonzentrationen bei niedrigen Temperaturen gut. Ab einem Verbrauch von ungefähr 55% TFE wird jedoch mit steigender Temperatur eine zunehmende Abweichung beobachtet, wobei der Verbrauch von TFE im Mechanismus von Tsang und Lifshitz [149] zu schnell vorhergesagt wird, mit einer maximalen Abweichung von etwa 30 K.

Im Gegensatz dazu wird der Verbrauch von TFE, modelliert mit den Reaktionsparametern von Giri und Tranter [152], im Vergleich zu den experimentellen Daten dieser Arbeit etwas langsamer vorhergesagt. Dadurch wäre eine Temperaturkorrektur der experimentellen Ergebnisse um etwa 25 K zu höheren Temperaturen erforderlich. Die Modellierungen mit den Reaktionsparametern von Matsugi *et al.* [153] und Matsugi [156] sagen einen noch langsameren Zerfall voraus und würden eine Temperaturkorrektur der experimentellen Daten von etwa 50 K erfordern.

Die Ergebnisse für DFE zeigen ähnliche Tendenzen hinsichtlich der Abweichungen zwischen experimentellen und modellierten Daten, da DFE das direkte Zersetzungsprodukt von TFE ist. Im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen ist die Bildung von TFE nach Tsang und Lifshitz [149] zu schnell und nach Matsugi *et al.* [153] und Matsugi [156] zu langsam. Lediglich die Vorhersagen von Giri und Tranter [152] sind unter Be-

rücksichtigung der Fehlertoleranzen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten dieser Arbeit.

Somit folgt, dass die Temperatur laut Tsang und Lifshitz [149] entweder nicht korrigiert oder um 30 K verringert werden müsste, nach Giri und Tranter [152] um 25 K erhöht und nach Matsugi *et al.* [153] sowie Matsugi [156] sogar um 50 K erhöht werden müsste.

Es könnte eine nichtlineare Temperaturkorrektur vorgeschlagen werden (vgl. Schuler [105]), welche den Temperaturbereich im Bereich der N_2O-Messungen unverändert lässt und im Temperaturbereich der TFE-Messungen eine korrigierte Temperatur einführt. Vergleicht man allerdings die Ergebnisse von TFE und N_2O kann ein kleiner Überschneidungsbereich zwischen 1300 und 1400 K identifiziert werden, in dem ein Zerfall beider Moleküle zu beobachten ist (siehe Abbildung A.19). In diesem Temperaturbereich stimmen die experimentellen Ergebnisse des N_2O-Zerfalls gut mit den Modellierungen überein und erfordern keine Temperaturkorrektur. Im Gegensatz dazu deuten die Vergleiche des TFE-Systems mit den oben genannten Modellvorhersagen in diesem Temperaturbereich auf die Notwendigkeit einer Temperaturkorrektur hin, was letztendlich zu zwei unterschiedlichen Schlussfolgerungen für denselben Temperaturbereich führt.

Weiterhin ist es in Bezug auf die TFE-Messungen und den Parametern von Giri und Tranter [152] sowie Matsugi *et al.* [153] und Matsugi [156] schwierig zu erklären, warum das Gas eine höhere Temperatur erfährt, als sie durch die eindimensionale Rankine-Hugoniot-Bedingung [98] berechnet wird. Üblicherweise ist das Gegenteil zu beobachten. Wie Johnson und Britton [172] feststellten, sind die realen Gastemperaturen aufgrund von Grenzschichteffekten und Wärmeverlusten entlang des Stoßrohres niedriger, als sie durch die eindimensionale Rankine-Hugoniot-Bedingung [98] berechnet werden.

Unter der Annahme, dass das Testgas tatsächlich die Temperatur erfahren hat, welche analytisch mittels der eindimensionalen Rankine-Hugoniot-Bedingung [98] berechnet wurde, können aus den gemessenen Restkonzentrationen von TFE Reaktionskonstanten für dessen unimolekularen Zerfall abgeleitet werden. Integriert man dazu das Zeitgesetz (Gleichung 2.26) über die Reaktionszeit t_{dwell} (dwell time) unter Vernachlässigung der Rückreaktion und führt eine über die Reaktionszeit gemittelte konstante Temperatur $T_{5,\mathrm{gemittelt}}$ ein (Gleichung 3.1), kann die Geschwindigkeitskonstante mithilfe der gemessenen Restkonzentration nach Gleichung 3.2 bestimmt werden (siehe Tabelle 3.3).

$$T_{5,gemittelt} = \frac{1}{t_{dwell}} \int^{t_{dwell}} T_5(t)dt \tag{3.1}$$

$$k = -\frac{ln\left([TFE]_{dwell}/[TFE]_0\right)}{t_{dwell}} \tag{3.2}$$

Tabelle 3.3. Experimentell ermittelte Reaktionsparameter für den Zerfall von TFE

SN	$T_5(t = 0)$ (K)	$T_{5,\text{gemittelt}}$ (K)	$1000/T_{5,\text{gemittelt}}$ (K^{-1})	t_{dwell} (ms)	$[\text{TFE}]_{\text{dwell}}/[\text{TFE}]_0$	k (s^{-1})
610	1207	1193	0,84	2,8	0,86	55,3
602	1217	1206	0,83	2,8	0,84	62,1
608	1253	1248	0,8	2,9	0,65	149,4
601	1272	1270	0,79	2,9	0,56	198,6
607	1291	1291	0,77	2,9	0,49	245,5
606	1314	1320	0,76	2,9	0,35	364,4
604	1331	1334	0,75	3,0	0,22	501,8
612	1339	1351	0,74	3,0	0,15	623,6

SN = Schussnummer

Die Reaktionszeit t_{dwell} ist dabei als Zeitspanne definiert, zwischen dem Erreichen der reflektierten Stoßwelle am Endflansch, bis zu dem Zeitpunkt, bei dem im gemessenen Druckprofil ein Druckabfall auf 80% des Anfangsdrucks ($p_5(t = 0)$) beobachtet wird. Es wurden nur Schüsse berücksichtigt, in denen experimentell eine Konzentration im Produktgas zwischen 90% und 10% der Anfangskonzentration nachgewiesen wurde.

Aus den experimentell ermittelten k-Werten aus Tabelle 3.3 wurden die Arrhenius-Parameter durch lineare Interpolation der logarithmierten k-Werte in Abhängigkeit von $1/T$ abgeleitet. Der resultierende Arrhenius-Ausdruck ist in Gleichung 3.3 dargestellt.

$$k(T) = 5,47\,^{+4,76}_{-2,54} \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-(205,7 \pm 6,6)\,\text{kJ/mol}}{RT}\right) \text{s}^{-1} \tag{3.3}$$

Der in Gleichung 3.3 dargestellte Arrhenius-Ausdruck ist in Abbildung 3.4 als durchgezogene schwarze Kurve dargestellt. Die zugrunde liegenden experimentellen k-Werte dieser Arbeit aus Tabelle 3.3 sind als schwarze Quadrate dargestellt. Wie in einem Arrhenius-Diagramm üblich, wurden die Daten logarithmisch gegen den reziproken Wert der Temperatur aufgetragen, wobei für die Temperatur die gemittelte Temperatur $T_{5,\text{gemittelt}}$ verwendet wurde.

Im Vergleich zu den in Tabelle 3.2 aufgeführten Reaktionsparametern von Tsang und Lifshitz [149], Giri und Tranter [152] sowie Matsugi *et al.* [153] und Matsugi [156] weist der hier bestimmte präexponentielle Faktor A einen um mehrere Zehnerpotenzen niedrigeren Wert auf, was zunächst auf eine geringere Reaktivität hindeutet. Gleichzeitig ist jedoch die Aktivierungsenergie E_{A} um ein Drittel reduziert, wodurch die Reaktivität steigt. Wie in den Experimenten beobachtet wurde, führt diese Abnahme der Aktivierungsenergie insgesamt zu einer höheren Reaktivität im Vergleich zu den in Tabelle 3.2 dargestellten Mechanismen.

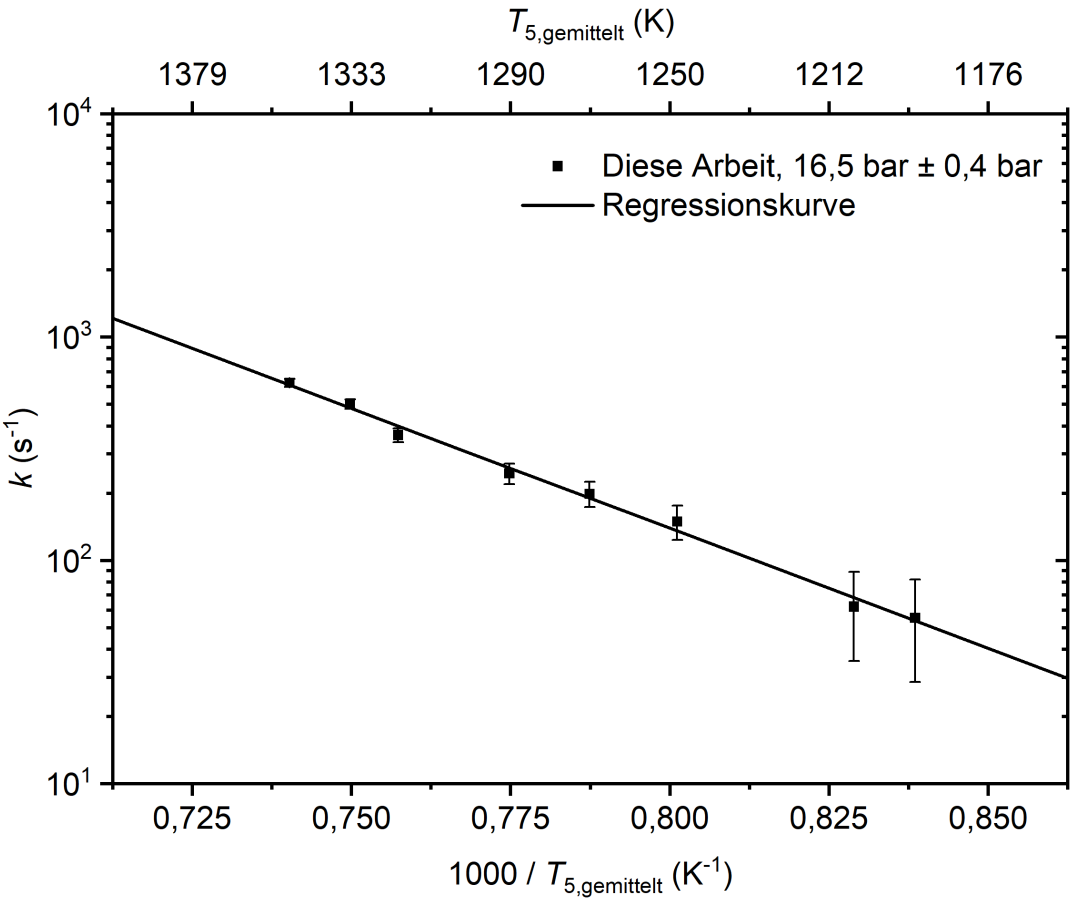


Abbildung 3.4. Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von TFE mit einer aus den Daten abgeleiteten Arrhenius-Fit-Kurve

In Abbildung 3.5 sind erneut die berechneten Geschwindigkeitskonstanten dieser Arbeit aus Tabelle 3.3 als schwarze Quadrate dargestellt (grau hervorgehobener Bereich), wie bereits in Abbildung 3.4. Zusätzlich werden hier jedoch weitere experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstanten aus der Literatur gezeigt [149, 151–155, 173]. Ergänzend dazu sind die Reaktionskonstanten der Modelle von Tsang und Lifshitz [149], Giri und Tranter [152] und Matsugi *et al.* [153] dargestellt. Zudem ist ein Wert für k_∞ von Kiefer *et al.* [151] aufgeführt, der über TST/G3-Berechnungen (Transition State Theory/Gaussian-3 Theory) ermittelt wurde und im Bereich der Geschwindigkeitskonstante von Tsang und Lifshitz [149] liegt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente fanden mit 16,5 bar (± 0,4 bar) bei dem bisher höchsten untersuchten Druck statt. Zwar dokumentierten Tranter *et al.* [141] und Han *et al.* [118] deutlich höhere Drücke bei der Untersuchung von TFE, leiteten daraus jedoch keine Geschwindigkeitskonstanten ab.

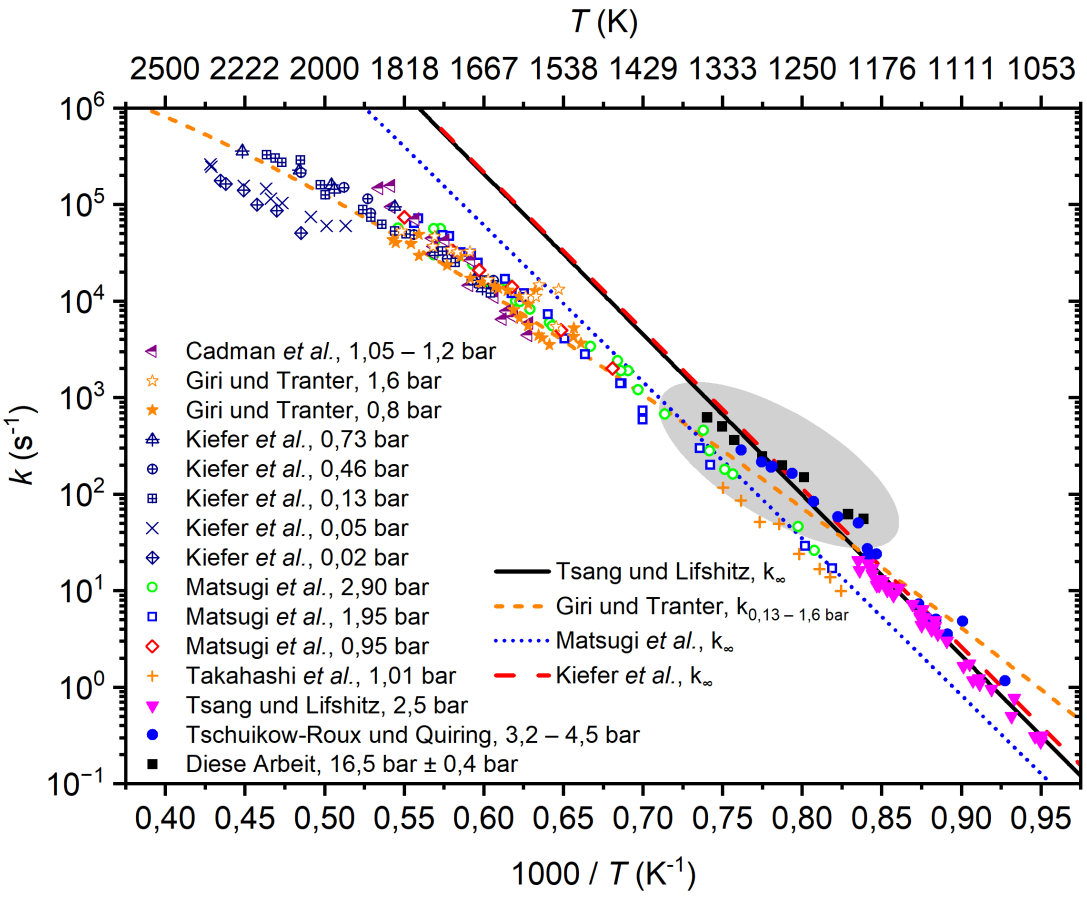


Abbildung 3.5. Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von TFE aus den experimentell ermittelten Produktgaskonzentrationen im Vergleich zu Literaturwerten [149, 151–155, 173]

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit weisen die experimentellen Daten von Tschuikow-Roux und Quiring [155] in der Literatur den nächsthöchsten Druck auf (3,2 bis 4,5 bar), bei dem Geschwindigkeitskonstanten für TFE abgeleitet wurden. Die Daten von Tschuikow-Roux und Quiring [155] stimmen gut mit den Messungen dieser Arbeit sowie denen von Tsang und Lifshitz überein, welche bei 2,5 bar durchgeführt wurden. Das Modell von Tsang und Lifshitz [149] sowie das von Kiefer *et al.* [151] passen in guter Näherung zu allen drei Datensätzen, jedoch zeigen die Messungen dieser Arbeit allein betrachtet im Vergleich zu den Modellen eine etwas geringere Steigung.

Die übrigen Datensätze weisen niedrigere Geschwindigkeitskonstanten auf, wurden jedoch, mit Ausnahme der Messserie bei 2,9 bar von Matsugi *et al.* [153], bei niedrigeren Drücken gemessen. Obwohl Matsugi *et al.* [153] kaum einen Einfluss des Drucks auf die Reaktionskonstante feststellten, deutet dies angesichts der Ergebnisse dieser Arbeit auf einen bislang unterschätzten Druckeinfluss beim Zerfall von TFE hin.

3.6 Vergleich mit dem pyrolytischen Zerfall von DME

Um eine objektivere Entscheidung über den Bedarf und das Ausmaß einer Temperaturkorrektur zu ermöglichen, wurde eine χ^2-Verteilung mit

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{\left(\sigma_{Experiment,i} - \sigma_{Modellierung,i}\right)^2}{Fehler^2\left(\sigma_{Experiment,i}\right)} \tag{3.4}$$

berechnet (siehe Abbildung A.20). Dadurch konnte die Temperaturverschiebungen mit der besten Übereinstimmung zwischen experimentellen und modellierten Daten ermittelt werden. Ausgehend von den Ergebnissen der χ^2-Verteilung wird die folgende Strategie verfolgt: (i) die experimentellen Ergebnisse der Pyrolyse von Dimethylether aus Kapitel 4.4.1 werden herangezogen und basierend auf den Ergebnissen der chemischen Thermometer gegenüber zwei Temperaturen aufgetragen (TFE/DFE: $T_{5,\mathrm{real}} = T_{5,\mathrm{ideal}} + 45$ K und N_2O: keine Temperaturkorrektur); (ii) danach werden die Ergebnisse mit den chemisch-kinetischen Reaktionsmechanismen aus Kapitel 4.3 verglichen. Alle Mechanismen sind gegen zahlreiche experimentelle Vergleichsdaten validiert worden.

Abbildung 3.6 zeigt das beschriebene Verfahren mit experimentellen Ergebnissen und den Modellvorhersagen der Pyrolyse von DME. Die Ergebnisse sind als $[\mathrm{DME}]_{\mathrm{dwell}}$ normiert auf die Anfangskonzentration $[\mathrm{DME}]_0$ gegenüber der Temperatur hinter der

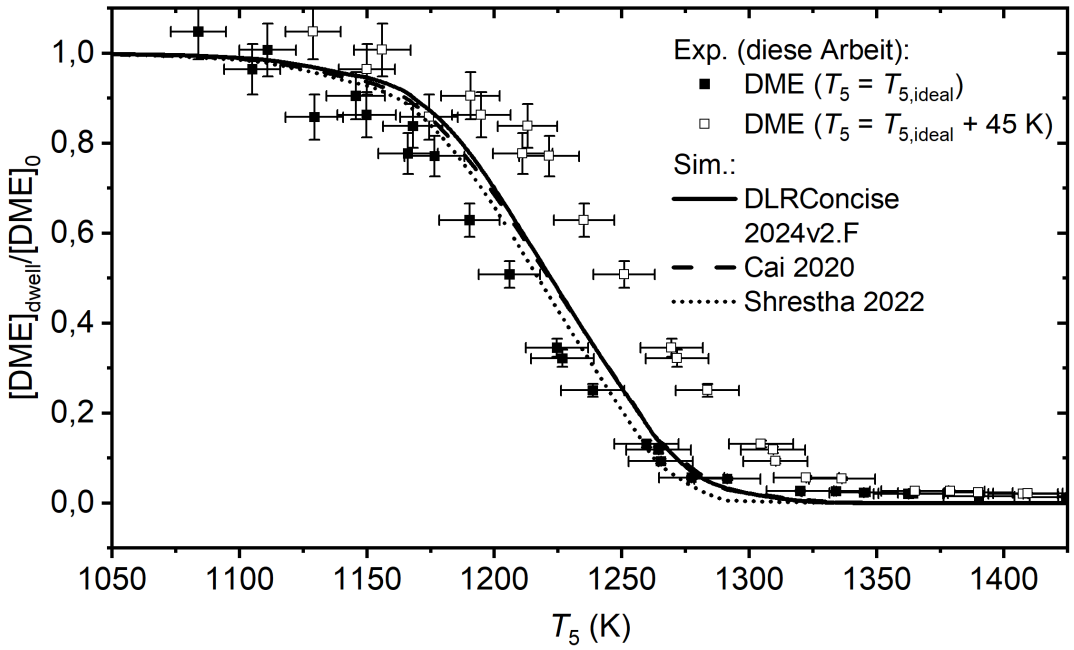


Abbildung 3.6. Pyrolytischer Abbau von 500 ppm DME verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar, mit und ohne Temperaturverschiebung

reflektierten Stoßwelle T_5 aufgetragen. Experimentelle Ergebnisse ohne Temperaturverschiebung werden als volle Quadrate dargestellt, während jene mit einer Temperaturverschiebung von +45 K als offene Quadrate dargestellt werden. Der kinetischen Diskussion soll an dieser Stelle nicht vorgegriffen werden; dennoch zeigt Abbildung 3.6 deutlich, dass alle drei Mechanismen einen klaren Trend hin zu den experimentellen Daten ohne Temperaturkorrektur zeigen.

3.7 Fazit

Aus dem Vergleich der experimentellen Ergebnisse des Zerfalls von N_2O mit den Reaktionsmechanismen von Glarborg *et al.* [161] und Konnov [165] ist keine Temperaturkorrektur erforderlich. Der Vergleich zwischen den experimentellen und modellierten Ergebnissen für TFE ergab widersprüchliche Schlussfolgerungen. Alle drei verwendeten Mechanismen verlangten nach unterschiedlichen Temperaturkorrekturen. Es liegen jedoch experimentelle Daten von Tschuikow-Roux und Quiring [155] vor, welche im gleichen Temperaturbereich wie die Ergebnisse dieser Arbeit liegen und diese bestätigen. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit, welche bei einem Druck von ungefähr 16 bar durchgeführt wurden, sind die Daten von Tschuikow-Roux und Quiring [155] jene mit dem höchsten untersuchten Druck (3,2 bis 4,5 bar), welche in der Literatur zu finden sind. Dies könnte darauf hindeuten, dass der Einfluss des Drucks auf die Reaktionsparameter des Zerfalls von TFE bisher möglicherweise unterschätzt wurde.

Auch der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen der Pyrolyse von Dimethylether (DME) zeigt, dass die modellierten Ergebnisse eine größere Übereinstimmung mit jenen experimentellen Daten aufweisen, welche keine Temperaturkorrektur erfahren haben. Diese Beobachtung unterstützt die Schlussfolgerungen aus der Analyse von N_2O als chemisches Thermometer und bestätigt die Validität der herangezogenen Methodik.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde entschieden keine Temperaturkorrektur einzuführen und für alle nachfolgenden experimentellen Ergebnisse die analytisch berechnete Temperatur aus der eindimensionalen Rankine-Hugoniot-Bedingung [98] als die Temperatur anzunehmen, welche das Testgas tatsächlich hinter der reflektierten Stoßwelle erfährt.

Hierfür spricht ebenfalls die in dieser Arbeit angewandte Probenahmetechnik (vgl. Kapitel 2.3.2), welche die Gasprobe axial, direkt aus dem Reaktionsvolumen vor dem Endflansch entnimmt, wodurch die Probenahmedauer präzise begrenzt ist. Im Gegensatz zu klassischen Single-Pulse Stoßrohruntersuchungen sind damit sowohl das Reaktionsvolumen, als auch die Reaktionszeit, die dieses Volumen erfahren hat, sehr gut definiert.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einleitung

Ausgewählte experimentelle Arbeiten zu OME_n aus der Literatur wurden bereits in Kapitel 1.5 präsentiert und diskutiert. In diesem Kapitel liegt der Fokus nun auf den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten zur Pyrolyse und Oxidation von DME, OME_1, OME_2 und OME_4. Das Kapitel ist folgendermaßen strukturiert: zunächst werden die Bindungsenergien für DME und $OME_{1\text{-}4}$ anhand von Literaturdaten diskutiert. Im Anschluss daran folgt eine kurze Vorstellung der Reaktionsmodelle, welche in dieser Arbeit verwendet wurden. Daraufhin werden die experimentellen Ergebnisse in Verbindung mit den Modellvergleichen für DME, OME_1, OME_2 und OME_4 separat präsentiert und diskutiert. Abschließend folgt eine Gesamtbetrachtung der experimentellen Ergebnisse von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 im Vergleich zu den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus „DLRConcise2024v2.F“ [89]. Für eine Gesamtbetrachtung mit den Reaktionsmechanismen von Cai *et al.* [68], Shrestha *et al.* [71] und Niu *et al.* [174] sei auf Anhang A.1.1 bis A.1.3 verwiesen.

Tabelle 4.1 zeigt die experimentellen Bedingungen der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen hinsichtlich der Mischungsbedingungen sowie des Temperatur- und Druckbereichs. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde der Kraftstoffanteil für DME und alle OMEs möglichst konstant auf 500 ppm gehalten, sowohl für die Pyrolyse, als auch unter allen oxidativen Bedingungen (kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5)). Zu beachten ist, dass in den Proben von OME_2 und OME_4 durch gaschromatographische Analysen aus dem Mischkessel geringe Mengen an Zersetzungsprodukten nachgewiesen wurden. Die Stoffmengenanteile der Zersetzungsprodukte sind in Tabelle 4.1 aufgeführt und wurden in den Modellierungen als Teil der Anfangskonzentrationen berücksichtigt.

Es konnten insgesamt 15 Spezies quantifiziert werden, im genaueren: OME_4, OME_3, OME_2, OME_1, DME, Methan, Ethan, Ethen, Ethin, Formaldehyd, Methanol, Methylformiat, molekularer Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Die Konzentrations-

verläufe für Wasser und molekularen Sauerstoff konnten aus messtechnischen Gründen nicht quantifiziert werden. Weiterhin konnten bei dem Zerfall von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 Spuren von Acetaldehyd nachgewiesen werden sowie Ethanol bei dem Zerfall von OME_1, OME_2 und OME_4. Eine genaue Quantifizierung war jedoch nicht möglich, da aufgrund der geringen Mengen keine Kalibrierung vorgenommen wurde. Zudem wurden nach dem Zerfall von OME_4 drei Peaks im Chromatogramm detektiert (siehe Anhang A.7), deren chemische Zusammensetzung aufgrund der starken Fragmentierung nicht eindeutig geklärt werden konnte.

Tabelle 4.1. Überblick der Mischungen und Versuchsbedingungen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit DME, OME_1, OME_2 und OME_4

	Mischung (verdünnt in Argon mit 4950[a] ppm Xe)		Experimentelle Bedingungen	
	Kraftstoff (ppm)	Sauerstoff[b] (ppm)	p_5 (bar)	T_5 (K)
DME				
Pyrolyse	500	–	16,5 ± 0,5	1083 – 1539
φ = 0,5	500	3020 ± 29	16,0 ± 0,3	1082 – 1375
φ = 1,0	500	1506 ± 5	16,1 ± 0,3	1085 – 1400
φ = 2,0	500	750 ± 1	16,0 ± 0,2	1087 – 1391
OME_1				
Pyrolyse	500	–	16,1 ± 0,4	1042 – 1420
φ = 0,5	500	4047 ± 40	16,0 ± 0,5	1029 – 1388
φ = 1,0	500	2000	16,1 ± 0,3	1018 – 1400
φ = 2,0	500	1072 ± 22	16,1 ± 0,3	1018 – 1387
OME_2				
(96,0% OME_2, 2,1% OME_1, 1,2% FA[c], 0,6% MeOH[d], 0,1% MeFo[e])				
Pyrolyse	489	–	16,1 ± 0,3	987 – 1439
φ = 0,5	489	5040 ± 18	16,1 ± 0,2	988 – 1372
φ = 1,0	489	2523 ± 41	16,0 ± 0,4	979 – 1382
φ = 2,0	489	1303 ± 11	16,1 ± 0,3	986 – 1383
OME_4				
(89,2% OME_4, 1,5% OME_3, 0,8% OME_2, 1,9% OME_1, 5,4% FA[c], 1,2% MeOH[d], 0,1% MeFo[e])				
Pyrolyse	479	–	16,1 ± 0,6	885 – 1407
φ = 0,5	479	6987 ± 27	16,1 ± 0,5	927 – 1376
φ = 1,0	479	3486 ± 10	16,1 ± 0,4	924 – 1373
φ = 2,0	479	1811 ± 98	16,2 ± 0,4	929 – 1378

[a] 5000 ppm Xe für Mischungen mit OME_4; [b] Die Konzentrationsbreite für Sauerstoff ergibt sich aus den unterschiedlichen angesetzten Mischungen; [c] Formaldehyd; [d] Methanol; [e] Methylformiat

4.2 Vergleich der Bindungsenergien

Die verschiedenen Bindungsenergien (BDE, Bond-Dissociation Energy) von DME und $OME_{1–4}$ sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Sie wurden der Literatur für DME von Rodriguez *et al.* [175], Zhu *et al.* [176] und De Ras *et al.* [75] sowie für $OME_{1–3}$ von Sun *et al.* [60], Zhu *et al.* [176] und De Ras *et al.* [75] entnommen. Darüber hinaus sind in den Studien von Zhu *et al.* [176] und De Ras *et al.* [75] die bisher einzigen in der Literatur verfügbaren Bindungsenergien für OME_4 und dokumentiert. Sie sind in Abbildung 4.1

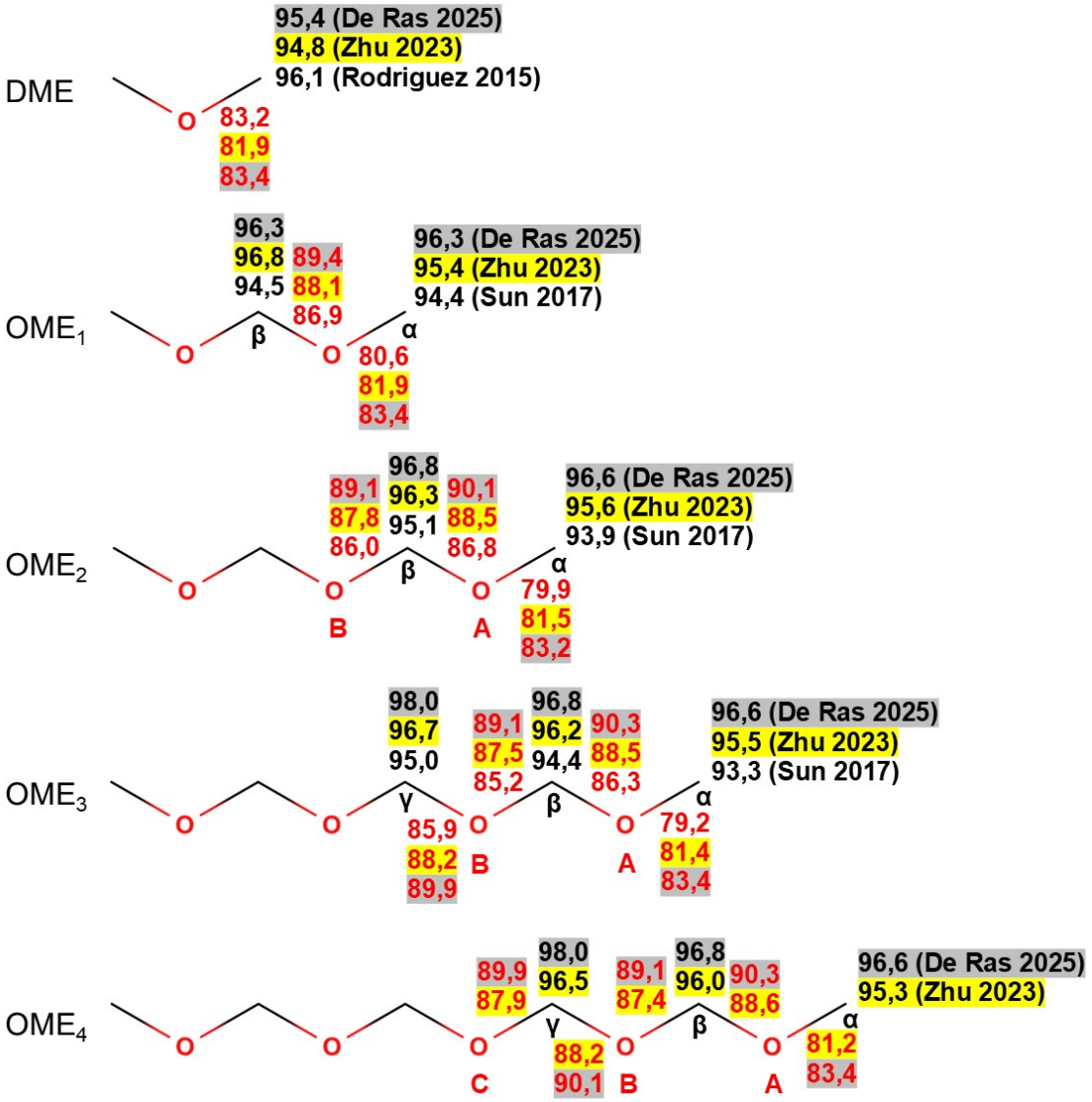


Abbildung 4.1. Bindungsenergien von DME und $OME_{1–4}$ bei 0 K in kcal/mol (schwarz: C-H-Bindungsenergien, rot: C-O-Bindungsenergien) in Anlehnung an [78]. Daten aus [60, 75, 175, 176]

über bzw. unter den Werten von Rodriguez *et al.* [175] und Sun *et al.* [60] dargestellt und gelb bzw. grau hervorgehoben.

Generell existieren für DME zwei, für OME_1 und höhere lineare OMEs vier verschiedene Bindungstypen: am primären (*p*) C-Atom (CH_3O-R) *p*-C-H-Bindungen und eine *p*-C-O-Bindung, sowie am sekundären (*s*) C-Atom (R-OCH_2O-R) jeweils zwei *s*-C-H- und *s*-C-O-Bindungen. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei gesättigten Kohlenwasserstoffen sind die Bindungsenergien der C-H-Bindungen am primären C-Atom der OMEs niedriger im Vergleich zu den C-H-Bindungen am sekundären C-Atom [60, 177]. Für OMEs ist dieses Phänomen auch für die C-O-Bindungen zu beobachten: die *p*-C-O-Bindungen am primären C-Atom haben einen niedrigeren Wert als die *s*-C-O-Bindungen am sekundären C-Atom. Diese Beobachtung lässt sich auf Elektronenverschiebungen aufgrund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber des Kohlenstoffs zurückführen. Bei OMEs mit mehreren sekundären C-Atomen (OME_n mit $n \geq 2$) betragen die Bindungsenergien der innen liegenden *s*-C-O-Bindungen jedoch einen leicht niedrigeren Wert als die äußersten *s*-C-O-Bindungen (vgl. Position B-β und B-γ gegenüber A-β für OME_2 und OME_3 in Abbildung 4.1).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei OMEs die höchsten Bindungsenergien am ersten sekundären C-Atom zu finden sind und die niedrigsten Bindungsenergien am primären C-Atom. Daraus folgt, dass Kettenstartreaktionen durch einen Bindungsbruch am primären C-Atom wahrscheinlicher sind, als am sekundären C-Atom [178].

Eine weitere Beobachtung ist, dass die Bindungsenergien unterschiedlicher OMEs, jedoch an den gleichen Positionen, mit steigender Kettenlänge abnehmen (für Werte von Zhu *et al.* [176] und De Ras *et al.* [75] nur bedingt der Fall). Beispielsweise beträgt die Bindungsenergie der *p*-C-O-Bindungen von DME nach Rodriguez *et al.* [175] 96,1 kcal/mol, sinkt jedoch auf 94,4 kcal/mol für OME_1 und 93,9 kcal/mol für OME_2 (Werte von Sun *et al.* [60]). Somit kann ein Zerfall höherer OMEs bereits bei niedrigeren Temperaturen erwartet werden. Abbildung 4.2 zeigt diese Eigenschaft anhand der in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Produktgasanalyse der Pyrolyse von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 (vgl. Tabelle 4.1). Die Produktgaskonzentrationen der verschiedenen Kraftstoffe wurden dabei wie bei der Untersuchung der chemischen Thermometer in Kapitel 3.4 und 3.5 gegenüber der Anfangskonzentration normiert aufgetragen. Ohne der Diskussion der Reaktionskinetik der Zerfallsprozesse der verschiedenen Moleküle vorzugreifen, lässt sich eindeutig ein früherer Zerfall der verschiedenen Moleküle mit zunehmender Kettenlänge beobachten, was letztendlich auf eine steigende Reaktivität durch sinkende Bindungsenergien hinweist.

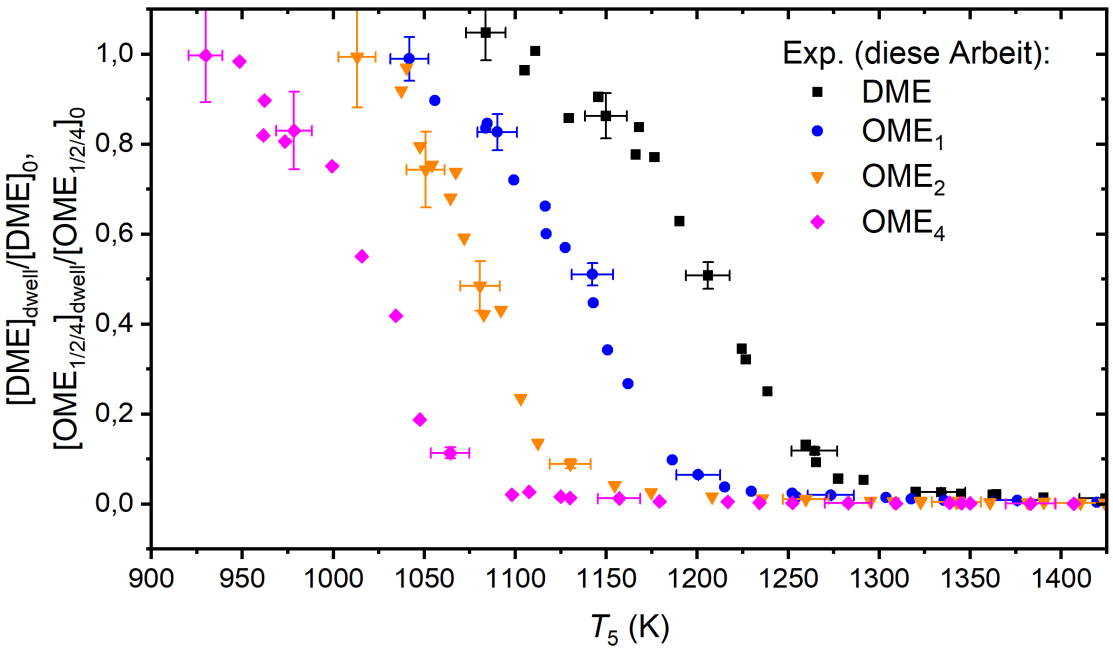


Abbildung 4.2. Vergleich des separat untersuchten pyrolytischen Zerfalls von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar

4.3 Verwendete Reaktionsmechanismen

Für die Diskussion der experimentellen Ergebnisse von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 wurden die chemisch-kinetischen Reaktionsmechanismen in Tabelle 4.2 herangezogen, welche im Folgenden kurz erläutert werden sollen.

Der Reaktionsmechanismus „DLRConcise2024v2.F“ [89] ist die neueste Version des am DLR entwickelten Reaktionsmechanismus „DLRConcise“ und basiert auf dem zuvor veröffentlichten Reaktionsmechanismus „DLRConcise2021v1.JF“ [179], welcher schwerpunktmäßig zur Modellierung der Verbrennungskinetik von Flugkraftstoffen entwickelt wurde. Die neue Version des Mechanismus wurde aktualisiert und erweitert, beispiels-

Tabelle 4.2. Überblick der verwendeten chemisch-kinetischen Reaktionsmechanismen

Reaktionsmechanismus	Spezies	Reaktionen	Verwendet für
DLRConcise2024v2.F [89]	290	1225	DME, OME_1, OME_2, OME_4
Cai *et al.* [68]	322	1611	DME, OME_1, OME_2, OME_4
Shrestha *et al.* [71]	259	1678	DME, OME_1, OME_2
Niu *et al.* [174]	92	389	OME_4

weise durch (i) die Reaktionskinetik bei niedrigen Temperaturen ($T \leq 900$ K [139]) für $OME_{0–5}$, *n*-Heptan und *iso*-Oktan sowie durch (ii) die Stickstoffchemie des Mechanismus von Glarborg *et al.* [161], welche durch zusätzlich hinzugefügte Reaktionen für die OME_n-NO_x-Interaktion, die Berechnung der Stickoxidbildung von OMEs ermöglicht.

Als Kernmechanismus verwendet der Reaktionsmechanismus „DLRConcise2024v2.F“ [89] die H_2-O_2-Verbrennungskinetik von Burke *et al.* [180], mit zusätzlich sorgfältig ausgewählten Reaktionskoeffizienten für die Oxidation von C_1-C_5-Kohlenwasserstoffen. Die Verbrennungskinetik weiterer Stoffklassen sind dem Kernmechanismus durch Sub-Mechanismen ergänzt, was durch das Schaubild in Abbildung 4.3 schematisch veranschaulicht wird. Der OME-Sub-Mechanismus beinhaltet die Verbrennungskinetik von $OME_{0–5}$ und wurde mit einer Vielzahl von eigenen und aus der Literatur stammenden Experimenten validiert.

Der Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* [68] verwendet den Mechanismus von Oehlschlaeger *et al.* [181] als Basismechanismus, welcher die Verbrennungschemie von C_0-C_4-Kohlenwasserstoffen beinhaltet. Diesem wurden zunächst die Reaktionskoeffizi-

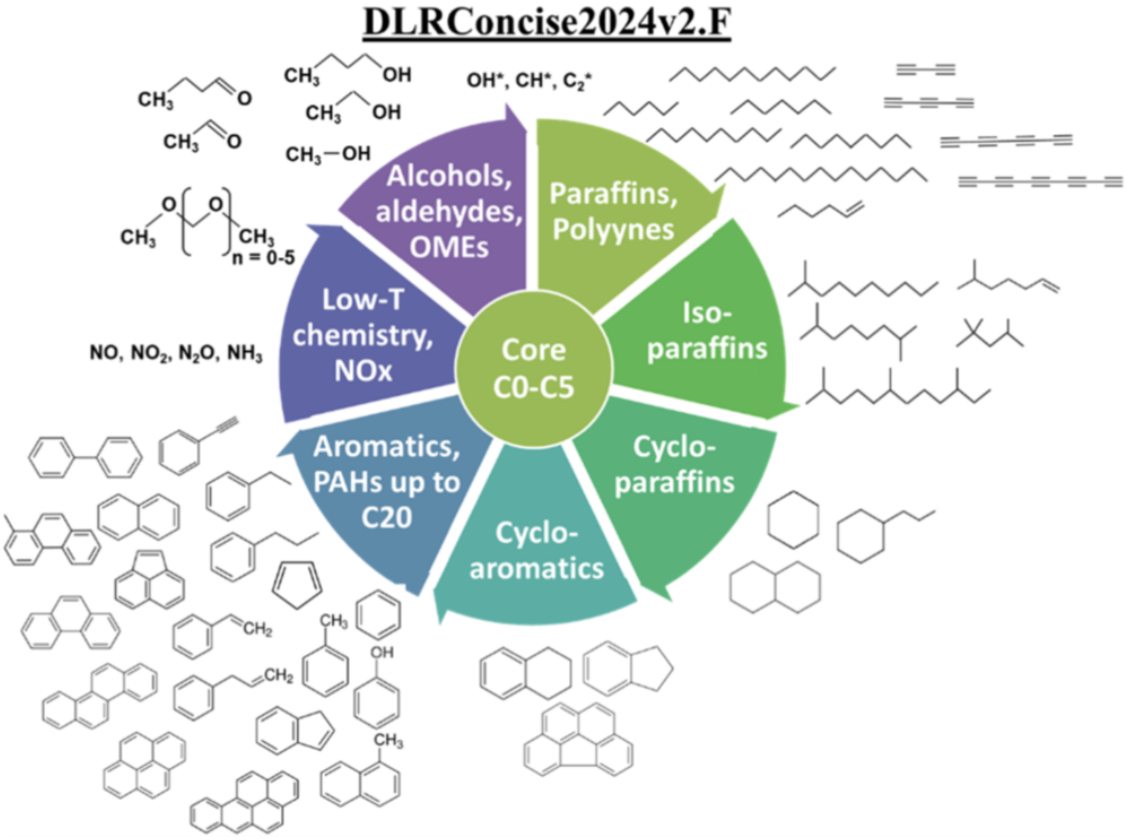


Abbildung 4.3. Schematische Darstellung des chemisch-kinetischen Reaktionsmechanismus „DLRConcise2024v2.F“ [89]

enten von Dimethylether und OME_1 aus dem Mechanismus von Jacobs *et al.* [67] hinzugefügt. Mithilfe des automatischen Mechanismusgenerators „CLARA“ (Class-based Automatic Reaction Alternator) wurde dann ein detaillierter Reaktionsmechanismus für $OME_{2–4}$ erstellt. Der Mechanismus wurde unter Verwendung von Zündverzugszeitdaten aus Stoßrohrmessungen validiert und optimiert.

Der Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* [71] beinhaltet Reaktionskoeffizienten für DME und $OME_{1–3}$, welche mit Messergebnissen aus laminaren Flammengeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten validiert wurden. Er ist hierarchisch aufgebaut und basiert auf einer früheren Version von Shrestha *et al.* [69], welche entwickelt wurde, um die Interaktion von DME und OME_1 mit der NO_x-Chemie modellieren zu können. Als Kernmechanismus werden Mechanismen aus vorangegangenen Arbeiten von Shrestha *et al.* [182, 183] verwendet, welche zur Modellierung der C_0-Chemie [182] und der C_1-C_2-Kohlenwasserstoffkinetik [183] entwickelt wurden, und im wesentlichen den Empfehlungen von Baulch *et al.* [162] folgen.

Der Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* [174] wurde als reduzierter Mechanismus zur Modellierung von $OME_{1–6}$ entwickelt. Er besteht aus der Kombination von jeweils zwei reduzierten Mechanismen für $OME_{1–2}$ und $OME_{3–6}$. Der $OME_{1–2}$-Mechanismus basiert auf dem Mechanismus von Cai *et al.* [68] und wurde durch verschiedene Verfahren reduziert. Auf der Grundlage des reduzierten $OME_{1–2}$-Mechanismus wurden dann durch Extrapolationsverfahren die Reaktionsparameter des $OME_{3–6}$-Mechanismus abgeschätzt.

Der vollständige reduzierte Reaktionsmechanismus für $OME_{1–6}$ wurde schließlich gegenüber einer Vielzahl von experimentellen Daten aus der Literatur validiert, darunter Zündverzugszeiten, laminare Flammengeschwindigkeiten, Spezieskonzentrationsprofilen sowie Zylinderdruckverläufe, Wärmefreisetzungsraten und Emissionen aus Motorversuchen.

4.4 Dimethylether (DME)

DME wurde sowohl pyrolytisch als auch in Gegenwart von molekularem Sauerstoff unter oxidativen Bedingungen untersucht. Für die Untersuchungen zur Oxidation wurden drei Mischungsbedingungen betrachtet: kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5). Dabei wurde der Kraftstoffanteil der verschiedenen Mischungen möglichst konstant auf 500 ppm gehalten, weshalb sich die Verdünnung der reaktiven Mischung von DME und Sauerstoff aufgrund des steigenden Sauerstoffanteils von kraftstoffreich über stöchiometrisch zu kraftstoffarm verringert. Die genauen Mischungsbedingungen können Tabelle 4.3 entnommen werden.

Die experimentellen Ergebnisse von DME wurden mit den Modellvorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“ [89] sowie den Mechanismen von Cai *et al.* [68] und Shrestha *et al.* [71] verglichen.

Tabelle 4.3. Überblick der Mischungen und Versuchsbedingungen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit DME

	Mischung (verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xe)		Experimentelle Bedingungen	
	DME (ppm)	Sauerstoff[a)] (ppm)	p_5 (bar)	T_5 (K)
Pyrolyse	500	–	16,5 ± 0,5	1083 – 1539
φ = 0,5	500	3020 ± 29	16,0 ± 0,3	1082 – 1375
φ = 1,0	500	1506 ± 5	16,1 ± 0,3	1085 – 1400
φ = 2,0	500	750 ± 1	16,0 ± 0,2	1087 – 1391

[a)]Die Konzentrationsbreite für Sauerstoff resultiert aus den unterschiedlichen Mischungen.

4.4.1 Pyrolyse von DME

4.4.1.1 Abbau von DME

Die dominierende Anfangsreaktion, die zu einem Zerfall von DME führt, ist die unimolekulare Zerfallsreaktion nach Reaktion 4.1, welche, durch einen Bindungsbruch der C-O-Bindung, zur Bildung eines Methoxy-Radikals (CH_3O) und eines Methyl-Radikals (CH_3) führt. Ein Bindungsbruch der C-H-Bindung nach Reaktion 4.2 ist aufgrund der höheren Bindungsenergie (vgl. Abbildung 4.1) weniger wahrscheinlich.

Nash und Francisco [184] und Sivaramakrishnan *et al.* [185] diskutierten in ihren Arbeiten drei weitere unimolekulare Zerfallsreaktionen (Reaktionen 4.3 bis 4.5). Nach Nash und Francisco [184] liegen die Aktivierungsenergien der Eliminierungsreaktionen

von Methan nach Reaktion 4.3 (89,5 kcal/mol) und jene von Wasserstoff nach Reaktion 4.4 (84,0 kcal/mol) um wenige kcal/mol über der von Reaktion 4.1 (83,2 kcal/mol [175], 81,9 kcal/mol [176] und 83,4 kcal/mol [75]), weshalb sie als konkurrierende Reaktionspfade vorgeschlagen werden. Reaktion 4.5 hat mit einer Aktivierungsenergie von 95,5 kcal/mol [184] den geringsten Einfluss zur Abnahme von DME.

In den meisten Reaktionsmechanismen, inklusive der in dieser Arbeit verwendeten, ist lediglich Reaktion 4.1 zu finden.

$$CH_3OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3O + CH_3\ (+\ M) \tag{4.1}$$

$$CH_3OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OCH_2 + H\ (+\ M) \tag{4.2}$$

$$CH_3OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_2O + CH_4\ (+\ M) \tag{4.3}$$

$$CH_3OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OCH + H_2\ (+\ M) \tag{4.4}$$

$$CH_3OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OH + CH_2\ (+\ M) \tag{4.5}$$

Mit fortschreitender Reaktionszeit entsteht ein Radikal-Pool, welcher DME zusätzlich über Wasserstoffabstraktionsreaktionen abbaut. Dazu stabilisiert sich das aus Reaktion 4.1 entstehende Methoxy-Radikal zunächst unter Wasserstoffabspaltung nach Reaktion 4.6 zu Formaldehyd (CH_2O). Das Wasserstoffatom reagiert dann mit DME nach Reaktion 4.8 zu molekularem Wasserstoff und einem Methoxymethyl-Radikal (CH_3OCH_2) [186].

Das aus Reaktion 4.1 entstehende Methyl-Radikal reagiert gleichermaßen mit DME und bildet nach Reaktion 4.9 Methan und ebenfalls ein Methoxymethyl-Radikal. Das Methoxymethyl-Radikal zerfällt anschließend nach einer Eliminierungsreaktion nach Reaktion 4.7 zu Formaldehyd und einem Methylradikal.

$$CH_3O\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_2O + H\ (+\ M) \tag{4.6}$$

$$CH_3OCH_2 \rightleftharpoons CH_2O + CH_3 \tag{4.7}$$

$$CH_3OCH_3 + H \rightleftharpoons CH_3OCH_2 + H_2 \tag{4.8}$$

$$CH_3OCH_3 + CH_3 \rightleftharpoons CH_3OCH_2 + CH_4 \tag{4.9}$$

In Abbildung 4.4 ist der pyrolytische Zerfall von DME anhand der experimentell ermittelten Produktgaskonzentration im Vergleich zu den Berechnungen der chemisch-kinetischen Reaktionsmodelle „DLRConcise2024v2.F“ [89], Cai *et al.* [68] und Shrestha *et al.* [71] dargestellt.

Die Produktgaskonzentration wurde dabei normiert auf die Anfangskonzentration von DME gegenüber der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle aufgetragen. Die experimentellen Daten sind in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen der drei untersuchten

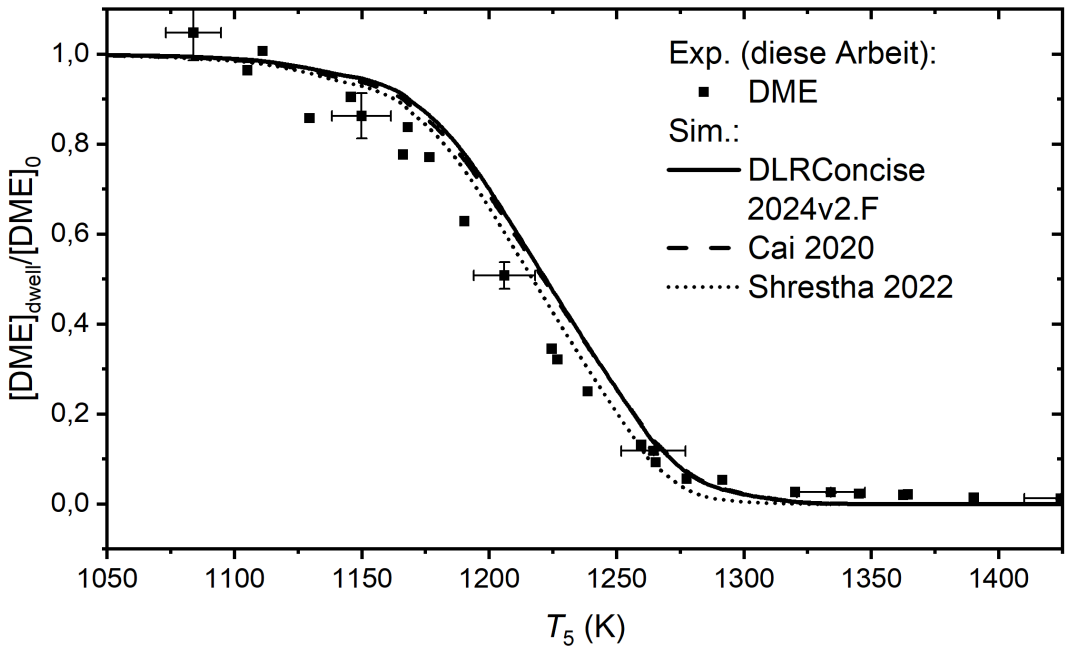


Abbildung 4.4. Pyrolytischer Abbau von 500 ppm DME verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

Mechanismen. Die Berechnungen von Shrestha *et al.* [71] sagen einen leicht schnelleren Zerfall voraus und liegen damit näher an den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit, was durch die Wahl der Reaktionskoeffizienten für die Wasserstoffabstraktionsreaktion von DME + H (Reaktion 4.8) verursacht wird. Shrestha *et al.* [71] verwenden für die Reaktion DME + H (Reaktion 4.8) Reaktionskoeffizienten von Sivaramakrishnan *et al.* [185], welche im Vergleich zu Burke *et al.* [187] etwas schneller sind. Letztere wurden in den „DLRConcise2024v2.F“ [89] und dem Mechanismus von Cai *et al.* [68] implementiert.

Abbildung 4.5 zeigt anhand einer Rate-of-Progress-Analyse (ROP) den Einfluss der verschiedenen Reaktionen, welche zur Abnahme von DME führen. Die Rechnungen wurden mit dem Druckprofil der Schussnummer 645 durchgeführt (T_5 = 1239 K), bei welcher bei allen drei Mechanismen ein Verbrauch von DME von mindestens 65% erreicht ist.

Demnach wird in den drei Mechanismen DME lediglich über die Reaktionen 4.1, 4.8 und 4.9 abgebaut, wobei DME + H, nach Erreichen einer ausreichend hohen Menge an H-Radikalen, einen dominierenden Anteil beim Abbau von DME einnimmt. Trotz identischer Reaktionskoeffizienten im „DLRConcise2024v2.F“ [89] und im Mechanismus von Cai *et al.* [68] für die Reaktionen 4.1, 4.8 und 4.9, unterscheiden sich ihre Durchsatzraten leicht, was sich auf unterschiedliche Reaktionskoeffizienten in den Folge- und Nebenreaktionen zurückzuführen lässt, in denen H- und CH_3-Radikale erzeugt und verbraucht werden.

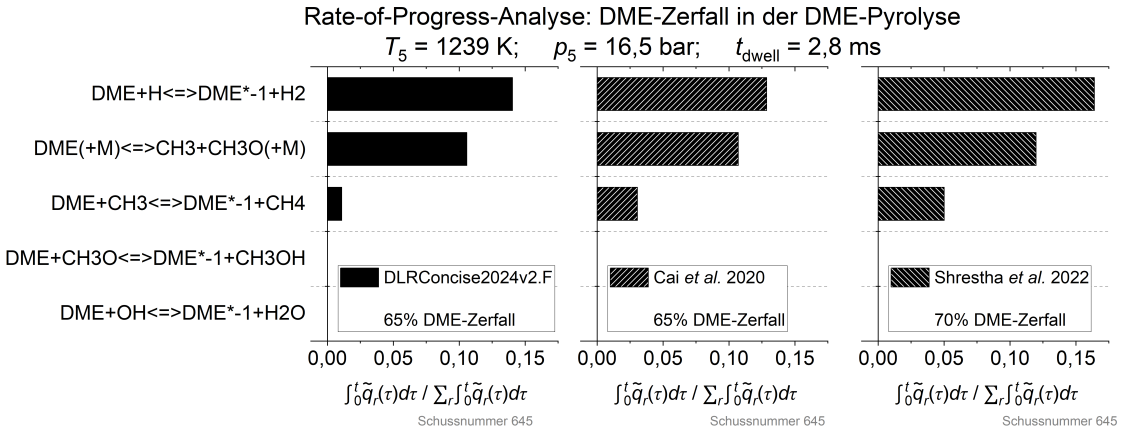


Abbildung 4.5. Rate-of-Progress-Analyse von DME in der DME-Pyrolyse bei 65% bzw. 70% DME-Zerfall

4.4.1.2 Zerfallsprodukte

Acht stabile Spezies wurden experimentell identifiziert und quantifiziert, darunter Methan, Ethan, Ethen, Ethin, Kohlenmonoxid, molekularer Wasserstoff und Formaldehyd. Darüber hinaus konnten geringe Mengen an CO_2 nachgewiesen werden, wobei jedoch nicht auszuschließen ist, dass diese auf Leckagen in der Anlage oder im Analysesystem zurückzuführen sind, da keiner der untersuchten Mechanismen die Bildung von CO_2 vorhersagt. Aus Gründen der Transparenz wurden sie dennoch in den Ergebnissen berücksichtigt.

Die gemessenen Konzentrationen der identifizierten Zerfallsprodukte sind in Abbildung 4.6 normiert auf die Anfangskonzentration von DME gegenüber der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle aufgetragen. Ihre dominierenden Bildungswege sind in Abbildung 4.7 qualitativ als Reaktionsflussdiagramm basierend auf dem „DLRConcise-2024v2.F“ [89] dargestellt.

Methan wird demnach zunächst durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen von Methyl-Radikalen gebildet, die ihrerseits aus dem unimolekularen Zerfall von DME hervorgehen (siehe Reaktion 4.1). Nach ROP-Analysen (siehe Abbildung 4.8) wirkt dabei zunächst Formaldehyd nach Reaktion 4.10 als primärer „Wasserstoffspender“.

$$CH_2O + CH_3 \rightleftharpoons HCO + CH_4 \tag{4.10}$$

Mit steigender Temperatur steigen die Beiträge durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen von CH_3-Radikalen mit DME, H_2 und C_2H_6 sowie über Rekombinationsreaktionen von CH_3-Radikalen mit H-Radikalen. Zwei Reaktionen konkurrieren mit der Methanbildung nach Reaktion 4.10: die Rekombinationsreaktion von zwei Methyl-Radikalen, welche zu Ethan führt (Reaktion 4.11), sowie die Dehydrierungsreaktion von Formaldehyd mit

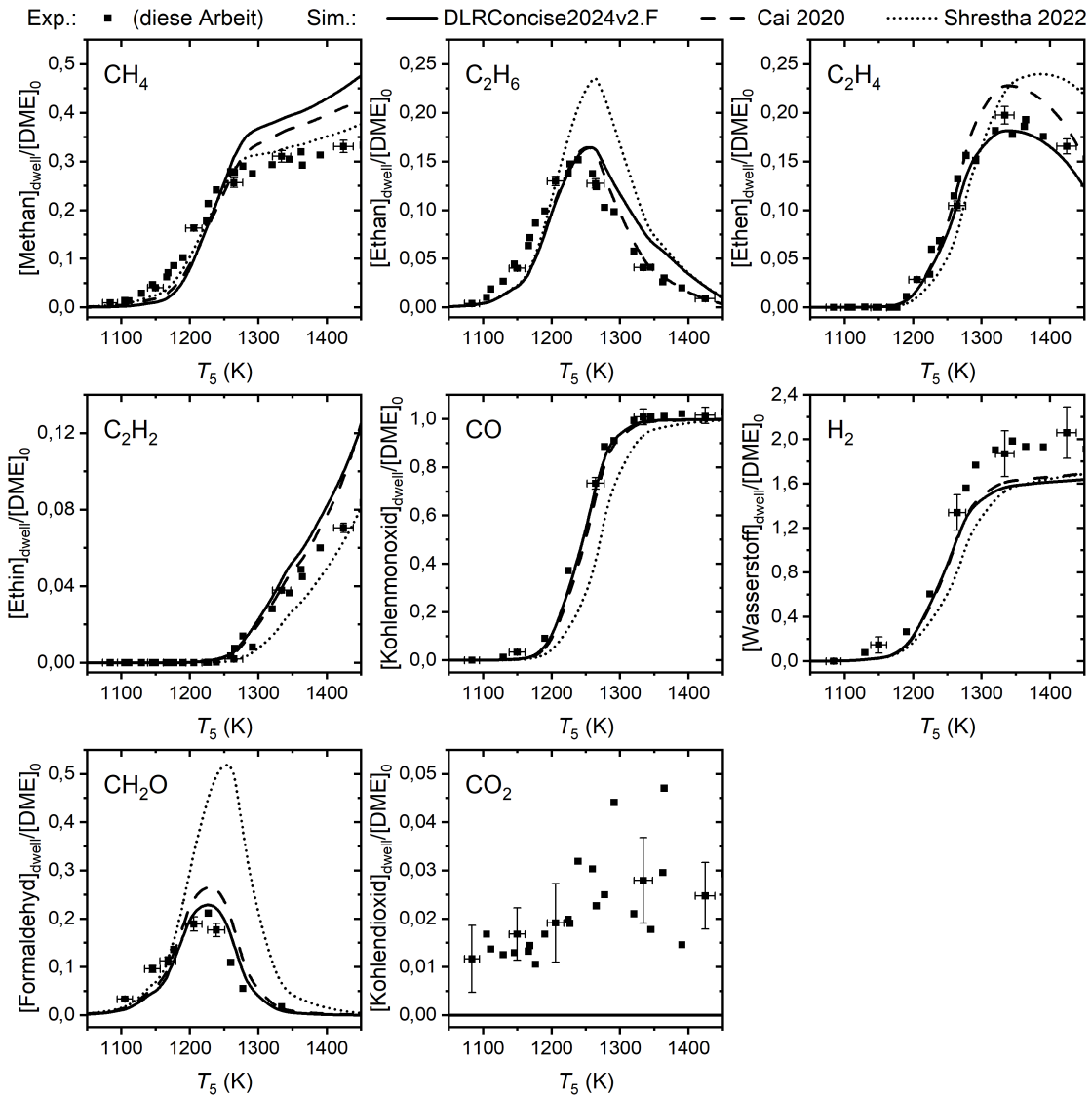


Abbildung 4.6. Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von 500 ppm DME verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

atomarem Wasserstoff (Reaktion 4.12), wodurch die Konzentration an Formaldehyd und H-Radikalen verringert wird.

$$2\,CH_3\,(+\,M) \rightleftharpoons C_2H_6(+\,M) \tag{4.11}$$

$$CH_2O + H \rightleftharpoons HCO + H_2 \tag{4.12}$$

Ab einer Temperatur von ungefähr 1260 K lässt sich ein Abflachen im Trend des experimentellen Methanprofils beobachten, welcher ebenfalls von den Simulationen wiedergegeben wird. Bei dieser Temperatur ist bereits 87% DME zerfallen, woraus folgt, dass die Zufuhr von Methyl-Radikalen über CH_3OCH_3 und CH_3OCH_2 dabei ist zu kolla-

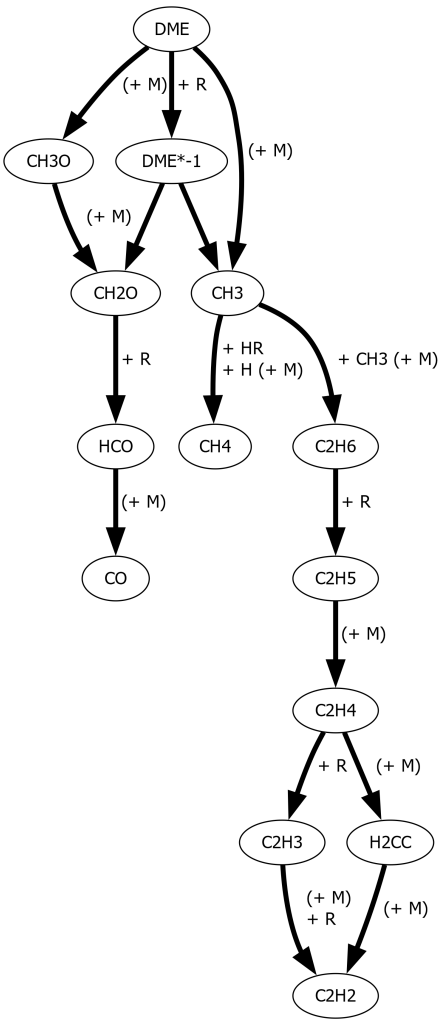


Abbildung 4.7. Reaktionsflussdiagramm der dominierenden Reaktionspfade beim pyrolytischen Zerfall von DME, basierend auf dem „DLRConcise2024v2.F“ [89]

bieren. Zusätzlich ist Formaldehyd als Hauptakteur für die Wasserstoffabstraktion durch CH_3-Radikale ab dieser Temperatur zu einem großen Teil zerfallen.

Dennoch ist ab Temperaturen über 1260 K ein kontinuierlicher Anstieg der Methankonzentration zu beobachten, jedoch mit einer geringeren Steigung. Einerseits liegt das an der restlichen CH_3-Zufuhr über den DME-Zerfall, andererseits durch eine zusätzliche Zufuhr von Methyl-Radikalen aus dem Zerfall von Ethan nach der Rückreaktion von Reaktion 4.11. Konkurrierend zu diesem Zerfall wird Ethan zusätzlich über Dehydrierungsreaktionen abgebaut, wodurch Ethen (C_2H_4) und darauffolgend Ethin (C_2H_2) entstehen. Höhere Kohlenwasserstoffe konnten nicht nachgewiesen werden.

Alle drei Mechanismen weisen im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen eine gute Übereinstimmung für die Kohlenwasserstoffe auf, wobei der Mechanismus von

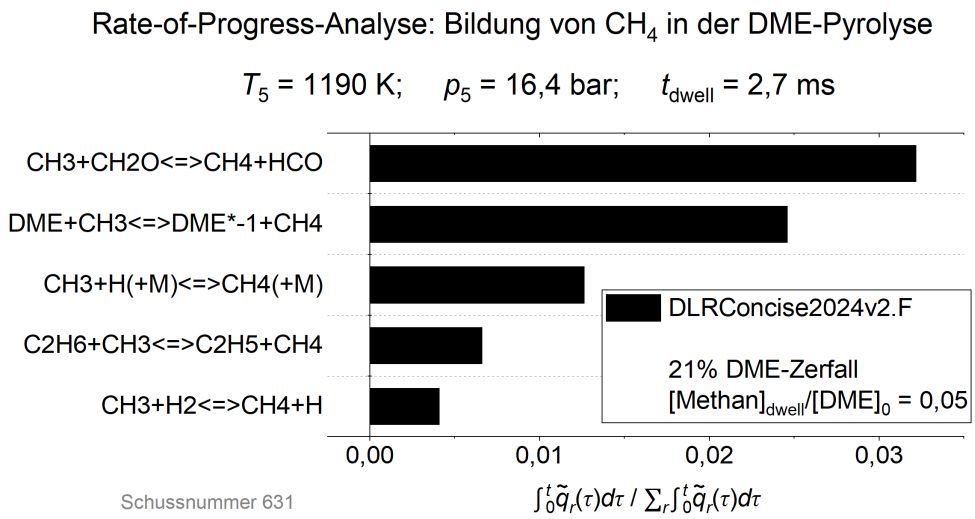


Abbildung 4.8. Rate-of-Progress-Analyse von CH_4 in der DME-Pyrolyse bei 21% DME-Zerfall

Shrestha *et al.* [71] die experimentellen Daten für Methan am besten vorhersagt. Allerdings werden dadurch die experimentellen Ergebnisse für Ethan vom Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] leicht überschätzt, was vermutlich an der Verwendung von leicht schnelleren Reaktionskoeffizienten für Reaktion 4.11 liegt, welche im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] von Baulch *et al.* [162] entnommen wurden. Im Vergleich dazu verwendet der „DLRConcise2024v2.F“ [89] die etwas langsameren Reaktionskoeffizienten für Reaktion 4.11 von Wang *et al.* [188], während der Mechanismus von Cai *et al.* [68] Reaktionskoeffizienten von Oehlschlaeger *et al.* [181] verwendet. Die beste Vorhersage der experimentellen Ethankonzentrationen liefert der Mechanismus von Cai *et al.* [68].

Eine große Menge an Formaldehyd konnte experimentell nachgewiesen werden, welcher, wie bereits erwähnt, sowohl aus der Dehydrierungsreaktion von CH_3O nach Reaktion 4.6 (DME-Kanal), als auch aus dem Zerfall von Methoxymethyl-Radikalen (CH_3OCH_2) nach Reaktion 4.7 (CH_3OCH_2-Kanal) entsteht. Mit steigender Temperatur wird Formaldehyd über Wasserstoffabstraktionsreaktionen abgebaut und bildet HCO. Nach Friedrichs *et al.* [189] zerfällt HCO rasch zu CO + H. Weiterhin identifizierten Friedrichs *et al.* [189] den unimolekularen Zerfall von Formaldehyd zu CO und H_2 als Teil des Hochtemperaturzerfalls von CH_2O. Allerdings spielt diese Reaktion aufgrund ihrer hohen Aktivierungsenergie und der großen Menge an Radikalen für die vorliegende Arbeit eine untergeordnete Rolle.

Für Formaldehyd stimmen die Berechnungen des „DLRConcise2024v2.F“ [89] und die des Mechanismus von Cai *et al.* [68] mit den experimentellen Ergebnissen gut überein,

während die Vorhersagen des Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] die experimentellen Ergebnisse überschätzen. Verursacht wird dies hauptsächlich durch die von Shrestha *et al.* [71] verwendeten langsameren Reaktionskoeffizienten für die Reaktion $CH_2O + H \rightleftharpoons HCO + H_2$, welche Baulch *et al.* [162] entnommen wurden, während die anderen beiden Mechanismen die etwas schnelleren Reaktionskoeffizienten von Irdam *et al.* [190] verwenden. Infolgedessen ist für Kohlenmonoxid (CO) in den Vorhersagen von Shrestha *et al.* [71] ebenfalls ein langsamerer Anstieg zu beobachten.

Weiterhin wurde eine große Menge an molekularem Wasserstoff (H_2) nachgewiesen, welcher durch Rekombinationsreaktionen sowie zahlreichen Wasserstoffabstraktionsreaktionen entsteht. Aufgrund der Massenerhaltung folgen die berechneten Vorhersagen einem entgegengesetzten Trend im Vergleich zu den bisher diskutierten Spezies, welche Wasserstoff enthalten; die berechneten Vorhersagen sind im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen unterschätzt, da die restlichen Spezies, welche Wasserstoff in der Molekülstruktur enthalten, überschätzt werden.

4.4.1.3 Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die drei untersuchten Mechanismen die experimentellen Ergebnisse des pyrolytischen Zerfalls von DME der vorliegenden Arbeit gut wiedergeben. Dies betrifft sowohl den Abbau von DME selbst als auch die Bildung der daraus resultierenden stabilen Zerfallsprodukte. Geringfügige Abweichungen, z. B. bei der Methan- und Formaldehydbildung, konnten auf unterschiedlich gewählte Reaktionskoeffizienten innerhalb der untersuchten Reaktionsmechanismen zurückgeführt werden.

Abschließend zeigt Abbildung 4.9 drei Diagramme, in denen die Summe der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome aller gemessenen Spezies gebildet und auf den Gehalt dieser Elemente in DME normiert über die Temperatur aufgetragen wurde. Fehlende Messpunkte einzelner Spezies, wie beispielsweise bei Formaldehyd, wurden mithilfe benachbarter Datenpunkte linear interpoliert.

In allen drei Bilanzen liegt die Summe der Elemente etwa bei 1, was darauf hinweist, dass die relevanten Spezies experimentell weitgehend erfasst wurden. Geringe Schwankungen von diesem Wert sind auf Messunsicherheiten der einzelnen Spezies zurückzuführen.

Für die Summe der Elemente nachfolgender Messserien sei auf Anhang A.6 verwiesen. Es ist jedoch anzumerken, dass unter oxidativen Bedingungen weder die Sauerstoff- noch die Wasserkonzentration bestimmt wurde, weshalb die Summen der Elemente für Wasserstoff und Sauerstoff wenig sinnvoll sind. Stattdessen wurde unter oxidativen Bedingungen lediglich die Summe der Elemente für Kohlenstoff ermittelt.

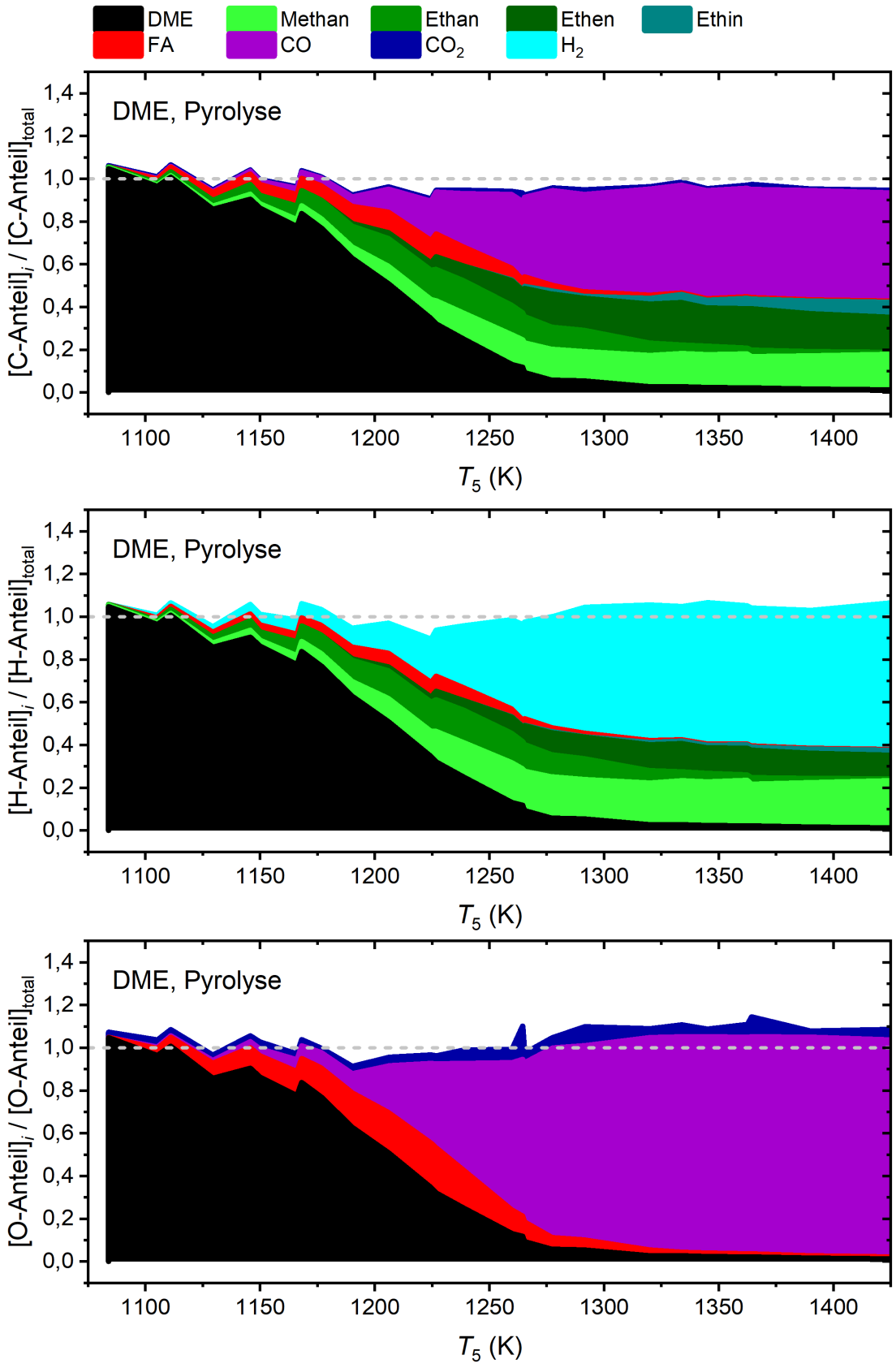


Abbildung 4.9. C-, H- und O-Anteile der gemessenen Spezies aus dem pyrolytischen Zerfall von DME normiert auf die C-, H- und O-Anteile von DME

4.4.2 Oxidation von DME

4.4.2.1 Abbau von DME

Abbildung 4.10 zeigt die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile für DME unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen. Die dazugehörigen Konzentrationsprofile für molekularen Sauerstoff konnten aus messtechnischen Gründen nicht erfasst werden. Dennoch sind die Konzentrationsverläufe aus den Berechnungen der drei Mechanismen zusätzlich in Abbildung 4.10 dargestellt.

Im Vergleich zu den pyrolytischen Konzentrationsverläufen für DME (siehe Abbildung 4.4) ist der Zerfall von DME in Gegenwart von Sauerstoff (siehe Abbildung 4.10) leicht in Richtung niedrigerer Temperaturen verschoben. Diese Verschiebung ist in den experimentellen Daten deutlich ausgeprägter, als in den Modellierungen der drei chemisch-kinetischen Reaktionsmechanismen.

Der schnellere Zerfall hängt mit einer steigenden Reaktivität zusammen, welche durch zusätzliche Reaktionen mit molekularem Sauerstoff sowie dessen Folgeprodukte O, OH

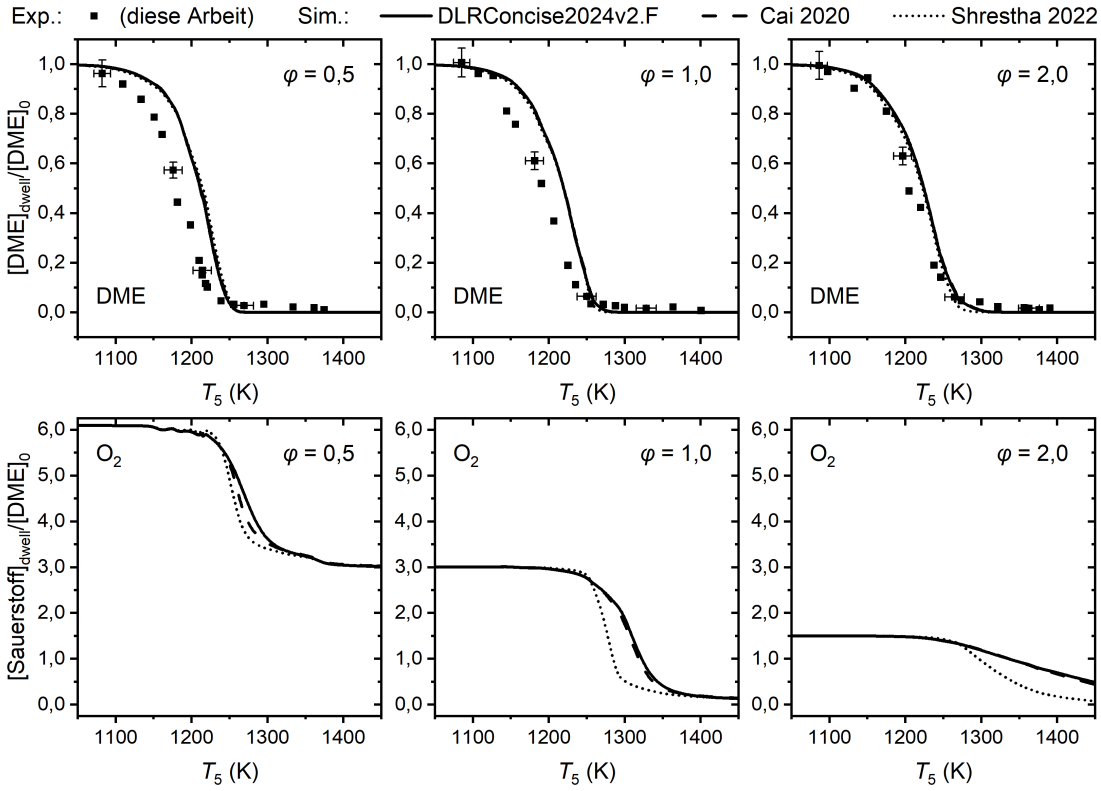


Abbildung 4.10. Oxidativer Abbau von 500 ppm DME mit 750/1500/3000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

und HO_2 verursacht wird (siehe Reaktionen 4.13 bis 4.16).

$$CH_3OCH_3 + O_2 \rightleftharpoons CH_3OCH_2 + HO_2 \tag{4.13}$$

$$CH_3OCH_3 + O \rightleftharpoons CH_3OCH_2 + OH \tag{4.14}$$

$$CH_3OCH_3 + HO_2 \rightleftharpoons CH_3OCH_2 + H_2O_2 \tag{4.15}$$

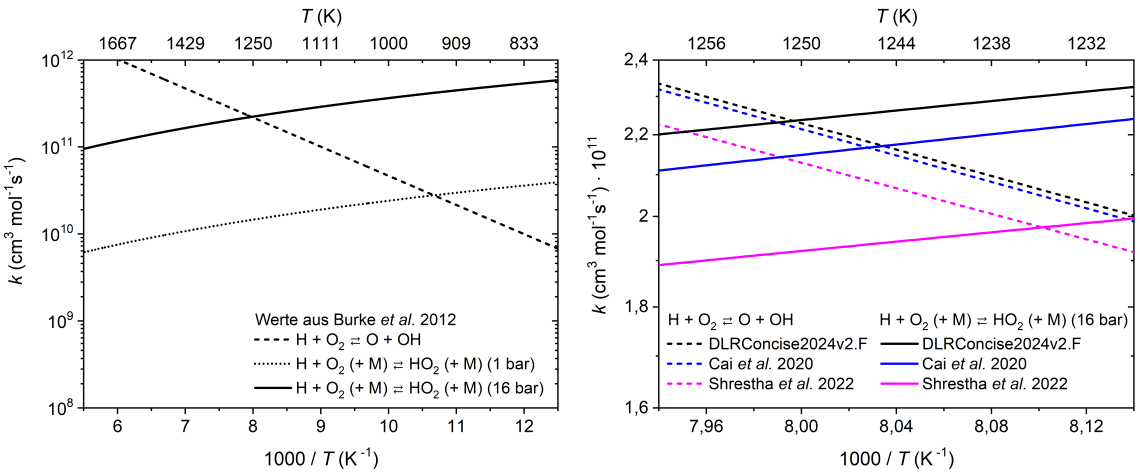
$$CH_3OCH_3 + OH \rightleftharpoons CH_3OCH_2 + H_2O \tag{4.16}$$

Die Erzeugung der Radikale ist dabei im hohen Maße von der Reaktion H + O_2 abhängig, um dessen Reaktionsprodukte zwei Reaktionen konkurrieren: einerseits die Bildung von HO_2 (Reaktion 4.17), die als Rekombinationsreaktion die Reaktivität des Systems verringert, und andererseits die Bildung von O und OH (Reaktion 4.18), die als Verzweigungsreaktion die Reaktivität des Systems erhöht. Darüber hinaus ist OH deutlich reaktiver als HO_2, was den Einfluss auf die Gesamtreaktivität weiter verstärkt.

$$H + O_2 (+ M) \rightleftharpoons HO_2 (+ M) \tag{4.17}$$

$$H + O_2 \rightleftharpoons O + OH \tag{4.18}$$

Abbildung 4.11 zeigt zwei Diagramme, in denen die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen 4.17 und 4.18 über die reziproke Temperatur dargestellt sind. Die linke Darstellung zeigt die Arrhenius-Parameter, wie sie im Mechanismus von Burke *et al.*



(a) Einfluss des Drucks auf die Reaktion H + O_2 (+ M) $\rightleftharpoons$ HO_2 (+ M) für M = Ar anhand den Reaktionskonstanten von Burke *et al.* [191], wie sie auch im „DLRConcise-2024v2.F“ [89] implementiert sind

(b) Vergleich der Reaktionskonstanten, wie sie im „DLRConcise2024v2.F“ [89] sowie in den Mechanismen von Cai *et al.* [68] und Shrestha *et al.* [71] implementiert sind

Abbildung 4.11. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen H + O_2 zu HO_2 und zu O + OH: Druckvergleich (a) und Vergleich der Mechanismen (b)

[191] zu finden sind und im „DLRConcise2024v2.F“ [89] implementiert sind. Die starke Druckabhängigkeit der Reaktion $H + O_2 (+ M) \rightleftharpoons HO_2 (+ M)$ kann durch einen Anstieg der Geschwindigkeitskonstante um mehr als eine Dekade zwischen 1 bar (gepunktete Kurve) und 16 bar (durchgezogene Kurve) beobachtet werden. Der Schnittpunkt mit der gestrichelten Kurve ($H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$) markiert dabei den Punkt, ab dem, mit steigender Temperatur, Reaktion 4.18 über Reaktion 4.17 zu dominieren beginnt. Bei 1 bar befindet sich dieser Punkt bei ungefähr 935 K, bei 16 bar bei ungefähr 1250 K. Die Stoßeffizienzen beziehen sich in den dargestellten Kurven laut Burke *et al.* [191] auf ein Badgas in Argon oder Helium und variieren für andere Moleküle (z. B. 1,1 für O_2 oder 21 für H_2O, bezogen auf die Stoßeffizienz von Argon oder Helium).

Das rechte Diagramm in Abbildung 4.11 zeigt die Reaktionsparameter von Reaktionen 4.17 und 4.18, wie sie im „DLRConcise2024v2.F“ [89] (schwarz) sowie in den Mechanismen von Cai *et al.* [68] (blau) und Shrestha *et al.* [71] (magenta) implementiert sind. Aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Reaktionsparameter in den verschiedenen Kernmechanismen verändert sich der Temperaturpunkt, ab dem Reaktion 4.18 über Reaktion 4.17 zu dominieren beginnt. Dieser befindet sich für den „DLRConcise-2024v2.F“ [89] bei 1250 K, für den Mechanismus von Cai *et al.* [68] bei 1245 K und für den Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] bei 1235 K.

Abbildung 4.12 zeigt anhand einer Rate-of-Progress-Analyse den Einfluss der verschiedenen Reaktionen, welche zur Abnahme von DME in Gegenwart von Sauerstoff führen. Die Rechnungen wurden mit dem Druck- und Temperaturprofil der Schussnummer 723 (T_5 = 1235 K) durchgeführt, bei dem in allen drei Mechanismen ein Verbrauch von DME von mindestens 61% erreicht ist. Aufgrund der hohen Verdünnung in Argon ha-

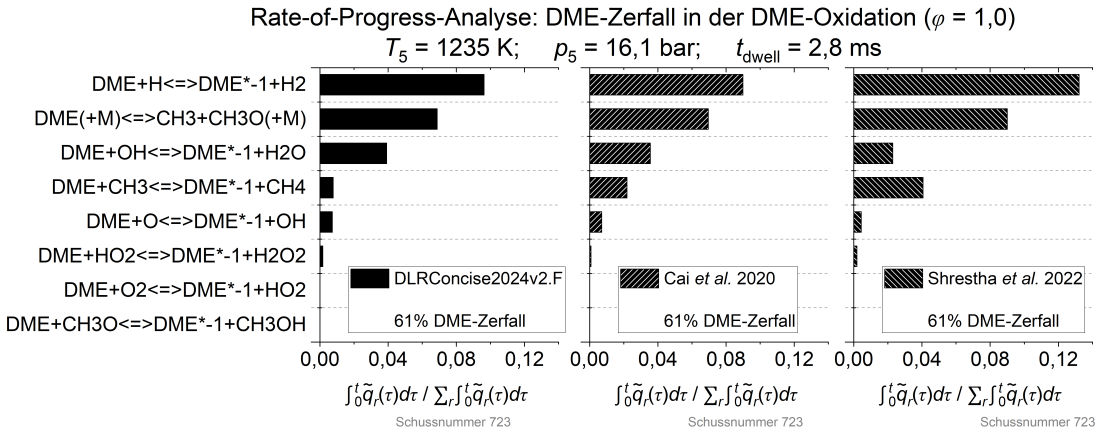


Abbildung 4.12. Rate-of-Progress-Analyse von DME in der DME-Oxidation (φ = 1,0) bei 61% DME-Zerfall

ben die Reaktionen, welche bereits bei der Pyrolyse zu einer Abnahme von DME geführt haben (vgl. Abbildung 4.5) weiterhin einen großen Einfluss. Dennoch wird ein großer Anteil von DME zusätzlich über Reaktionen mit OH abgebaut, während Reaktionen mit O und HO_2 einen geringen Beitrag leisten. Auch wenn bei diesem Temperaturbereich mehr HO_2-Radikale als OH-Radikale vorliegen, wird der Abbau von DME + HO_2 durch eine vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie sowie durch konkurrierende Reaktionen von HO_2 mit anderen Radikalen und Molekülen gehemmt.

4.4.2.2 Zerfallsprodukte

Die gemessenen und modellierten Zerfallsprodukte des oxidativen Zerfalls von DME unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen sind in den Abbildungen 4.13 bis 4.15 dargestellt. Die Bildung von Wasser konnte gaschromatographisch nicht quantifiziert werden, weshalb diese nur modelliert dargestellt sind.

Im Vergleich zu den pyrolytischen Speziesprofilen ist der Anstieg der experimentell ermittelten Methankonzentrationen unter oxidativen Bedingungen etwas steiler. Dieses Verhalten kann in den modellierten Profilen nicht beobachtet werden.

Weiterhin konnte unter kraftstoffreichen Bedingungen (φ = 2,0) um 1250 K im Vergleich zu pyrolytischen Bedingungen eine deutlich größere Menge an Methan gemessen werden. Grund dafür ist, dass aufgrund des schnelleren DME-Abbaus unter oxidativen Bedingungen bereits bei niedrigeren Temperaturen CH_3-Radikale zur Bildung von Methan vorhanden sind. Eine beschleunigte Bildung von Methan durch Reaktionen mit HO_2 nach $CH_3 + HO_2 \rightleftharpoons CH_4 + O_2$ ist zwar möglich, kann jedoch vernachlässigt werden, da laut [192] die konkurrierende Reaktion $CH_3 + HO_2 \rightleftharpoons CH_3O + OH$ gegenüber der Methan bildenden Reaktion dominiert und kein signifikanter Anstieg der Formaldehydkonzentrationen unter oxidativer Bedingungen im Vergleich zu pyrolytischen Bedingungen gemessen werden konnte.

Ab einer Temperatur von 1250 K kann ein drastischer Abfall der experimentellen Methankonzentrationen unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) und stöchiometrischen Bedingungen (φ = 1,0) beobachtet werden. Unter kraftstoffarmen Bedingungen (φ = 0,5) setzt dieser Einbruch bereits bei 1210 K ein. Ab dieser Temperatur beginnt Reaktion 4.18 gegenüber 4.17 zu dominieren, wodurch die Bildung von O- und OH-Radikalen gegenüber HO_2-Radikalen begünstigt wird, was letztendlich zu einem Anstieg von Radikalen zur Folge hat. Der Abbau von Methan wird dabei hauptsächlich durch die Reaktionen $CH_4 + O \rightleftharpoons CH_3 + OH$ und $CH_4 + OH \rightleftharpoons CH_3 + H_2O$ verursacht.

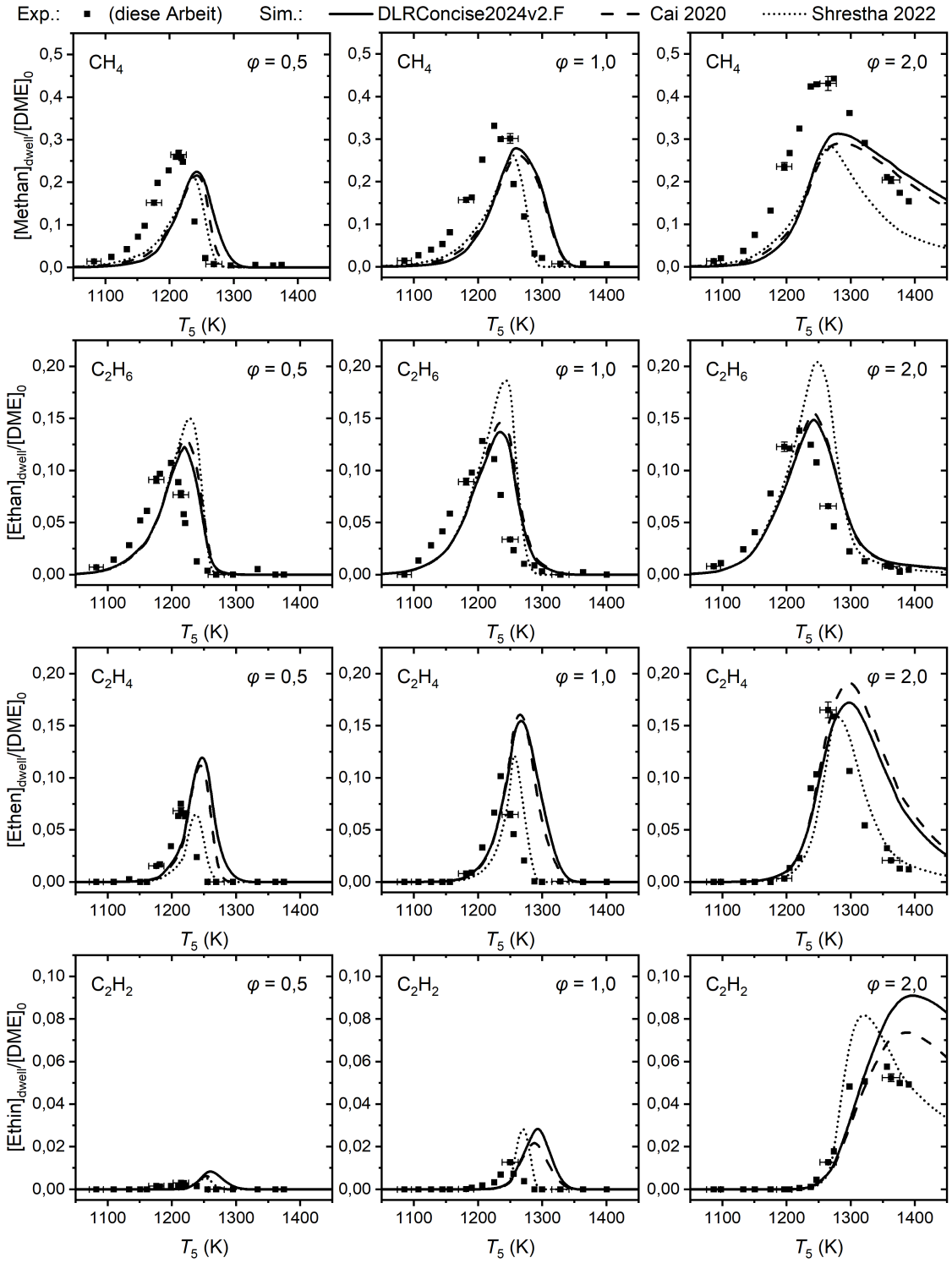


Abbildung 4.13. Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte der Mischung von 500 ppm DME mit 750/1500/3000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

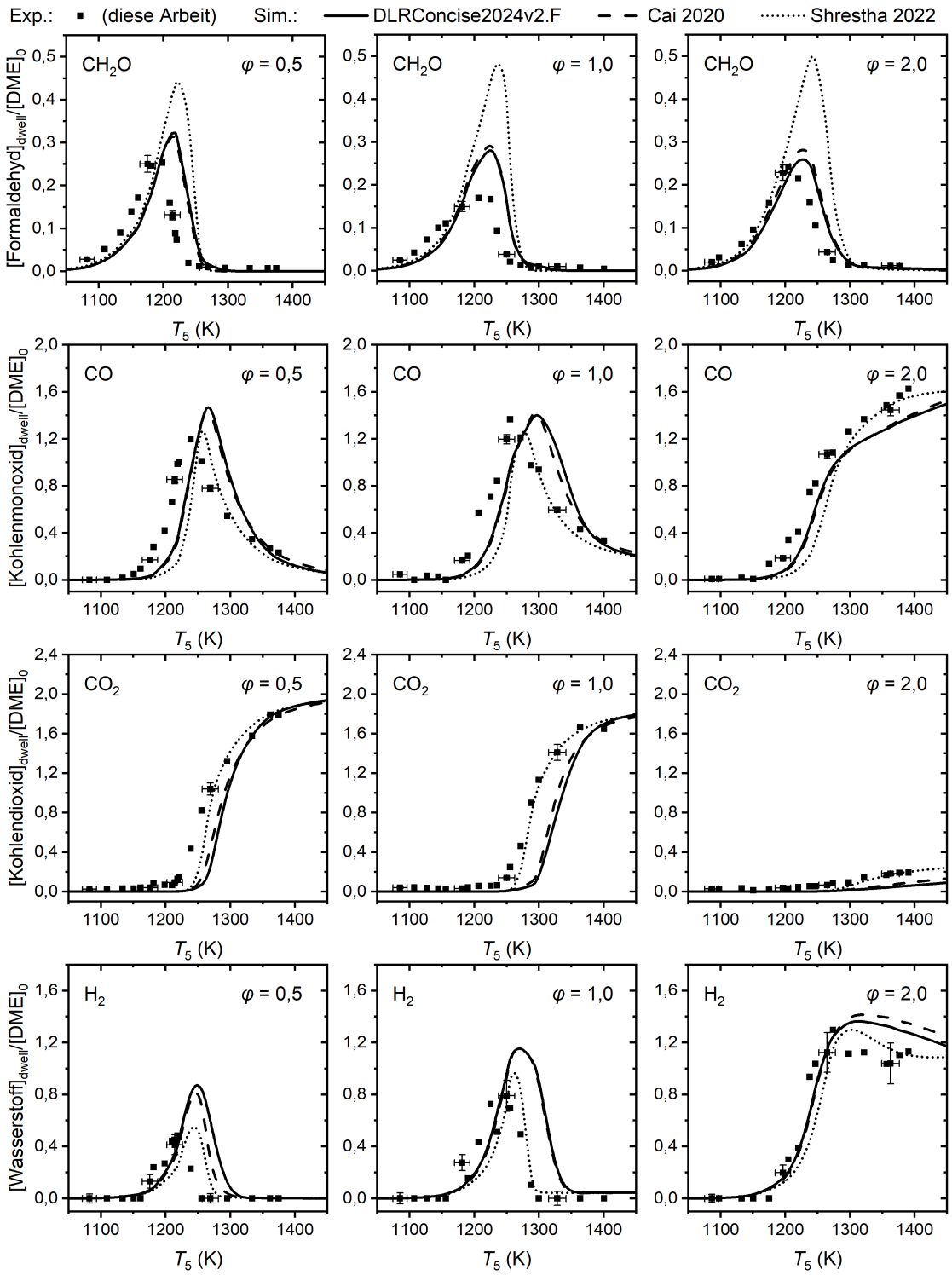


Abbildung 4.14. Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte der Mischung von 500 ppm DME mit 750/1500/3000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

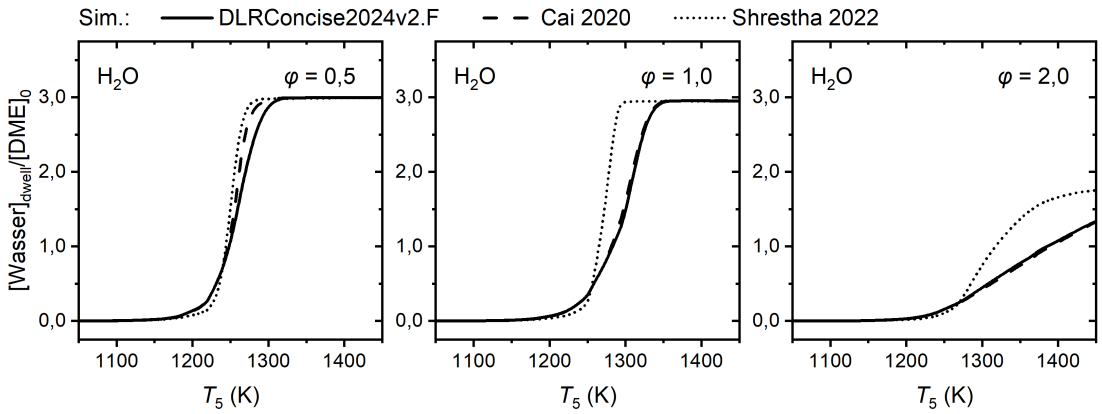


Abbildung 4.15. Bildung von Wasser als Zerfallsprodukt der Mischung von 500 ppm DME mit 750/1500/3000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

Da im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] die Dominanz von Reaktion 4.18 gegenüber 4.17 etwas früher einsetzt, kann der oxidative Methanabbau im Vergleich zu den anderen beiden Mechanismen ebenfalls bei etwas früheren Temperaturen beobachtet werden und passt dadurch besser zu den experimentell ermittelten Methankonzentrationen unter stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen Bedingungen (φ = 0,5). Die Methankonzentrationen unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen werden, verglichen mit den experimentellen Ergebnissen, vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] und dem Mechanismus von Cai *et al.* [68] besser wiedergegeben. Die maximale Methankonzentration ist unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen höher als unter pyrolytischen Bedingungen, was jedoch von keinem der untersuchten Mechanismen wiedergegeben wird.

Der Konzentrationsverlauf von Ethan unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen ähnelt jenem unter pyrolytischen Bedingungen, jedoch ist ab einer Temperatur von 1250 K ein steilerer Abbau von Ethan zu beobachten. Mit steigendem Sauerstoffanteil tritt, ähnlich wie bei Methan, der Abbau von Ethan bereits bei niedrigeren Temperaturen ein.

Auch Ethen wird mit steigendem Sauerstoffanteil schneller abgebaut und kann sich, verglichen zur Pyrolyse, nur noch über einen kleinen Temperaturbereich bilden. Neben Dehydrierungsreaktionen von Ethen, welche letztendlich Ethin bilden, wird Ethen mit steigender Temperatur in Gegenwart von Sauerstoff zusätzlich über Reaktion 4.19 und 4.20 abgebaut, wobei CH_2HCO über verschiedene Reaktionspfade, die teilweise über CH_2CO und HCCO führen, letztendlich CH_3, CO und H bildet.

$$C_2H_4 + O \rightleftharpoons CH_3 + HCO \tag{4.19}$$

$$C_2H_4 + O \rightleftharpoons CH_2HCO + H \tag{4.20}$$

Diese oxidativen Reaktionspfade konkurrieren mit der Bildung von Ethin, weshalb unter stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen kein Ethin nachgewiesen werden konnte, in geringen Mengen jedoch unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen. Alle drei Mechanismen geben dieses experimentell beobachtete Verhalten hinreichend gut wieder. Davon abgesehen konnten auch unter oxidativen Bedingungen keine höheren Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden.

Die Bildung von Kohlenmonoxid unter oxidativen Bedingungen verläuft im Vergleich zur Pyrolyse steiler, da die zusätzlichen oxidativen Zerfallskanäle der Kohlenwasserstoffe zur Kohlenmonoxidbildung beitragen. Dennoch hat nach wie vor der Zerfall von HCO, welcher sich aus Wasserstoffabstraktionsreaktionen mit Formaldehyd bildet, den größten Beitrag zur Bildung von Kohlenmonoxid. Sobald Formaldehyd weitestgehend verbraucht ist, lässt sich eine reduzierte Steigung im Trend des experimentell ermittelten Konzentrationsprofils unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen beobachten, welcher ebenfalls in den modellierten Kurven wiedergegeben wird. Unter stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen bricht die Kohlenmonoxidkonzentration allerdings, womöglich zufällig, zusammen mit dem Einbruch der Formaldehydkonzentration ein. Kohlenmonoxid wird durch Reaktionen 4.21 und 4.22 unter Bildung von Kohlendioxid abgebaut und ist somit ebenfalls maßgeblich abhängig von einer ausreichend hohen Menge an O- und OH-Radikalen im System.

$$\mathrm{CO + O\ (+\ M) \rightleftharpoons CO_2\ (+\ M)} \tag{4.21}$$

$$\mathrm{CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H} \tag{4.22}$$

Der Verbrauch von molekularem Wasserstoff treibt die Radikalbildung im hohen Maße voran. Dessen Konzentrationseinbruch ist unter stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen ungefähr bei der Temperatur zu beobachten, bei der Reaktion 4.18 über Reaktion 4.17 zu dominieren beginnt. Zwar wird durch Reaktion 4.23 unter Bildung von Wasser ein OH-Radikal entnommen, jedoch bildet sich dabei ein H-Radikal (Kettenfortpflanzung), welches über Reaktion 4.18 erneut ein OH- sowie ein O-Radikal bilden kann (Kettenverzweigung). Weiterhin wird Wasserstoff ebenfalls durch molekularen Sauerstoff nach Reaktion 4.24 abgebaut, wodurch ein H- und OH-Radikal gebildet wird (Kettenverzweigung).

$$\mathrm{H_2 + OH \rightleftharpoons H + H_2O} \tag{4.23}$$

$$\mathrm{H_2 + O \rightleftharpoons H + OH} \tag{4.24}$$

Aufgrund der reduzierten Menge an Sauerstoff unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen konnte Wasserstoff nicht vollständig umgesetzt werden. Durch den daraus resultie-

renden Mangel an Radikalen konnte ebenfalls Kohlenmonoxid nicht oxidiert werden, was durch den Restbestand an molekularem Sauerstoff verdeutlicht wird (siehe Modellkurven in Abbildung 4.10) und somit letztendlich die Umsetzung zu Kohlendioxid verhinderte. Alle drei Mechanismen konnten diese Beobachtung gut wiedergeben und auch die experimentellen Konzentrationsprofile unter stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen Bedingungen (φ = 0,5) von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff werden von allen drei Mechanismen in guter Übereinstimmung wiedergegeben.

4.4.2.3 Fazit

Für DME ist unter oxidativen Bedingungen ein beschleunigter Abbau im Vergleich zu den pyrolytischen Bedingungen zu beobachten. Alle untersuchten Reaktionsmechanismen sagen diesen Abbau etwas langsamer voraus, als er in den Experimenten gemessen wurde. Der schnellere Zerfall von DME hängt mit einer erhöhten Reaktivität zusammen, welche durch zusätzliche Reaktionen mit molekularem Sauerstoff sowie dessen Folgeprodukten O, OH und HO_2 verursacht wird. Insbesondere unter den in dieser Arbeit untersuchten erhöhten Druckbedingungen ergeben sich daraus Anknüpfungspunkte zur weiteren Optimierung der Mechanismen.

Der Anstieg der Methankonzentration ist in den Experimenten unter oxidativen Bedingungen etwas steiler als unter pyrolytischen Bedingungen. Dieses Verhalten wird von den Mechanismen nicht wiedergegeben und führt folglich zu einer Temperaturdifferenz zwischen Modellvorhersagen und Experimenten. Daraus ergeben sich ebenfalls Möglichkeiten zur Optimierung der Mechanismen.

Insgesamt stimmen die Modellierungen qualitativ gut mit den experimentellen Beobachtungen überein. Auf Basis der Diskussionen in diesem Unterkapitel lassen sich nachfolgend die Modelle höherer OMEs zusammen mit weiteren Experimenten betrachten und bewerten. Die Sub-Mechanismen der höheren OMEs sind zwar im hohen Maße von neuen Reaktionen und Spezies abhängig, bauen jedoch auf den bereits diskutierten Reaktionen und Reaktionspfaden auf, welche weiterhin eine wichtige Rolle spielen werden.

4.5 Oxymethylenether$_1$ (OME$_1$)

OME$_1$ wurde sowohl pyrolytisch als auch unter oxidativen Bedingungen in Gegenwart von Sauerstoff untersucht. Für die Experimente zur Oxidation wurden drei Mischungsbedingungen untersucht: kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5). Der Kraftstoffanteil der verschiedenen Mischungen wurde dabei wie bei den Untersuchungen zu DME möglichst konstant auf 500 ppm gehalten. Im Vergleich zu DME wurde jedoch aufgrund der längeren Molekülstruktur mehr Sauerstoff benötigt. Die genauen Mischungsbedingungen sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

Die experimentellen Ergebnisse von OME$_1$ wurden mit den Modellvorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“ [89] sowie den Mechanismen von Cai *et al.* [68] und Shrestha *et al.* [71] verglichen.

Tabelle 4.4. Überblick der Mischungen und Versuchsbedingungen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit OME$_1$

	Mischung (verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xe)		Experimentelle Bedingungen	
	OME$_1$ (ppm)	Sauerstoff[a)] (ppm)	p_5 (bar)	T_5 (K)
Pyrolyse	500	–	16,1 ± 0,4	1042 – 1420
φ = 0,5	500	4047 ± 40	16,0 ± 0,5	1029 – 1388
φ = 1,0	500	2000	16,1 ± 0,3	1018 – 1400
φ = 2,0	500	1072 ± 22	16,1 ± 0,3	1018 – 1387

[a)]Die Konzentrationsbreite für Sauerstoff resultiert aus den unterschiedlichen Mischungen.

4.5.1 Pyrolyse von OME$_1$

4.5.1.1 Abbau von OME$_1$

In Abbildung 4.16 sind die experimentellen Ergebnisse der Produktgaskonzentration von OME$_1$ aus dessen Pyrolyse dargestellt sowie die Vorhersagen der drei Mechanismen „DLRConcise2024v2.F“ [89], Cai *et al.* [68] und Shrestha *et al.* [71].

Die experimentellen Ergebnisse weisen einen etwas schnelleren Zerfall von OME$_1$ auf, als er von den Mechanismen vorhergesagt wird, was zu einer Abweichung von ungefähr 20 bis 30 K führt. Die Vorhersagen der Mechanismen unterscheiden sich dabei deutlich, wobei jene vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] am nächsten an den experimentellen Ergebnissen liegen.

Die im „DLRConcise2024v2.F“ [89] implementierten Reaktionskoeffizienten zur Beschreibung des Zerfalls von OME$_1$ wurden den Modellen von He *et al.* [63], Sun *et*

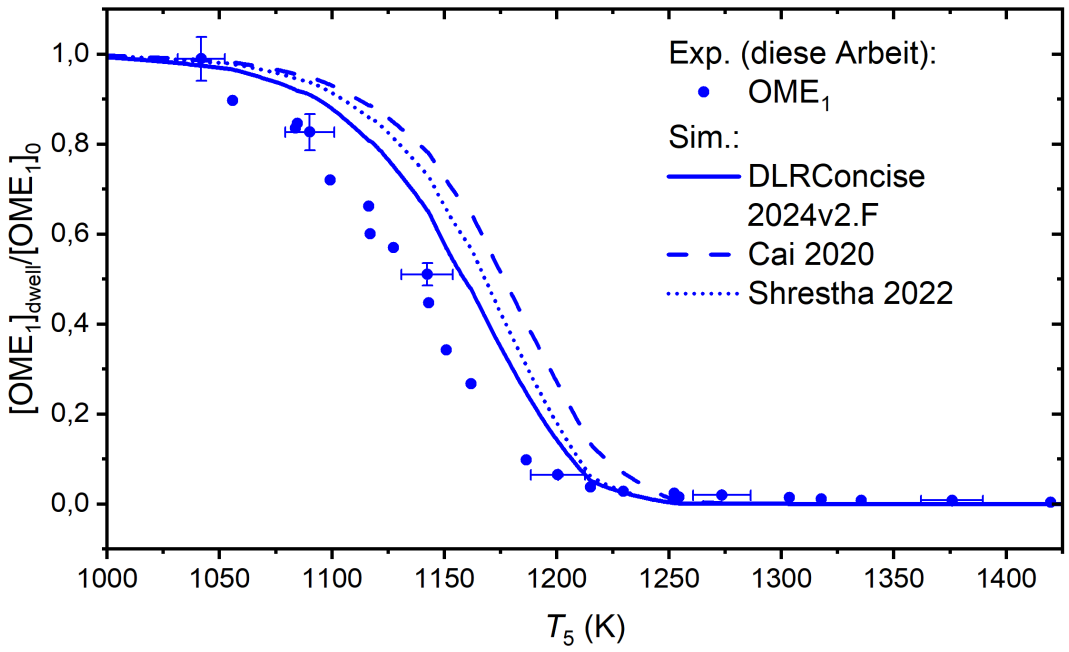


Abbildung 4.16. Pyrolytischer Abbau von 500 ppm OME_1 verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

al. [60], De Ras *et al.* [72], Golka *et al.* [106], Shrestha *et al.* [71] und Cai *et al.* [68] entnommen. Der Mechanismus von Cai *et al.* [68] verwendet einen Sub-Mechanismus für OME_1, welcher auf dem Reaktionsmechanismus von Jacobs *et al.* [67] basiert. Die Reaktionskoeffizienten für den Zerfall von OME_1 im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] wurden den Arbeiten von Vermeire *et al.* [66], Sun *et al.* [61], Jacobs *et al.* [67] und Sun *et al.* [60] entnommen.

Abbildung 4.17 zeigt die verschiedenen Zerfallskanäle des pyrolytischen Zerfalls von OME_1 qualitativ als Reaktionsflussdiagramm basierend auf dem OME_1-Submechanismus des „DLRConcise2024v2.F“ [89].

Nach Golka *et al.* [178] zerfällt OME_1 vorzugsweise, aufgrund der geringsten Bindungsenergie (vgl. Kapitel 4.2), durch einen Bindungsbruch der *p*-C-O-Bindung des primären C-Atoms (primärer Zerfallskanal) und bildet nach Reaktion 4.25 ein Methoxymethoxy-Radikal (CH_3OCH_2O) und ein Methyl-Radikal (CH_3).

Als sekundärer Zerfallskanal wird der Bindungsbruch der *s*-C-O-Bindung am sekundären C-Atom bezeichnet, welcher nach Reaktion 4.26 ein Methoxymethyl-Radikal (CH_3OCH_2) und ein Methoxy-Radikal (CH_3O) bildet.

Vier weitere Zerfallsreaktionen sind in den Reaktionsmechanisen „DLRConcise2024-v2.F“ [89], Cai *et al.* [68] und Shrestha *et al.* [71] zu finden (siehe Reaktionen 4.27 bis

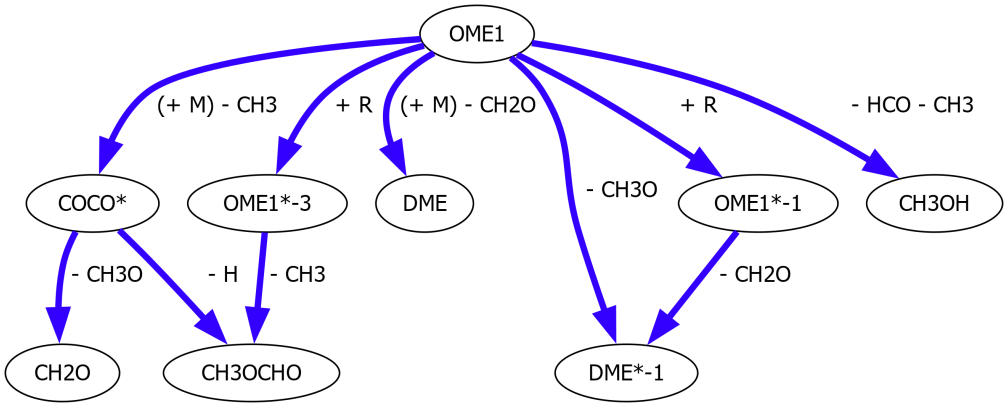


Abbildung 4.17. Reaktionsflussdiagramm des OME_1-Submechanismus, basierend auf „DLR-Concise2024v2.F“ [89]

4.30), wobei die Wasserstoffabspaltungsreaktionen nach Reaktionen 4.28 und 4.29 nur in den Mechanismen von Cai *et al.* [68] und Shrestha *et al.* [71] implementiert sind.

$$CH_3OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OCH_2O + CH_3\ (+\ M) \tag{4.25}$$

$$CH_3OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OCH_2 + CH_3O\ (+\ M) \tag{4.26}$$

$$CH_3OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + CH_2O\ (+\ M) \tag{4.27}$$

$$CH_3OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OCH_2OCH_2 + H\ (+\ M) \tag{4.28}$$

$$CH_3OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OCHOCH_3 + H\ (+\ M) \tag{4.29}$$

$$CH_3OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OH + CH_3 + HCO\ (+\ M) \tag{4.30}$$

Pazdera *et al.* [193] diskutierten in ihrer Arbeit die Existenz von insgesamt zehn unimolekularer Zerfallsreaktionen von OME_1, darunter Reaktionen 4.25 bis 4.29 sowie zusätzlich Reaktionen 4.31 bis 4.35, wobei Reaktionen 4.31 und 4.32 als Vorstufen von 4.30 angesehen werden können.

Sie fanden durch detaillierte Berechnungen mittels der Mastergleichung heraus, dass C-O-Bindungsbruchreaktionen dominanter sind als Eliminierungsreaktionen und identifizierten Reaktion 4.25 (primärer Zerfallskanal) als dominierenden Zerfallskanal oberhalb von 900 K, was mit den experimentellen Beobachtungen von Golka *et al.* [106] übereinstimmt. Dem gegenüber stehen die Schlussfolgerungen aus den Arbeiten von Vermeire *et al.* [66] und Peukert *et al.* [64], nach denen Reaktion 4.26 (sekundärer Zerfallskanal) als dominierender Zerfallskanal gilt.

Nach Pazdera *et al.* [193] folgen dem primären Zerfallskanal (Reaktion 4.25), der Methanol erzeugende Zerfallskanal nach Reaktion 4.31. Mit leichtem Abstand bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten folgen der sekundäre Zerfallskanal (Reaktion 4.26) und

ein weiterer Methanol erzeugender Zerfallskanal (Reaktion 4.32). Mit einem etwas größerem Abstand folgt die DME und Formaldehyd erzeugende Eliminierungsreaktion nach Reaktion 4.27. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Berechnungen von Pazdera *et al.* [193] bei 1 bar durchgeführt wurden.

$$CH_3OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OH + \textit{trans}{-}CH_3OCH\ (+\ M) \tag{4.31}$$

$$CH_3OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OH + \textit{cis}{-}CH_3OCH\ (+\ M) \tag{4.32}$$

$$CH_3OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OH + CH_2OCH_2\ (+\ M) \tag{4.33}$$

$$CH_3OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3CH_2OH + CH_2O\ (+\ M) \tag{4.34}$$

$$CH_3OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OCHO + CH_4\ (+\ M) \tag{4.35}$$

Abbildung 4.18 zeigt anhand einer ROP-Analyse den Einfluss der verschiedenen Reaktionen, welche zu einer Abnahme von OME_1 in den drei untersuchten Mechanismen führen. Die Berechnungen wurden mit dem Druck- und Temperaturprofil der Schussnummer 652 durchgeführt ($T_5 = 1187$ K). Bei dieser Temperatur liegt der von den Mechanismen berechnete Verbrauch von OME_1 zwischen 60 und 77%.

Ähnlich wie bei DME wird ein großer Anteil über Wasserstoffabstraktionsreaktionen mit H-Radikalen abgebaut und einem etwas geringerem Anteil über CH_3-Radikale. Im Gegensatz zu DME gibt es für OME_1 jedoch zwei Möglichkeiten für Wasserstoffabstraktionsreaktionen: am primären C-Atom nach Reaktion 4.36 und am sekundären C-Atom nach Reaktion 4.38, welche nach Reaktion 4.37 und 4.39 weiterreagieren.

$$CH_3OCH_2OCH_3 + R \rightleftharpoons CH_3OCH_2OCH_2 + HR \tag{4.36}$$

$$CH_3OCH_2OCH_2 \rightleftharpoons CH_3OCH_2 + CH_2O \tag{4.37}$$

$$CH_3OCH_2OCH_3 + R \rightleftharpoons CH_3OCHOCH_3 + HR \tag{4.38}$$

$$CH_3OCHOCH_3 \rightleftharpoons CH_3OCHO + CH_3 \tag{4.39}$$

Mit Verweis auf die Bindungsenergien der *p*-C-H-Bindungen und *s*-C-H-Bindungen (vgl. Abbildung 4.1) sind Wasserstoffabstraktionsreaktionen am primären C-Atom wahrscheinlicher, was durch alle drei Mechanismen anhand der ROP-Analyse wiedergegeben wird. Die Durchsatzraten der unimolekularen Zerfallskanäle unterscheiden sich zwischen den Mechanismen jedoch deutlich hinsichtlich ihrer Ausprägung und Dominanz. Entgegen den Berechnungen von Pazdera *et al.* [193] ist der Anteil der DME und Formaldehyd erzeugenden Eliminierungsreaktion nach Reaktion 4.27 vergleichsweise hoch. Weiterhin wird nach dem „DLRConcise2024v2.F“ [89] und dem Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] der sekundäre Zerfallskanal gegenüber dem primären bevorzugt. Im Mechanismus

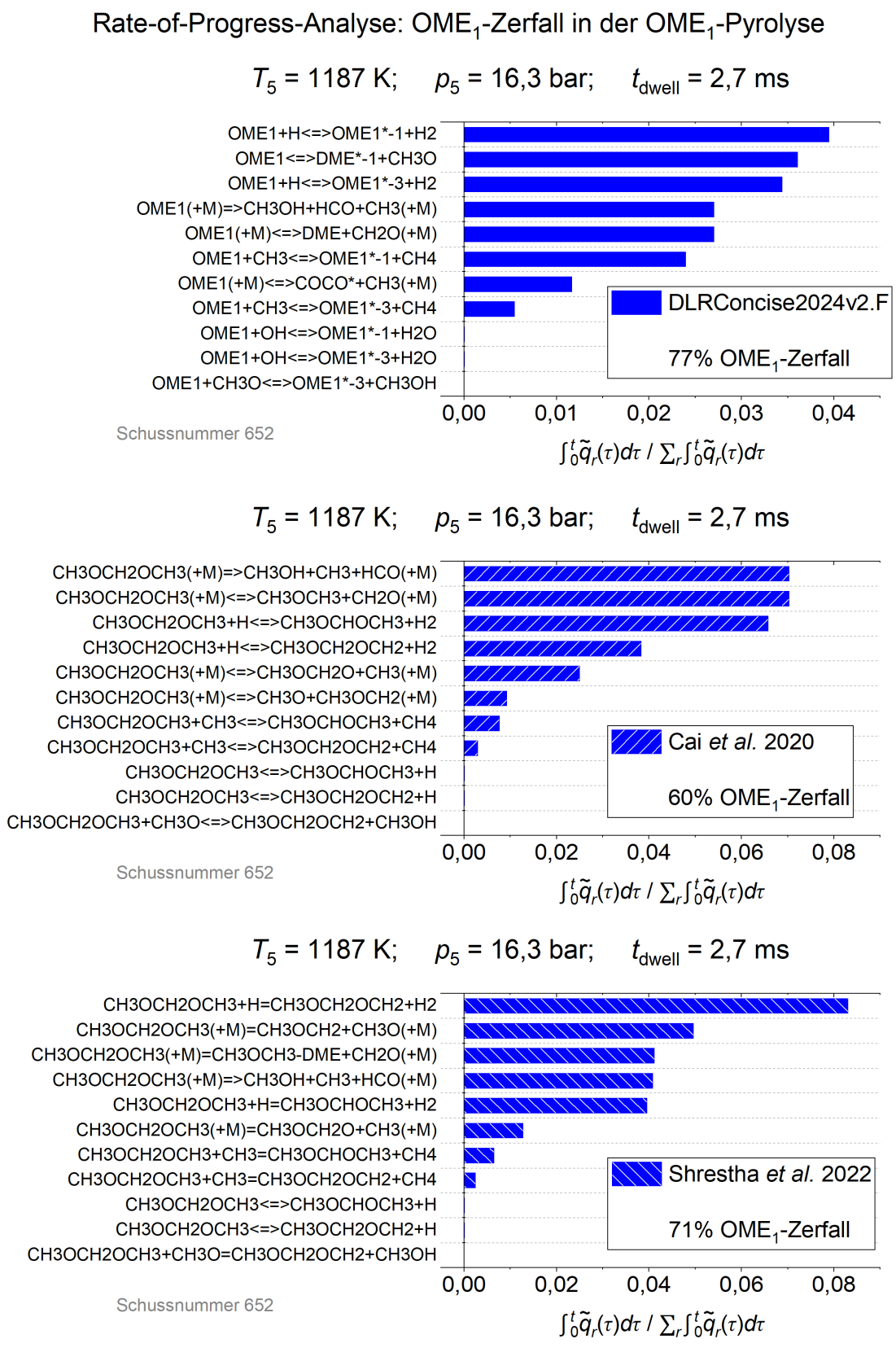


Abbildung 4.18. Rate-of-Progress-Analyse von OME_1 in der OME_1-Pyrolyse bei ungefähr 75% OME_1-Zerfall

von Cai *et al.* [68] sind die Durchsatzraten des primären Zerfallskanals gegenüber dem sekundären zwar größer, allerdings nehmen beide C-O-Bindungsbruchreaktionen einen kleineren Anteil am Gesamtdurchsatz ein, als die Eliminierungsreaktionen nach Reaktionen 4.27 und 4.30.
Wie aus weiteren ROP-Analysen folgt, reagiert $CH_3OCH_2OCH_2$ unter Eliminierung von Formaldehyd zu CH_3OCH_2, während $CH_3OCHOCH_3$ zu Methylformiat (CH_3OCHO) und einem Methyl-Radikal reagiert.

CH_3OCH_2O, welches sich aus dem primären Zerfallskanal des *p*-C-O-Bindungsbruchs bildet, reagiert entweder über eine Wasserstoffabspaltung zu Methylformiat (CH_3OCHO) oder zerfällt zu Formaldehyd (CH_2O) und einem Methoxy-Radikal (CH_3O). Für Folgereaktionen von CH_3OCH_2 aus dem sekundären Zerfallskanal des *s*-C-O-Bindungsbruchs sei auf die Diskussion von DME verwiesen.

4.5.1.2 Zerfallsprodukte

Abbildung 4.19 zeigt die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile der Zerfallsprodukte aus dem pyrolytischen Zerfall von OME_1. Neben den acht quantifizierten Spezies, welche bereits beim Zerfall von DME beobachtet wurden (Methan, Ethan, Ethen, Ethin, Kohlenmonoxid, molekularer Wasserstoff und Formaldehyd), konnte zusätzlich eine große Menge Methanol und Methylformiat nachgewiesen und modelliert werden. Zudem ist der Konzentrationsverlauf von DME als mögliches Zerfallsprodukt von OME_1 ebenfalls dargestellt, da es von den Mechanismen in einer nicht zu vernachlässigbaren Menge vorhergesagt wird. Alle Ergebnisse wurden erneut auf die Anfangskonzentration von OME_1 normiert und gegenüber der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle aufgetragen.

Die Abweichung zwischen experimentellen und modellierten Konzentrationsverläufen für OME_1 aus Abbildung 4.16 ist konsequenterweise auch bei einigen der Zerfallsprodukten von OME_1 in Abbildung 4.19 zu beobachten. Dennoch wird die anfängliche Methanbildung durch den „DLRConcise2024v2.F“ [89] im Vergleich zu den experimentellen Werten gut wiedergegeben; jedoch wird sie ab einer Temperatur von 1200 K überschätzt und die Vorhersagen der anderen beiden Mechanismen passen besser zu den experimentellen Ergebnissen.

Der Beginn der Formaldehydbildung wird vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] und vom Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] gut wiedergegeben. Allerdings wird in den Mechanismen deutlich mehr Formaldehyd produziert, als experimentell nachgewiesen wurde. Die Formaldehydbildung von Shrestha *et al.* [71] ist im Vergleich zu den anderen beiden

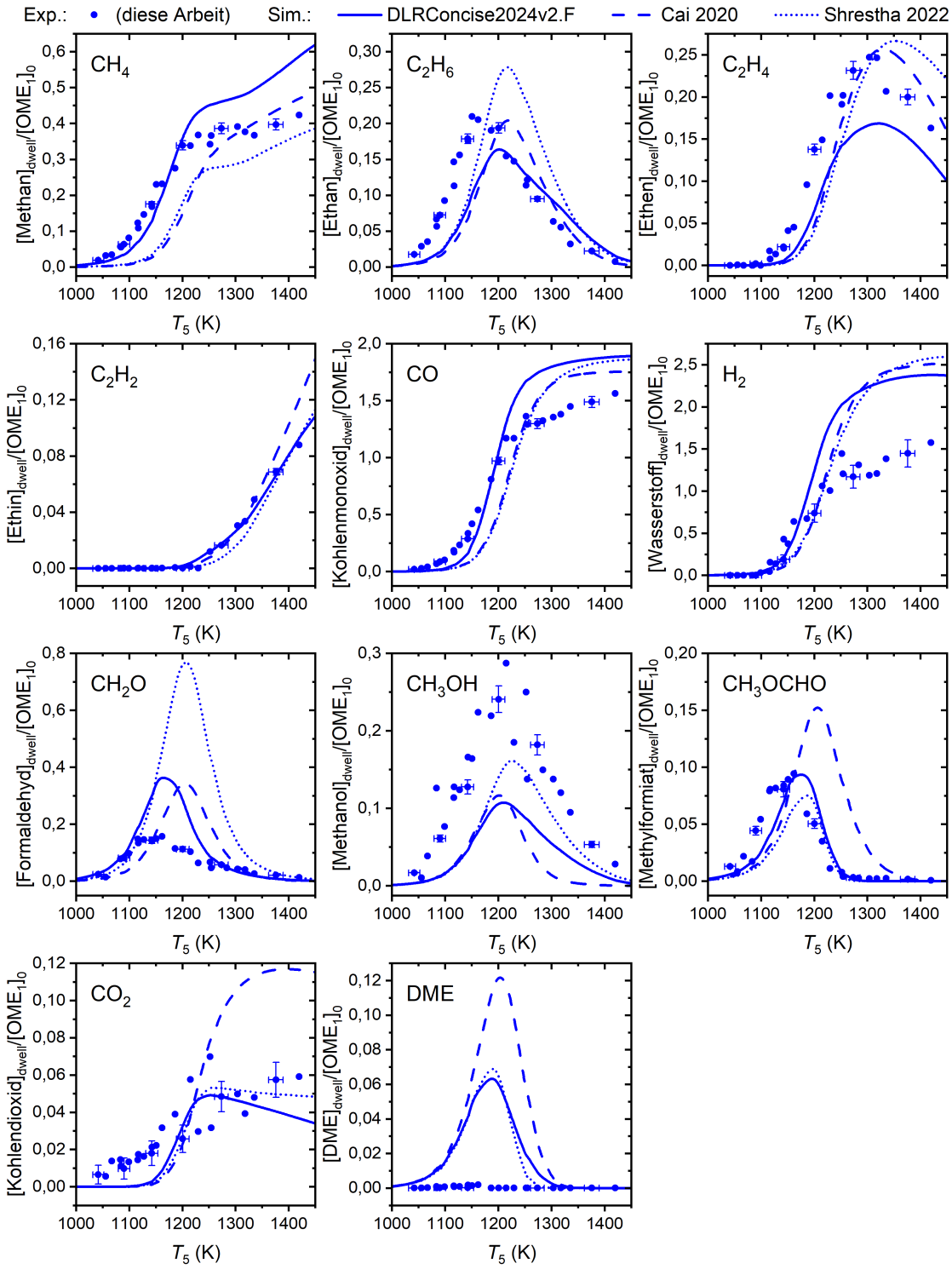


Abbildung 4.19. Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von 500 ppm OME_1 verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

Mechanismen deutlich erhöht. Dieser Befund wurde bereits bei der Pyrolyse von DME beobachtet und diskutiert und ist auf die Verwendung langsamerer Reaktionskoeffizienten für die Reaktion $CH_2O + H \rightleftharpoons HCO + H_2$ zurückzuführen.

Eine große Menge an Methanol konnte experimentell nachgewiesen werden, welche unmittelbar aus dem unimolekularen Zerfall von OME_1 nach Reaktion 4.30 gebildet wird sowie durch den Zerfall von Methylformiat zu Methanol und Kohlenmonoxid (Reaktion 4.40). Wasserstoffabstraktionsreaktionen durch CH_3O können vernachlässigt werden, da diese bereits bei DME entstehen und dabei keine nennenswerten Konzentrationen von Methanol nachgewiesen werden konnten.

Die modellierten Konzentrationsverläufe für Methanol sind von allen drei Mechanismen im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen deutlich unterschätzt, während die Vorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“ [89] und des Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] für Methylformiat in guter Übereinstimmung sind. Dies deutet auf eine bisher unterschätzte Reaktion hin, welche Methanol unabhängig von Methylformiat bildet.

Nach Rate-of-Progress-Analysen mit dem „DLRConcise2024v2.F“ [89] wird Methanol im hohen Maße durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen mit H-Radikalen unter Bildung von CH_2OH abgebaut (siehe Abbildung 4.20). Mit einem geringeren Anteil tragen zusätzlich der unimolekulare Zerfall sowie weitere Wasserstoffabstraktionsreaktionen zum Abbau von Methanol bei. Der Abbau von Methylformiat kann Reaktionen 4.40 bis 4.44 entnommen werden.

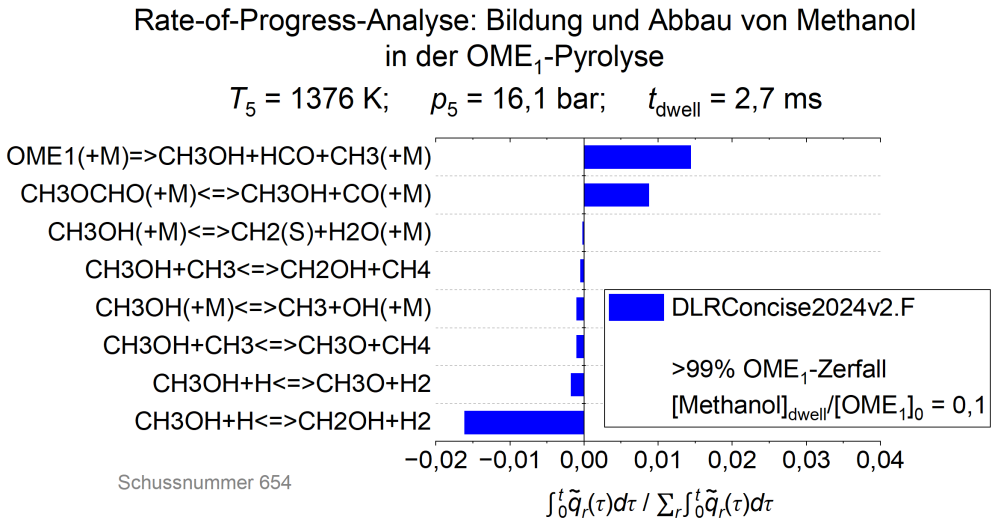


Abbildung 4.20. Rate-of-Progress-Analyse von CH_3OH in der OME_1-Pyrolyse bei über 99% OME_1-Zerfall. Reaktionen, die zu einer Abnahme von CH_3OH führen, sind mit einem negativen Vorzeichen dargestellt.

$$CH_3OCHO\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OH + CO\ (+\ M) \tag{4.40}$$

$$CH_3OCHO + H \rightleftharpoons CH_2OCHO + H_2 \tag{4.41}$$

$$CH_3OCHO + H \rightleftharpoons CH_3OCO + H_2 \tag{4.42}$$

$$CH_2OCHO \rightleftharpoons CH_2O + HCO \tag{4.43}$$

$$CH_3OCO \rightleftharpoons CH_3 + CO_2 \tag{4.44}$$

Im Kontrast zur Unterschätzung der Methanolbildung wird von allen drei Mechanismen eine nicht zu vernachlässigbare Menge an DME vorhergesagt, welche experimentell jedoch nicht reproduziert werden kann. Die größte Menge an DME wird vom Mechanismus von Cai *et al.* [68] vorhergesagt, was auf den hohen Durchsatz von Reaktion 4.27 zurückzuführen ist (vgl. ROP-Analyse in Abbildung 4.18).

Die Vorhersagen der Mechanismen für Ethan, Ethen und Ethin stimmen gut mit den experimentellen Werten überein, auch wenn sie untereinander variieren. Höhere Kohlenwasserstoffe konnten erneut nicht nachgewiesen werden. Die Bildung von Kohlenmonoxid wird im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen leicht überschätzt, wobei für molekularen Wasserstoff etwas größere Abweichungen auftreten.

4.5.1.3 Fazit

Die Experimente zeigen einen etwas schnelleren Zerfall von OME_1 auf, als er von den Mechanismen vorhergesagt wird, mit einer Temperaturdifferenz zwischen 20 und 30 K. Diese Temperaturdifferenz zeigt sich folglich auch in den Konzentrationsprofilen der Zerfallsprodukte.

Im Vergleich zu den Messungen von DME konnten zusätzlich Methanol und Methylformiat als Zerfallsprodukte identifiziert und quantifiziert werden. Methanol wird in den Mechanismen sowohl direkt aus dem Zerfall von OME_1 als auch aus dem Zerfall von Methylformiat gebildet.

Der Konzentrationsverlauf von Methanol wird von allen drei Mechanismen im Vergleich zu den Experimenten bislang jedoch in einer zu geringen Menge vorhergesagt. Zukünftige Reaktionsmechanismen könnten dahingehend verbessert werden. Ein Ansatzpunkt könnte die zu hohe Bildung von Formaldehyd in den Mechanismen bieten.

In allen drei untersuchten Mechanismen bildet sich zusätzlich DME als Zerfallsprodukt von OME_1. In den Experimenten wurde jedoch kein DME gemessen. Dieser Befund bietet ebenfalls einen Ansatzpunkt, um den Zerfall von OME_1 in zukünftigen Reaktionsmechanismen noch genauer beschreiben zu können.

4.5.2 Oxidation von OME_1

4.5.2.1 Abbau von OME_1

Abbildung 4.21 zeigt die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile für OME_1 unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen. Die dazugehörigen modellierten Konzentrationsprofile der drei Mechanismen für molekularen Sauerstoff sind ebenfalls in Abbildung 4.21 dargestellt.

Während in den Experimenten für OME_1 unter pyrolytischen Bedingungen bei einer Temperatur von T_5 = 1163 K ein Zerfall von ungefähr 75% OME_1 beobachtet werden konnte, tritt dieser unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen bereits bei 1150 K auf, unter stöchiometrischen (φ = 1,0) Bedingungen bei 1146 K und unter kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen bei 1140 K. Die Unterschiede liegen unterhalb der experimentellen Messunsicherheit von ±1% für T_5, sodass kein eindeutiger Unterschied bestätigt werden kann. Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich jedoch auch in den Modellkurven, wobei die Temperaturverschiebung zwischen modellierten und experimentellen Konzentrationsprofilen auch unter oxidativen Bedingungen zu beobachten ist.

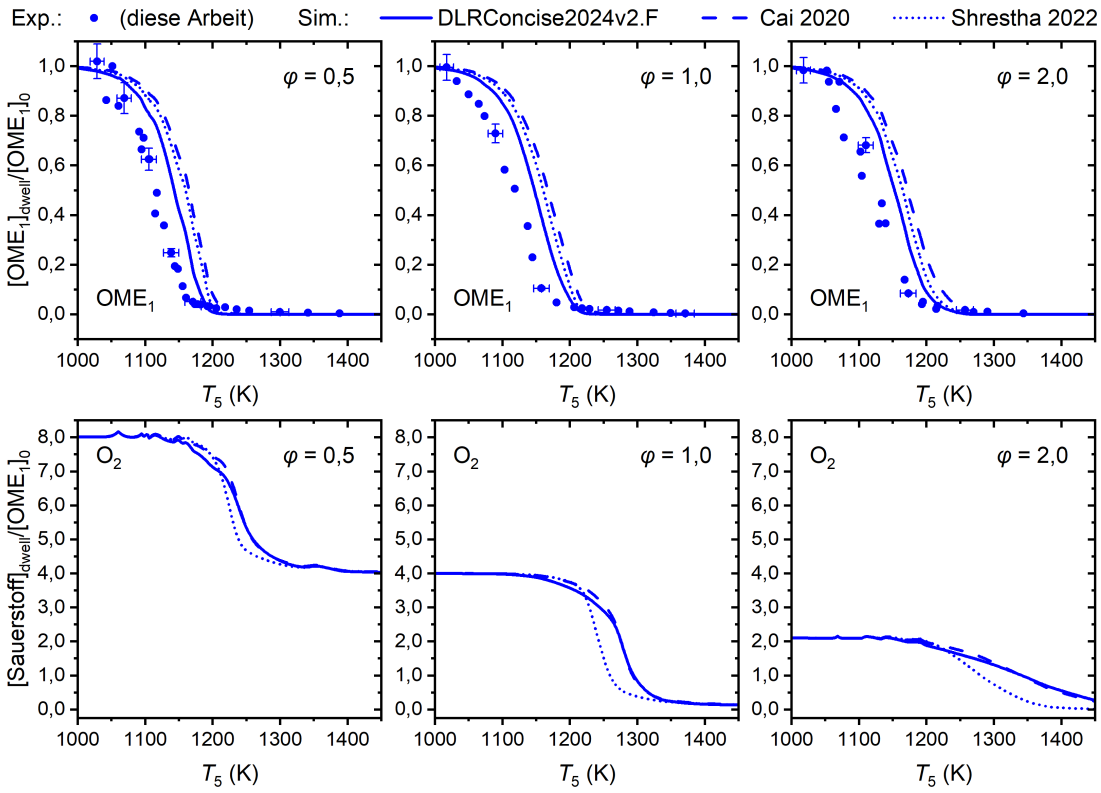


Abbildung 4.21. Oxidativer Abbau von 500 ppm OME_1 mit 1000/2000/4000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

Ein potentiell beschleunigter Abbau durch Reaktionen mit O_2 sowie O-, HO_2- und OH-Radikalen wurde bereits in Kapitel 4.4.2 für DME beschrieben. Die Reaktionen für OME_1 können dabei analog zu den für DME beschriebenen Reaktionen 4.13 bis 4.16 angenommen werden, mit der Ergänzung, dass Wasserstoffabstraktionsreaktionen auch am sekundären C-Atom möglich sind.

Ein leichtes „Rauschen“ kann in den modellierten Kurven für Sauerstoff beobachtet werden, da in den Experimenten mehrere Mischungen für eine zu untersuchende Mischungsbedingung angesetzt wurden und der Sauerstoffanteil dabei geringfügig variierte (vgl. Mischungsbedingungen in Tabelle 4.4). Die Modellierungen basieren auf dem experimentellen Druckprofil sowie den dazugehörigen Mischungsbedingungen jedes Stoßrohrexperiments, weshalb sich diese Konzentrationsschwankungen letztendlich auch in den Modellkurven widerspiegeln.

Abbildung 4.22 zeigt die Ergebnisse einer ROP-Analyse für OME_1 unter oxidativen und stöchiometrischen (φ = 1,0) Mischungsbedingungen. Aufgrund der Vielzahl an beteiligten Reaktionen wurden lediglich die wichtigsten elf Reaktionen berücksichtigt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit hinsichtlich der Umsetzungsraten von OME_1 wurden für die Rechnungen mit den einzelnen Mechanismen die thermodynamischen Randbedingungen unterschiedlicher Schüsse verwendet. Dadurch ergaben sich jeweils unterschiedliche Anfangstemperaturen T_5. Für den „DLRConcise2024v2.F“ [89] wurde das Druckprofil der Schussnummer 780 (T_5 = 1158 K) verwendet, während für die Mechanismen von Cai *et al.* [68] und Shrestha *et al.* [71] das Druckprofil der Schussnummer 767 (T_5 = 1180 K) verwendet wurde. Alle drei Mechanismen weisen dadurch einen Verbrauch von OME_1 zwischen 61% und 71% auf.

Die Ergebnisse der Rate-of-Progress-Analyse für stöchiometrische (φ = 1,0) Mischungsbedingungen verdeutlichen die Beobachtungen der zuvor diskutierten Konzentrationsprofile für OME_1: die pyrolytischen Zerfallskanäle haben auch unter oxidativen Bedingungen aufgrund der hohen Verdünnung weiterhin einen großen Einfluss auf die Abnahme von OME_1. Beispielsweise sind in der Rate-of-Progress-Analyse für den „DLRConcise2024v2.F“ [89] erst an siebter und achter Stelle Reaktionen zu finden, welche sich von jenen unter pyrolytischen Bedingungen unterscheiden, im genaueren Wasserstoffabstraktionsreaktionen mit OH-Radikalen am primären und sekundären C-Atom. Diese weisen jedoch einen Durchsatz auf, vergleichbar mit dem der anderen Reaktionen.

Weiterhin unterscheiden sich die Durchflussraten der verschiedenen Mechanismen untereinander deutlich, was auf Unterschiede in den Reaktionsparametern der einzelnen Reaktionen innerhalb der OME_1-Submechanismen zurückzuführen ist.

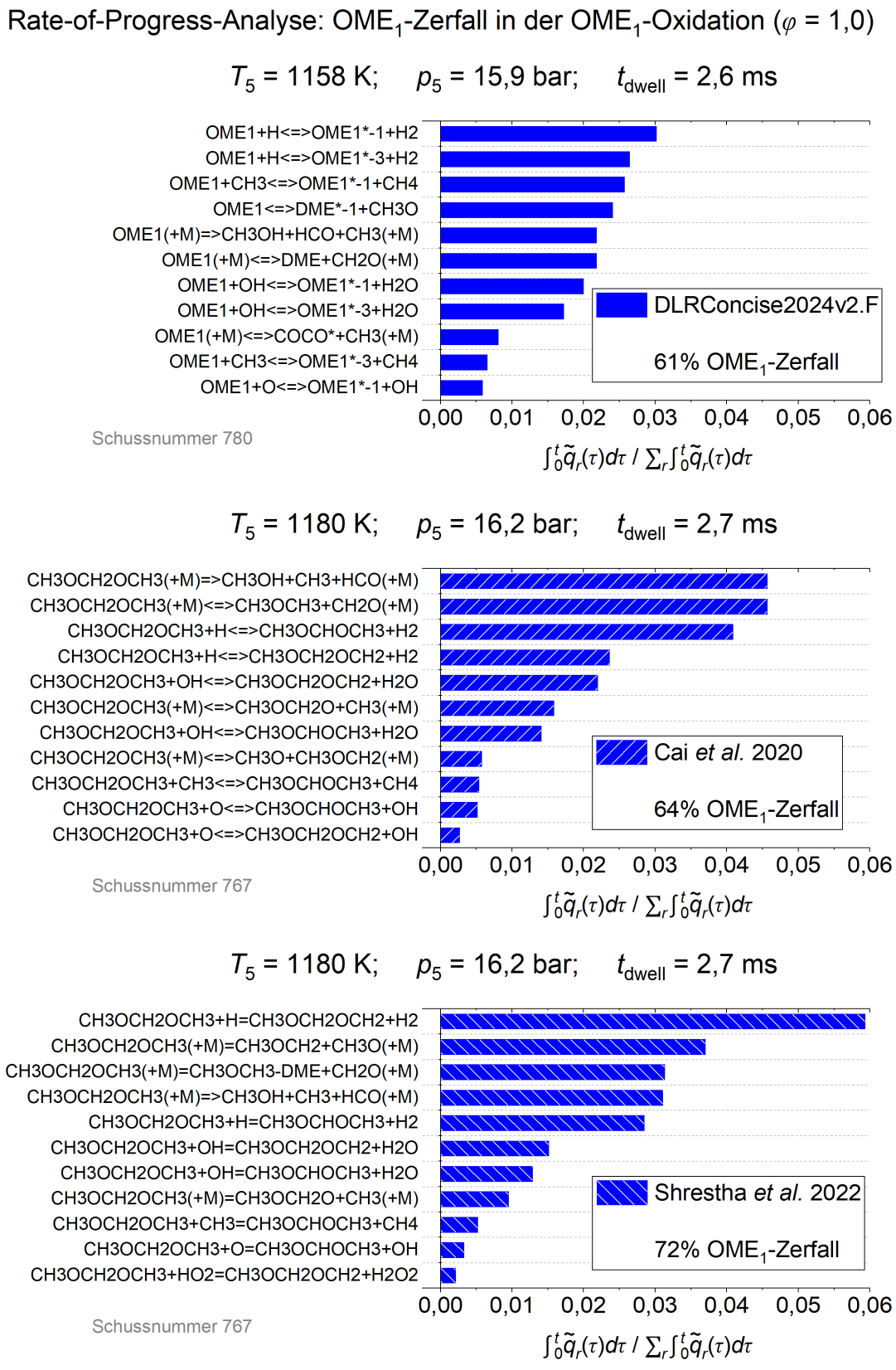


Abbildung 4.22. Rate-of-Progress-Analyse von OME_1 in der OME_1-Oxidation (φ = 1,0) bei 61% bis 72% OME_1-Zerfall

4.5.2.2 Zerfallsprodukte

Die gemessenen und modellierten Zerfallsprodukte des oxidativen Zerfalls von OME_1 unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen sind in Abbildung 4.23 bis 4.25 dargestellt.

Der Anstieg der Methankonzentration wird im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] am besten wiedergegeben, jedoch ist eine leichte Temperaturverschiebung zu beobachten, welche etwas größer für die Mechanismen von Cai *et al.* [68] und Shrestha *et al.* [71] ausfällt. Der oxidative Abbau von Methan wird allerdings vom Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] besser wiedergegeben, da in diesem OH-Radikale schneller gebildet werden (vgl. Diskussion der DME-Oxidation in Kapitel 4.4.2).

Für Ethan steigen die Konzentrationsprofile aller drei Mechanismen bei ähnlichen Temperaturen. Erneut passt der „DLRConcise2024v2.F“ [89] am besten zu den experimentellen Daten, da die anderen beiden Mechanismen etwas mehr Ethan produzieren.

Die gemessenen Daten für Ethen werden von allen drei Mechanismen überschätzt. Weiterhin ist in den experimentellen Daten ein deutlich früherer Abbau von Ethen zu beobachten, als er von den Mechanismen vorhergesagt wird.

Ethin konnte experimentell unter oxidativen Bedingungen nicht gefunden werden, obgleich es von den Mechanismen in geringen Mengen unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen sowie in Spuren für stöchiometrische (φ = 1,0) und kraftstoffarme (φ = 0,5) Bedingungen vorhergesagt wird.

Die Ergebnisse für Formaldehyd, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden von allen drei Mechanismen gut wiedergegeben, wobei der Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] wie bereits bei den Messungen von DME im Vergleich zu den experimentellen Daten und den Vorhersagen der anderen beiden Mechanismen mehr Formaldehyd produziert, die Verläufe für Kohlenmonoxid und Kohlendioxid allerdings besser trifft.

Der Beginn der experimentellen Wasserstoffkonzentrationen wird von den Mechanismen sehr gut wiedergegeben, allerdings wird der Verlauf danach von allen drei Mechanismen überschätzt.

Der experimentelle Anstieg der Methanolkonzentration ähnelt unter allen oxidativen Bedingungen jenem unter pyrolytischen Bedingungen. Ab einer Temperatur von ungefähr 1200 K sinkt die Konzentration von Methanol schlagartig für kraftstoffreiche (φ = 2,0) Bedingungen, während unter pyrolytischen Bedingungen eine langsame Abnahme zu beobachten war und selbst bei Temperaturen über 1400 K noch Methanol nachgewiesen werden konnte. Die abrupte Abnahme von Methanol wird durch einen Anstieg an O-

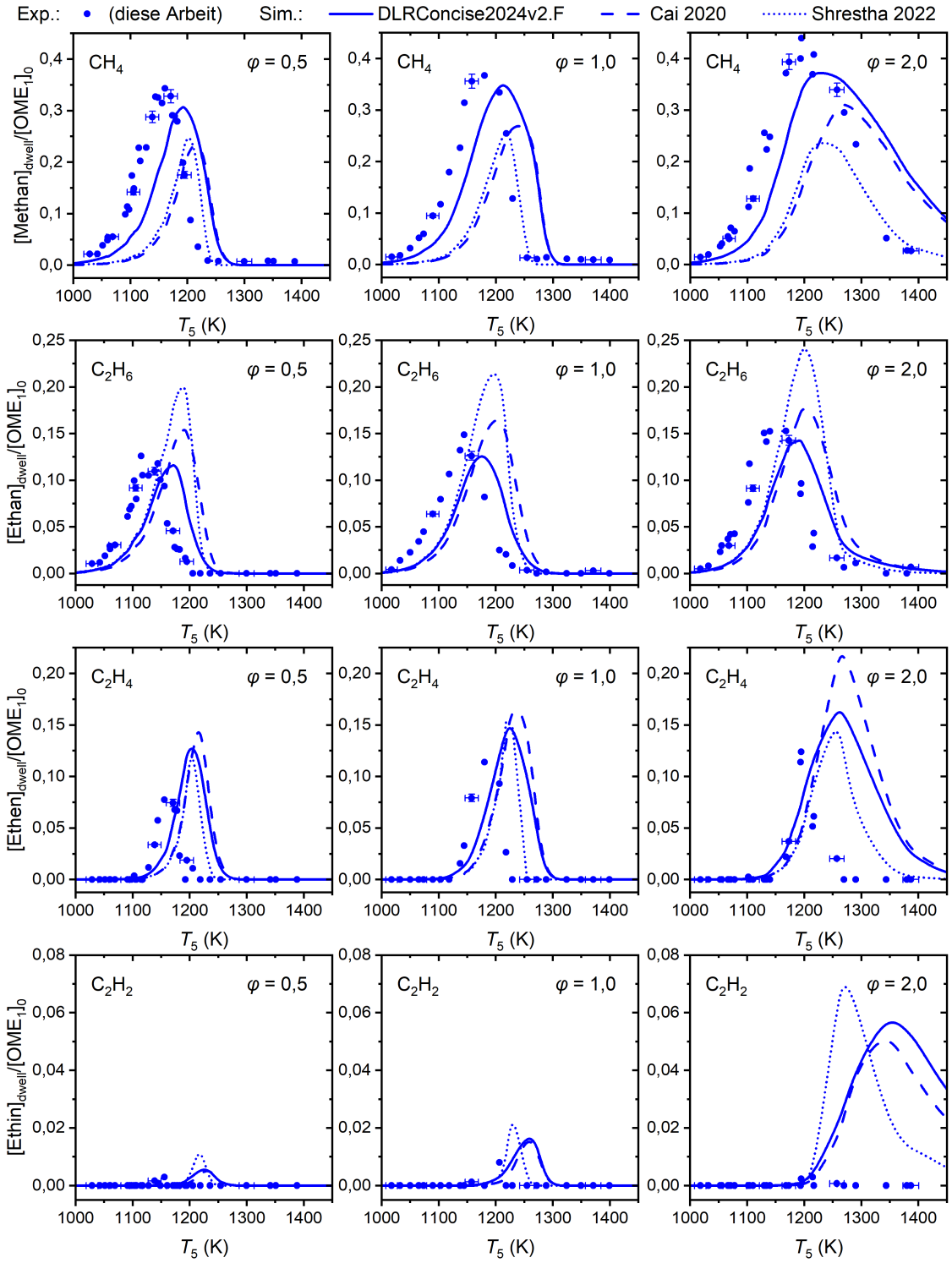


Abbildung 4.23. Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte der Mischung von 500 ppm OME_1 mit 1000/2000/4000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

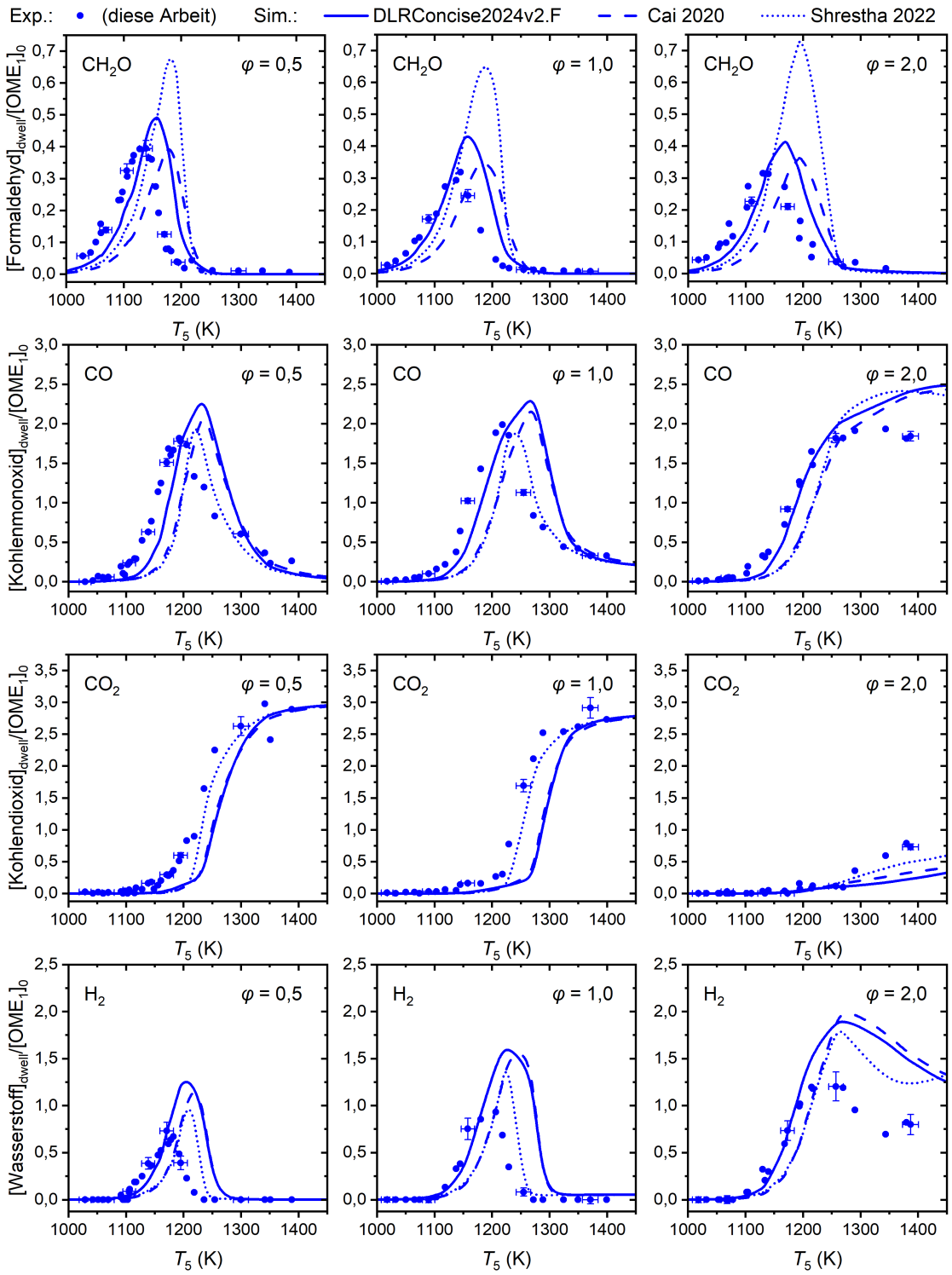


Abbildung 4.24. Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte der Mischung von 500 ppm OME_1 mit 1000/2000/4000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

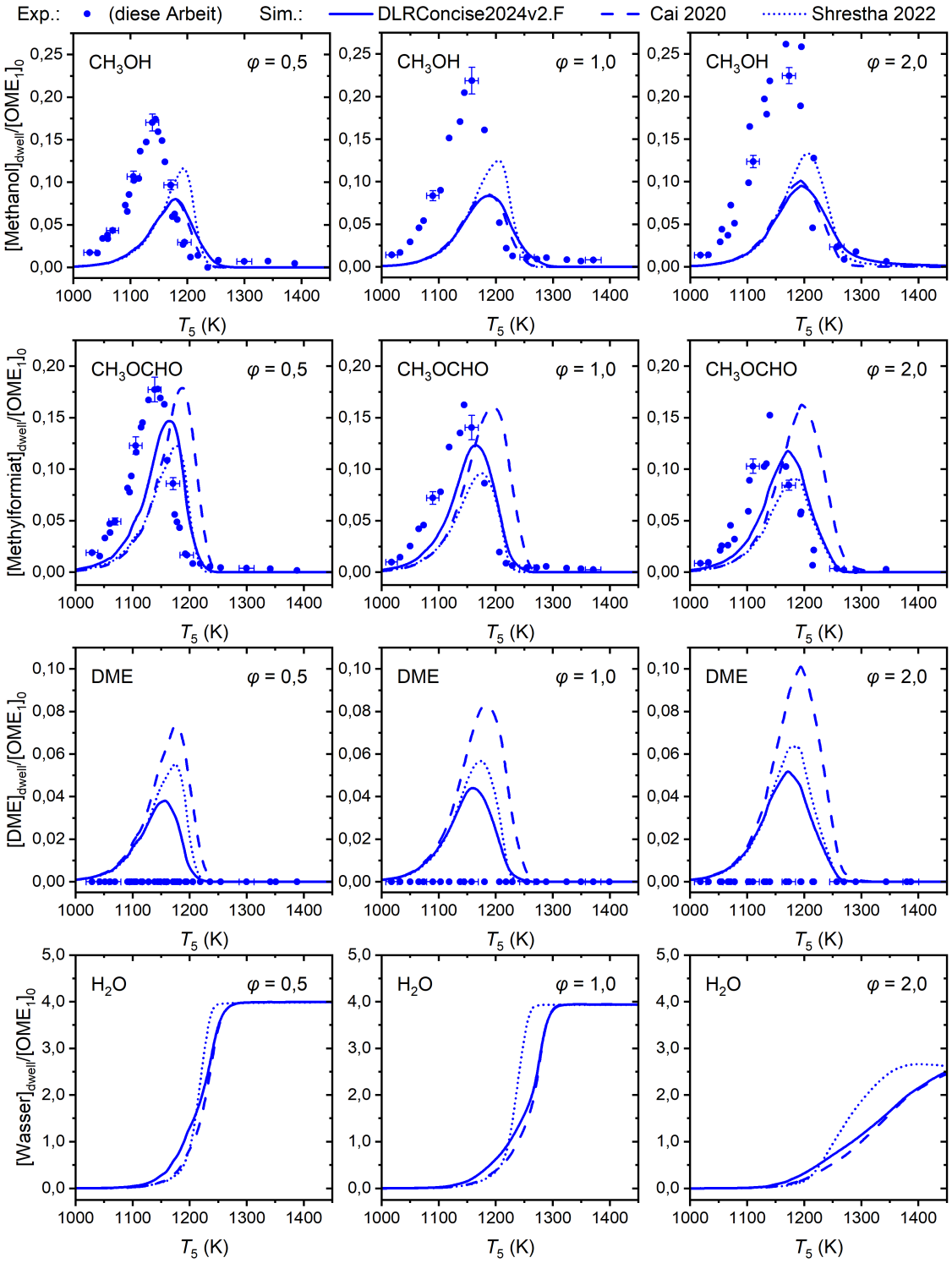


Abbildung 4.25. Bildung von Methanol, Methylformiat, DME und Wasser als Zerfallsprodukte der Mischung von 500 ppm OME_1 mit 1000/2000/4000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

und OH-Radikalen verursacht, welche Methanol zusätzlich zu H- und CH_3-Radikalen über Wasserstoffabstraktionsreaktionen abbauen. Mit steigendem Sauerstoffanteil in der Mischung sinkt die Temperatur, bei der Methanol rasch abnimmt. Unter stöchiometrischen Bedingungen (φ = 1,0) kann dies bereits bei ungefähr 1175 K beobachtet werden und für kraftstoffarme (φ = 0,5) Bedingungen bei ungefähr 1150 K.

Methylformiat wird von allen drei Mechanismen gut wiedergegeben. Der Verlauf von Methylformiat unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen ist vergleichbar mit jenem unter pyrolytischen Bedingungen, während sich die Verläufe unter stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen ähneln und dabei im Vergleich zu den anderen beiden Bedingungen etwas mehr Methylformiat produziert wird.

Auch unter oxidativen Bedingungen wird in den Mechanismen eine signifikante Menge DME erzeugt, da die pyrolytischen Zerfallskanäle und damit der DME erzeugende Reaktionpfad nach Reaktion 4.27 weiterhin eine große Rolle spielen. Laut den Mechanismen wird dadurch, selbst unter kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen, eine maximale Menge von 19 ppm („DLRConcise2024v2.F“ [89]) bis 37 ppm (Cai *et al.* [68]) DME erzeugt. Allerdings konnte DME experimentell auch unter oxidativen Bedingungen nicht nachgewiesen werden.

4.5.2.3 Fazit

Für OME_1 ist unter oxidativen Bedingungen im Vergleich zu pyrolytischen Bedingungen ein beschleunigter Abbau aufgrund von zusätzlichen Reaktionen mit O_2 sowie O-, HO_2- und OH-Radikalen zu beobachten. Aufgrund der hohen Verdünnung ist dieser beschleunigte Abbau jedoch vergleichsweise gering. Dies zeigt sich auch in der Rate-of-Progress-Analyse unter oxidativen und stöchiometrischen (φ = 1,0) Mischungsbedingungen, in der unimolekulare Zerfallsreaktionen weiterhin einen großen Einfluss auf den Abbau von OME_1 haben. Weiterhin ist, wie unter pyrolytischen Bedingungen, auch unter oxidativen Bedingungen eine Temperaturdifferenz zwischen den Modellierungen und den experimentellen Konzentrationsprofilen zu beobachten.

Die wichtigsten Zerfallsprodukte werden von den untersuchten Reaktionsmechanismen insgesamt gut beschrieben. Methanol wird in den Modellierungen jedoch auch unter oxidativen Bedingungen im Vergleich zu den Experimenten in zu geringen Konzentrationen vorhergesagt. Im Gegensatz dazu wird DME in den Modellierungen in signifikanten Mengen gebildet, konnte experimentell jedoch nicht nachgewiesen werden. In beiden Fällen ergibt sich dadurch die Möglichkeit, die Reaktionsmechanismen für OME_1 weiterzuentwickeln.

4.6 Oxymethylenether$_2$ (OME$_2$)

OME$_2$ wurde sowohl pyrolytisch als auch in Gegenwart von molekularem Sauerstoff unter drei Mischungsbedingungen untersucht: kraftstoffreich ($\varphi = 2{,}0$), stöchiometrisch ($\varphi = 1{,}0$) und kraftstoffarm ($\varphi = 0{,}5$) (siehe Tabelle 4.5). Der Kraftstoffanteil in der Mischung wurde dabei möglichst konstant auf 489 ppm gehalten.

Die für die Experimente verwendete Probe von OME$_2$ war mit geringen Mengen an Nebenprodukten aus dem Herstellungsprozess verunreinigt (96,0% OME$_2$, 2,1% OME$_1$, 1,2% Formaldehyd, 0,6% Methanol, 0,1% Methylformiat)[1], welche in den Modellrechnungen als Anfangskonzentrationen berücksichtigt wurden.

Die experimentellen Ergebnisse von OME$_2$ wurden mit den Modellvorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“ [89] sowie den Mechanismen von Cai *et al.* [68] und Shrestha *et al.* [71] verglichen.

Tabelle 4.5. Überblick der Mischungen und Versuchsbedingungen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit OME$_2$

	Mischung (verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xe)		Experimentelle Bedingungen	
	OME$_2$[a)] (ppm)	Sauerstoff[b)] (ppm)	p_5 (bar)	T_5 (K)
Pyrolyse	489	–	16,1 ± 0,3	987 – 1439
$\varphi = 0{,}5$	489	5040 ± 18	16,1 ± 0,2	988 – 1372
$\varphi = 1{,}0$	489	2523 ± 41	16,0 ± 0,4	979 – 1382
$\varphi = 2{,}0$	489	1303 ± 11	16,1 ± 0,3	986 – 1383

[a)] 96,0% OME$_2$, 2,1% OME$_1$, 1,2% Formaldehyd, 0,6% Methanol, 0,1% Methylformiat

[b)] Die Konzentrationsbreite für Sauerstoff resultiert aus den unterschiedlichen Mischungen.

4.6.1 Pyrolyse von OME$_2$

4.6.1.1 Abbau von OME$_2$

Abbildung 4.26 zeigt die experimentellen Ergebnisse der Produktgaskonzentration von OME$_2$ im Vergleich zu den Modellvorhersagen der Mechanismen „DLRConcise2024v2.F“ [89], Cai *et al.* [68] und Shrestha *et al.* [71].

Auch für OME$_2$ wird in den Experimenten dieser Arbeit ein Zerfall bei niedrigeren Temperaturen beobachtet, als er von den Mechanismen vorhergesagt wird. Während der „DLRConcise2024v2.F“ [89] die Ergebnisse für OME$_1$ noch am besten vorhersagt, passen

[1] Die Stoffmengenanteile der Nebenprodukte wurden durch gaschromatographische Analysen aus dem Mischkessel nachgewiesen.

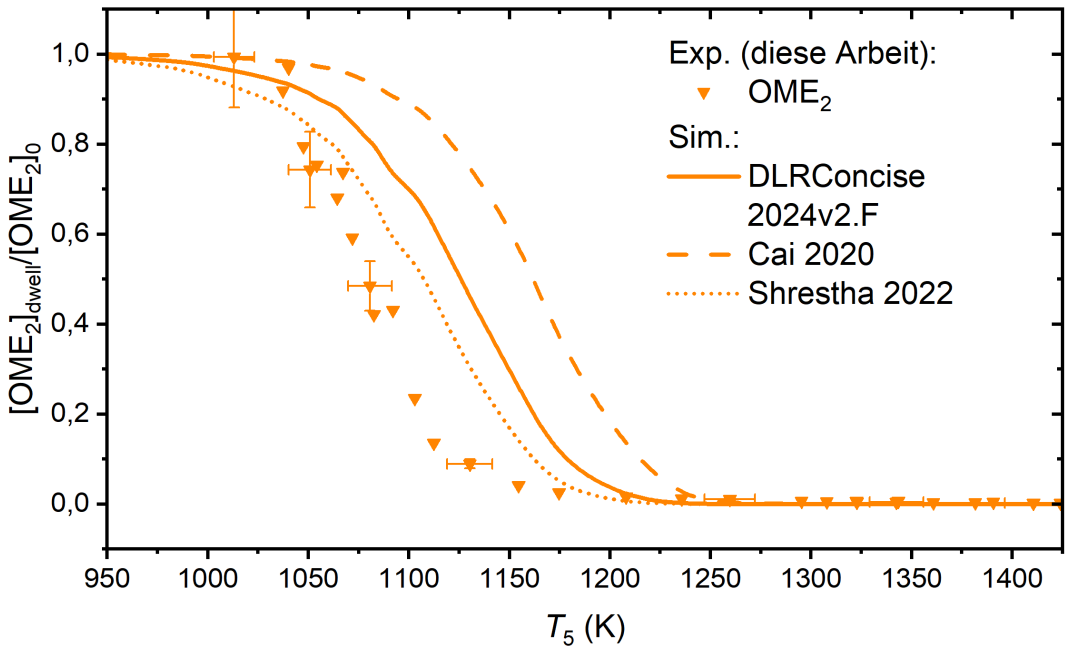


Abbildung 4.26. Pyrolytischer Abbau von 489 ppm OME_2 verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

für OME_2 die Ergebnisse von Shrestha *et al.* [71] am besten zu den experimentellen Ergebnissen. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Abweichung jedoch leicht zwischen den Vorhersagen von Shrestha *et al.* [71] im Vergleich zu den experimentellen Daten. Bei einem Zerfall von 50% OME_2 beträgt die Abweichung im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen für Shrestha *et al.* [71] ungefähr 25 K, 45 K für den „DLRConcise2024v2.F“ [89] und 80 K für den Mechanismus von Cai *et al.* [68].

In Abbildung 4.27 sind die verschiedenen Zerfallskanäle des OME_2-Submechanismus qualitativ in einem Reaktionsflussdiagramm dargestellt, basierend auf dem „DLRConcise-2024v2.F“ [89].

Analog zu OME_1 zerfällt auch OME_2 über einen primären Zerfallskanal (Reaktion 4.45) und einen sekundären Zerfallskanal (Reaktion 4.46). Durch das Vorhandensein einer zusätzlichen Methoxy-Gruppe ergibt sich für OME_2 ein weiterer Zerfallskanal durch den Bindungsbruch zwischen dem zentralen Sauerstoffatom und einem benachbarten Kohlenstoffatom (Reaktion 4.47).

$$CH_3OCH_2OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OCH_2OCH_2O + CH_3\ (+\ M) \tag{4.45}$$

$$CH_3OCH_2OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OCH_2OCH_2 + CH_3O\ (+\ M) \tag{4.46}$$

$$CH_3OCH_2OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OCH_2O + CH_3OCH_2\ (+\ M) \tag{4.47}$$

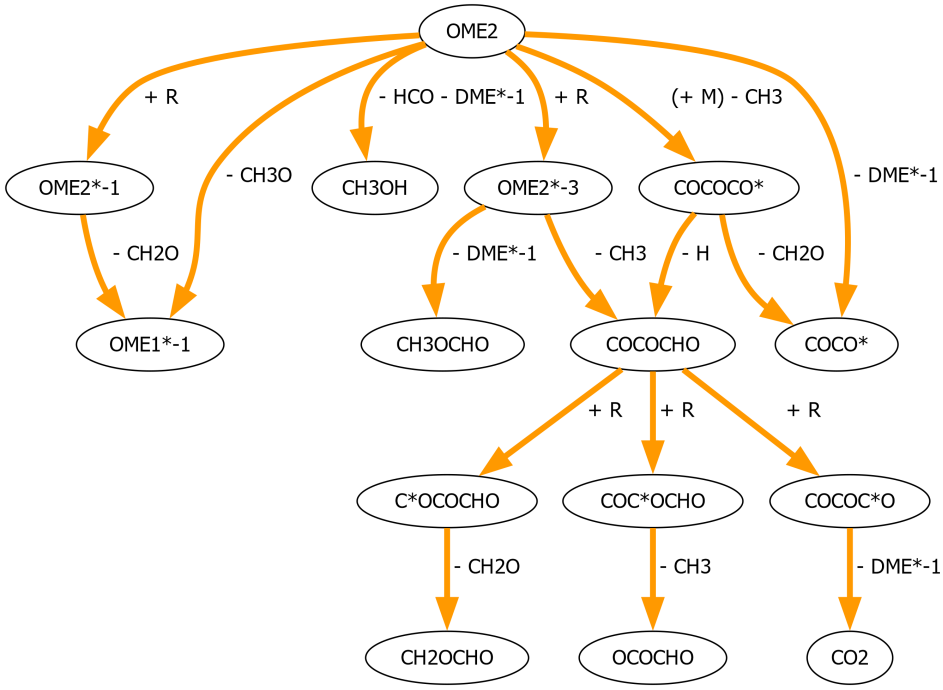


Abbildung 4.27. Reaktionsflussdiagramm des OME_2-Submechanismus, basierend auf dem „DLRConcise2024v2.F“ [89]

Nach den untersuchten Reaktionsmechanismen zerfällt $CH_3OCH_2OCH_2O$ aus dem primären Zerfallskanal zu Formaldehyd und Methylformiat oder unter Wasserstoffabspaltung zu Methoxymethylformiat (CH_3OCH_2OCHO). Methoxymethylformiat wurde in den Experimenten dieser Arbeit zwar nicht nachgewiesen, jedoch in geringen Mengen in den Arbeiten von De Ras *et al.* [72, 74] unter pyrolytischen Bedingungen in einem Quarzröhrenreaktor. Für den Zerfall von $CH_3OCH_2OCH_2$ aus dem sekundären Zerfall sowie CH_3OCH_2O und CH_3OCH_2 aus dem dritten Zerfallskanal sei auf die Diskussion von OME_1 und DME in Kapitel 4.4.1 und 4.5.1 verwiesen.

Im „DLRConcise2024v2.F“ [89] und im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] ist analog zu Reaktion 4.30 für OME_1, die Methanol erzeugende Reaktion 4.48 implementiert. Shrestha *et al.* [71] implementierten zusätzlich unimolekulare Zerfallskanäle nach Reaktion 4.49 und 4.50. Methoxymethanol (CH_3OCH_2OH) aus Reaktion 4.50 ist zwar stabil, konnte allerdings in den Experimenten dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden, jedoch erneut in geringen Mengen in den Experimenten von De Ras *et al.* [72, 74].

$$CH_3OCH_2OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OH + HCO + CH_3OCH_2\ (+\ M) \tag{4.48}$$

$$CH_3OCH_2OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons OME_1 + CH_2O\ (+\ M) \tag{4.49}$$

$$CH_3OCH_2OCH_2OCH_3\ (+\ M) \rightleftharpoons CH_3OCH_2OH + HCO + CH_3\ (+\ M) \tag{4.50}$$

Weiterhin zerfällt OME_2 durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen am primären und sekundären C-Atom und bildet $CH_2OCH_2OCH_2OCH_3$ (primär) und $CH_3OCHOCH_2OCH_3$ (sekundär). Die Bildung beider Radikale ist in den Mechanismen von Cai *et al.* [68] und Shrestha *et al.* [71] ebenfalls als unimolekulare Zerfallsreaktion unter Wasserstoffabspaltung implementiert, während der „DLRConcise2024v2.F“ [89] diese Reaktionen aufgrund der hohen Aktivierungsenergie vernachlässigt.

In allen drei Mechanismen zerfällt $CH_2OCH_2OCH_2OCH_3$ aus dem primären Zerfall ausschließlich zu $CH_3OCH_2OCH_2$ und CH_2O (vgl. Reaktion 4.37 in Kapitel 4.5.1). $CH_3OCHOCH_2OCH_3$ aus dem sekundären Zerfall zerfällt entweder zu CH_3OCHO (Methylformiat) und CH_3OCH_2 oder zu CH_3OCH_2OCHO (Methoxymethylformiat) und CH_3.

Angesichts der begrenzten Verfügbarkeit experimenteller Literaturdaten für OME_2 stammen die meisten Reaktionsparameter für den unimolekularen Zerfall oder für Wasserstoffabstraktionsreaktionen, welche in den drei Mechanismen implementiert sind, entweder aus quantenchemischen Berechnungen [72] oder wurden durch Analogieschlüsse mit DME, OME_1, Diethoxymethan (DEM, $(C_2H_5O)_2CH_2$) [194] und Diethylether (DEE, $(C_2H_5)_2O$) [195] abgeleitet.

Abbildung 4.28 zeigt anhand einer Rate-of-Progress-Analyse den Einfluss der verschiedenen Reaktionen innerhalb der drei Reaktionsmechanismen, welche zur Abnahme von OME_2 in der Pyrolyse führen. Um vergleichbare Zersetzungsraten von ungefähr 70% zu erreichen, wurden die Rechnungen anhand unterschiedlicher Schüsse und somit variierenden Temperaturbedingungen durchgeführt. Informationen hinsichtlich Temperatur, Druck und Schussnummer können Abbildung 4.28 entnommen werden.

Neben den unimolekularen Zerfallsreaktionen wird OME_2 im hohen Maße in allen drei Mechanismen durch Wasserstoffabstraktionen mit H- und CH_3-Radikalen abgebaut, wobei diese im Mechanismus von Cai *et al.* [68], im Gegensatz zu den anderen beiden Mechanismen und entgegen den Erwartungen aus den Beobachtungen der BDEs (vgl. Abbildung 4.1), am sekundären C-Atom gegenüber dem primären bevorzugt werden. Auffällig ist auch der große Anteil des Durchsatzes von Wasserstoffabstraktionsreaktionen mit CH_3 am sekundären C-Atom in den Mechanismen von Cai *et al.* [68] und Shrestha *et al.* [71], welche im „DLRConcise2024v2.F“ [89] fast den geringsten Durchsatz aufweisen. Den niedrigsten Beitrag zum Zerfall von OME_2 leistet im „DLRConcise2024v2.F“ [89] der Bindungsbruch der *p*-C-O-Bindung (primärer Zerfallskanal), welcher auch im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] fast den geringsten Durchsatz aufweist. Mit Verweis auf die BDEs (vgl. Abbildung 4.1) wäre zu erwarten, dass dieser Zerfallskanal der dominanteste sei, was zumindest im Mechanismus von Cai *et al.* [68] zu beobachten ist.

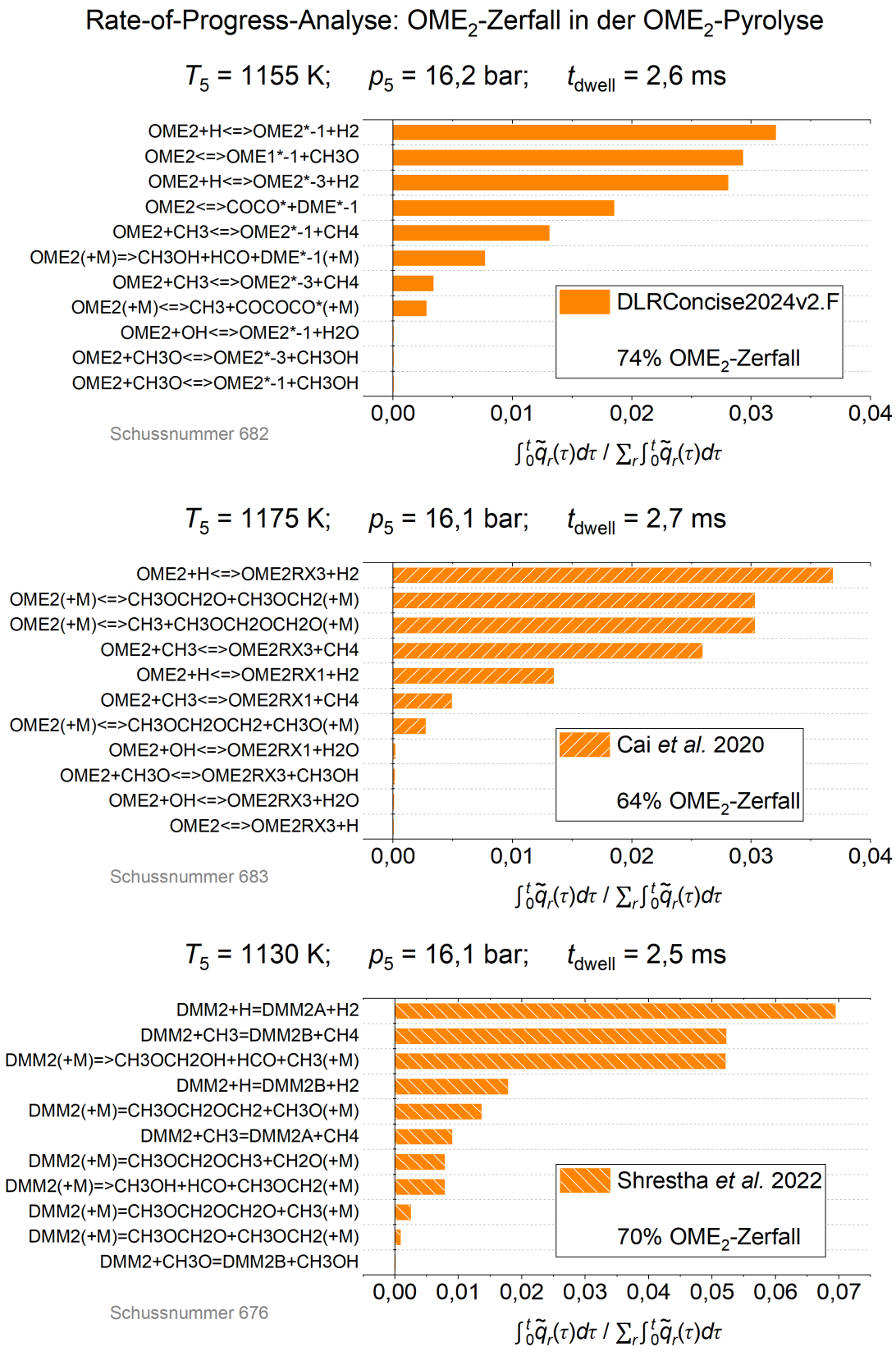


Abbildung 4.28. Rate-of-Progress-Analyse von OME_2 in der OME_2-Pyrolyse bei ungefähr 70% OME_2-Zerfall

4.6.1.2 Zerfallsprodukte

Abbildung 4.29 zeigt die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile der Zerfallsprodukte aus dem pyrolytischen Zerfall von OME_2. Im Vergleich zu OME_1 konnten die gleichen Zerfallsprodukte identifiziert werden, jedoch keine neuen. Die Ergebnisse sind auf die Anfangskonzentration von OME_2 normiert und gegenüber der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle aufgetragen.

Die modellierten Konzentrationsprofile für Methan weisen geringe Abweichungen gegenüber den experimentellen Ergebnissen auf. Bis zu einer Temperatur von 1200 K gibt der Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] die gemessenen Konzentrationen für Methan gut wieder. Bei höheren Temperaturen werden diese von Shrestha *et al.* [71] leicht unterschätzt, während sie von den anderen beiden Mechanismen überschätzt werden.

Die Konzentrationen für Ethan, Ethen und Ethin werden von den Mechanismen im Vergleich zu den experimentellen Messungen unterschätzt, mit der größten Abweichung für Ethen durch den „DLRConcise2024v2.F“ [89]. Weiterhin ist der Beginn der modellierten Ethan- und Ethenproduktion etwas zu höheren Temperaturen verschoben, obwohl Methan und Ethan beide jeweils über CH_3-Radikale erzeugt werden und die Temperaturverschiebung für Methan weniger ausgeprägt ist.

Die Produktion von Kohlenmonoxid und molekularem Wasserstoff wird von allen Mechanismen überschätzt, wobei der Mechanismus von Cai *et al.* [68] die geringsten Abweichungen aufweist.

Der Beginn der Bildung von Formaldehyd wird vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] und vom Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] in Bezug auf die experimentellen Daten gut wiedergegeben. Beide Mechanismen bevorzugen den sekundären Zerfallskanal (Reaktion 4.46) gegenüber dem primären, nach welchem CH_3O als Vorläufer von Formaldehyd gebildet wird. Ab einer Temperatur von ungefähr 1100 K wird die experimentelle Formaldehydkonzentration von beiden Mechanismen überschätzt. Die Vorhersagen von Cai *et al.* [68] für Formaldehyd stimmen in Bezug auf Form und Maximalwert der Konzentrationskurve gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, jedoch sind die modellierten Konzentrationen um ungefähr 60 K zu höheren Temperaturen verschoben.

Wie bei OME_1 konnte auch für OME_2 eine große Menge Methanol nachgewiesen werden. Da der Mechanismus von Cai *et al.* [68] nicht den Methanol erzeugenden unimolekularen Zerfall nach Reaktion 4.48 beinhaltet, ist für diesen nahezu keine Methanolbildung zu beobachten. Allerdings wird auch im „DLRConcise2024v2.F“ [89] und im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71], in denen Reaktion 4.48 implementiert ist, im Vergleich zu den experimentellen Daten deutlich zu wenig Methanol erzeugt.

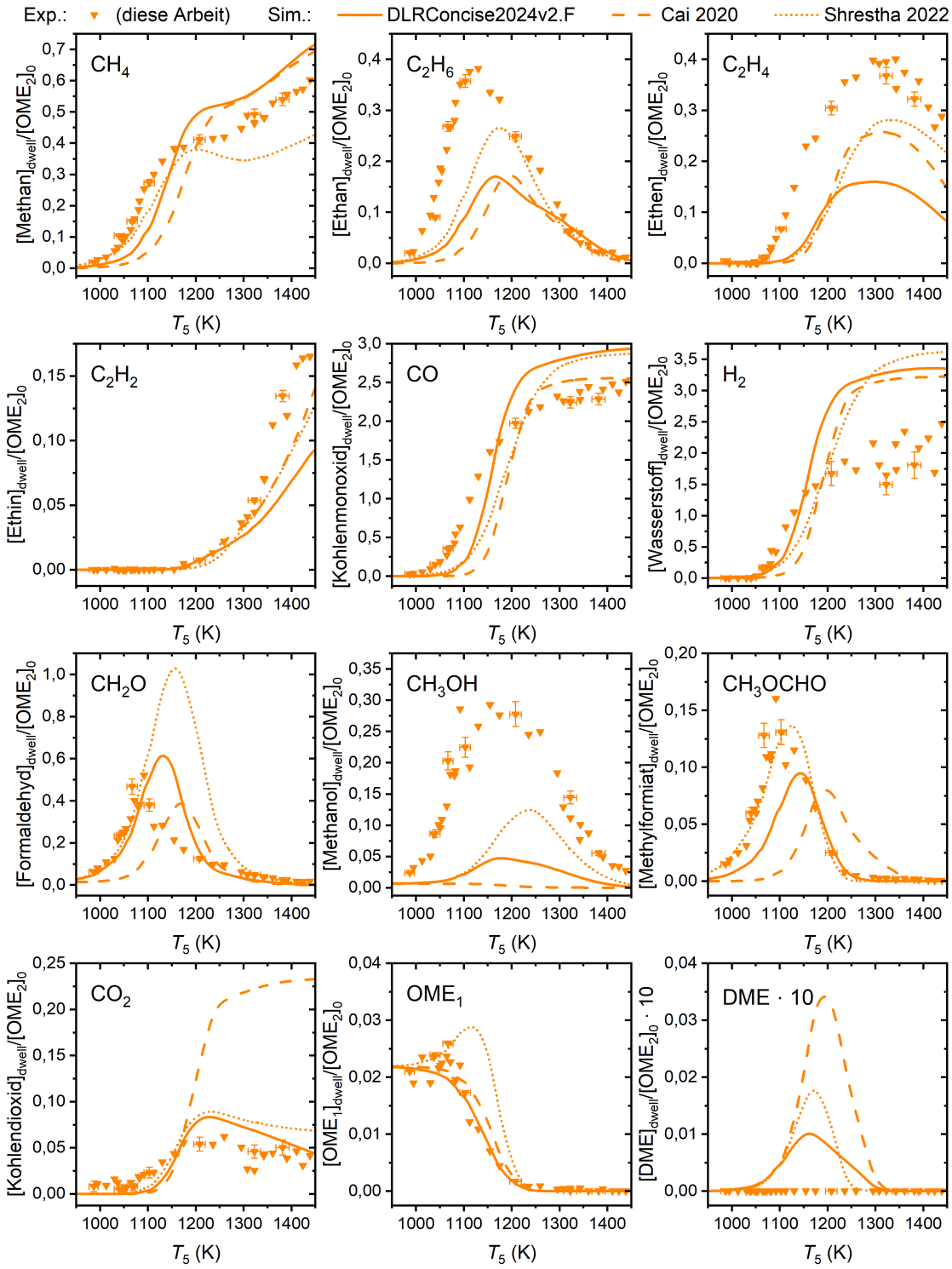


Abbildung 4.29. Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von 489 ppm OME_2 verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

Die experimentelle Konzentration von Methylformiat stimmt gut mit den Vorhersagen des Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] überein. Die beiden anderen Mechanismen unterschätzen die Konzentration und zeigen eine Temperaturverschiebung zu höheren Temperaturen, wobei der Mechanismus von Cai *et al.* [68] etwas stärker abweicht.

Eine geringe Menge von CO_2 wurde experimentell nachgewiesen, welche vom „DLR-Concise2024v2.F“ [89] und vom Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] gut vorhergesagt wird. Der Mechanismus von Cai *et al.* [68] erzeugt deutlich mehr CO_2 als experimentell gemessen wurde.

Der experimentell gemessene Abbau von OME_1 als Bestandteil der Verunreinigungen wird vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] und vom Mechanismus von Cai *et al.* [68] sehr gut wiedergegeben, während OME_1 vom Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] etwas verzögert abgebaut wird. Zusätzlich wird vom Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] eine geringe Menge an OME_1 aus dem unimolekularen Zerfall von OME_2 nach Reaktion 4.49 erzeugt, wodurch die Vorhersagen für OME_1 leicht steigen. DME konnte nicht gemessen werden und wurde von den Mechanismen auch nicht vorhergesagt.

4.6.1.3 Fazit

Die Experimente zeigen auch für OME_2 einen etwas schnelleren Zerfall als von den Reaktionsmechanismen vorhergesagt. Die Temperaturdifferenz ist im Vergleich zu OME_1 nochmals leicht erhöht und liegt zwischen 25 und 80 K.

Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit experimenteller Literaturdaten zu OME_2 basieren die Reaktionsparameter der in dieser Arbeit verwendeten Mechanismen auf Analogien zu strukturell ähnlichen Verbindungen (z. B. OME_1) sowie auf quantenchemischen Berechnungen [72]. Mit zunehmender Molekülgröße steigt zudem die Anzahl möglicher Zerfallsreaktionen, sodass sich die dominierenden Reaktionspfade von OME_2 zwischen den Mechanismen deutlich unterscheiden. Weitere experimentelle Untersuchungen könnten hier zur Verbesserung der Mechanismen beitragen.

Experimentell wurde weder die Bildung von OME_1 noch von DME beobachtet. Beide Moleküle werden nicht von den Mechanismen vorhergesagt, mit der Ausnahme, dass sich im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] geringe Mengen OME_1 über den unimolekularen Zerfall $OME_2 \rightleftharpoons OME_1 + CH_2O$ bilden (vgl. ROP-Analyse in Abbildung 4.28).

Die Bildung von Methanol wird wie bei OME_1 auch für OME_2 von den Mechanismen unterschätzt. Besonders deutlich zeigt sich dies im Mechanismus von Cai *et al.* [68], in dem Methanol nahezu gar nicht gebildet wird. Diese Abweichungen bieten einen Ansatzpunkt zur weiteren Optimierung der Mechanismen.

4.6.2 Oxidation von OME_2

4.6.2.1 Abbau von OME_2

Abbildung 4.30 zeigt die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile für OME_2 unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen. Die dazugehörigen modellierten Konzentrationsprofile der drei Mechanismen für molekularen Sauerstoff sind ebenfalls in Abbildung 4.30 dargestellt.

Wie bei DME und OME_1 wird der Abbau von OME_2 in Gegenwart von Sauerstoff aufgrund der hohen Verdünnung in den durchgeführten Experimenten nur geringfügig durch zusätzliche Reaktionen mit O-, OH- und HO_2-Radikalen beschleunigt. Zwischen kraftstoffreichen (φ = 2,0) und pyrolytischen Bedingungen ist experimentell kein schnellerer Abbau zu beobachten. Mit steigendem Sauerstoffanteil kann jedoch für stöchiometrische (φ = 1,0) und kraftstoffarme (φ = 0,5) Bedingungen ab einem Zerfall von ungefähr 30% OME_2 ein beschleunigter Abbau beobachtet werden.

Bis zum vollständigen Zerfall von OME_2 beträgt die Temperaturdifferenz gegenüber dem Konzentrationsprofil unter pyrolytischen Bedingungen für stöchiometrische (φ = 1,0)

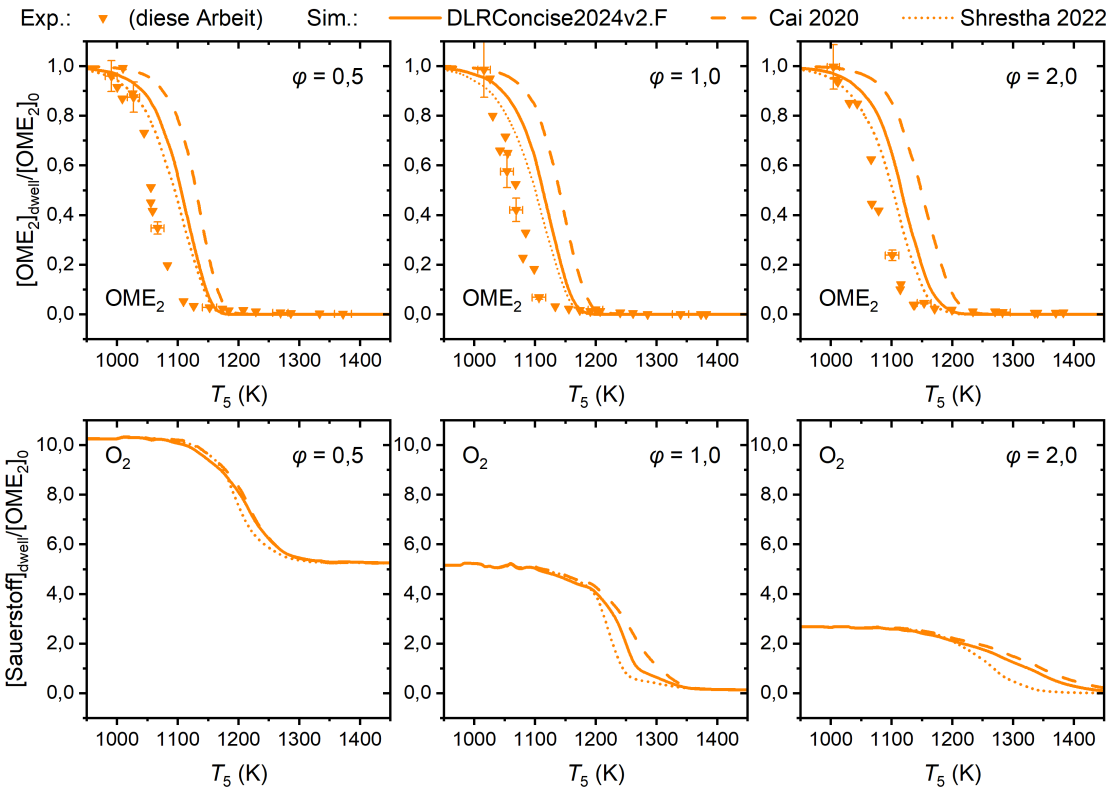


Abbildung 4.30. Oxidativer Abbau von 489 ppm OME_2 mit 1250/2500/5000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

und kraftstoffarme (φ = 0,5) Bedingungen ungefähr 20 K. Diese Beobachtung wird auch von den Reaktionsmechanismen wiedergegeben, jedoch in einer leicht geringeren Ausprägung für den Mechanismus von Shrestha *et al.* [71].

In Abbildung 4.31 sind die Ergebnisse einer Rate-of-Progress-Analyse für OME_2 unter oxidativen und stöchiometrischen (φ = 1,0) Mischungsbedingungen dargestellt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit hinsichtlich der Umsetzungsraten von OME_2 wurden erneut unterschiedliche Schüsse und somit verschiedene Anfangstemperaturen T_5 für die Rechnungen mit den einzelnen Mechanismen verwendet, um Zersetzungsraten von ungefähr 75% zu erreichen. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Reaktionen sind lediglich die wichtigsten elf Reaktionen dargestellt. Informationen für Temperatur, Druck und Schussnummer können Abbildung 4.31 entnommen werden.

Im Vergleich zu den Rate-of-Progress-Analysen von OME_1 unter oxidativen Bedingungen, ist in jenen für OME_2 ein deutlich größerer Umsatz durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen mit OH-Radikalen zu beobachten. Unter Berücksichtigung der Rahmenbedingungen der durchgeführten Rate-of-Progress-Analyse aus Abbildung 4.31, weisen Wasserstoffabstraktionsreaktionen am primären C-Atom mit OH-Radikalen für den „DLR-Concise2024v2.F“ [89] und den Mechanismus von Cai *et al.* [68] sogar den größten Durchsatz auf.

Wasserstoffabstraktionsreaktionen durch H-Radikale sind im „DLRConcise2024v2.F“ [89] an zweiter und dritter Stelle, mit einem etwas höheren Durchsatz am primären C-Atom. Im Mechanismus von Cai *et al.* [68] sind Wasserstoffabstraktionsreaktionen durch H- und CH_3-Radikale an zweiter und dritter Stelle, beide jedoch jeweils am sekundären C-Atom.

Im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] weisen Wasserstoffabstraktionsreaktionen durch H-Radikale am primären C-Atom weiterhin den höchsten Durchsatz auf. Generell sind im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] die wichtigsten drei Reaktionen mit dem höchsten Durchsatz unter oxidativen Bedingungen identisch zu jenen unter pyrolytischen Bedingungen. Neue Reaktionen treten erst an vierter und fünfter Stelle auf, dabei handelt es sich um Wasserstoffabstraktionsreaktionen mit OH-Radikalen. Diese zeigen am sekundären C-Atom einen höheren Durchsatz, haben jedoch beide im Vergleich zu den wichtigsten drei Reaktionen einen geringeren Durchsatz.

Generell haben die Reaktionen, welche unter pyrolytischen Bedingungen von Bedeutung waren, auch unter oxidativen Bedingungen in allen Mechanismen weiterhin einen hohen Durchsatz. Aufgrund der höheren Reaktivität unter oxidativen Bedingungen steigt jedoch der Durchsatz von Wasserstoffabstraktionsreaktionen mit H- oder CH_3-Radikalen.

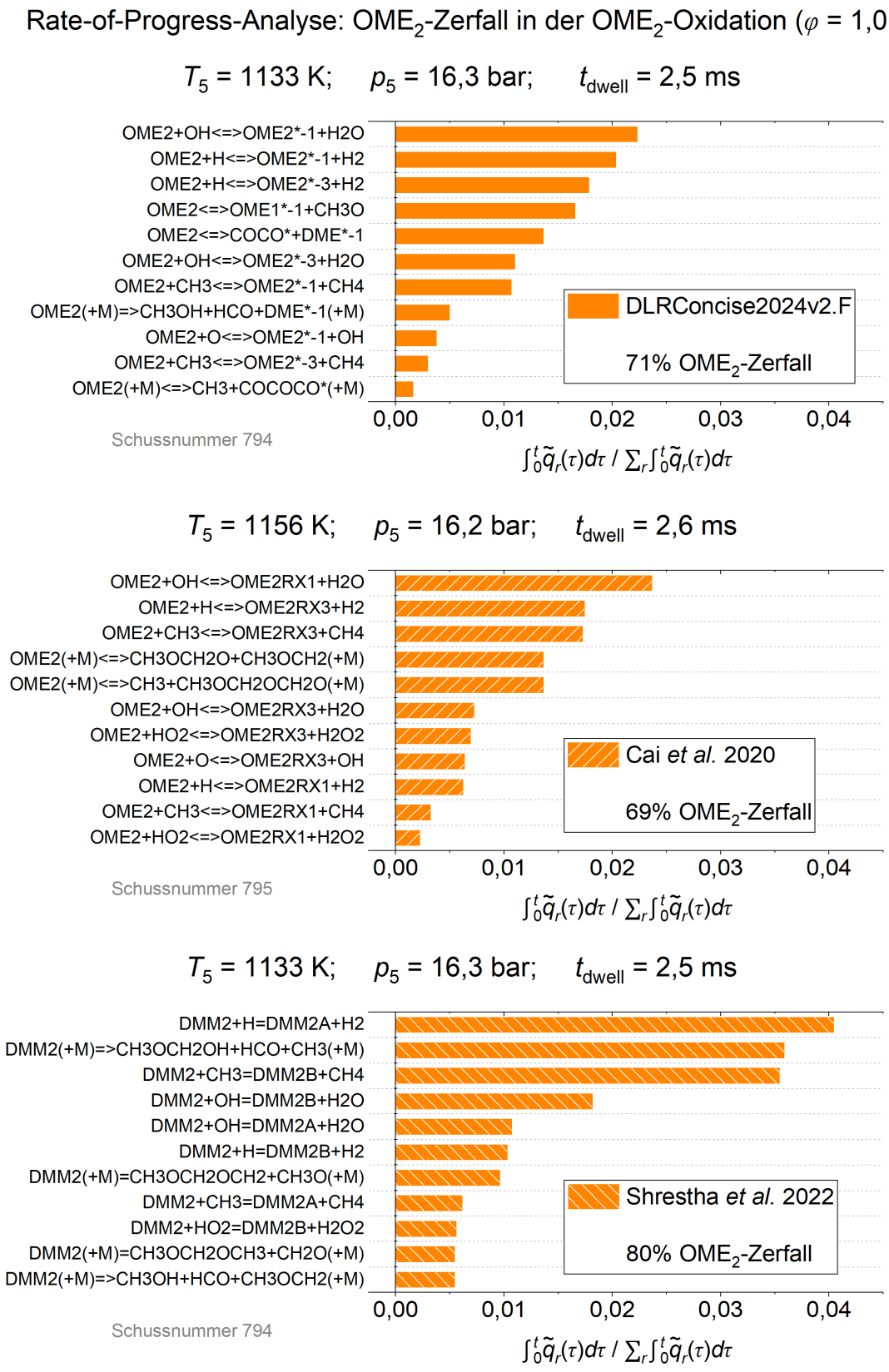


Abbildung 4.31. Rate-of-Progress-Analyse von OME_2 in der OME_2-Oxidation (φ = 1,0) bei 69% bis 80% OME_2-Zerfall

4.6.2.2 Zerfallsprodukte

Die gemessenen und modellierten Zerfallsprodukte des oxidativen Zerfalls von OME_2 unter kraftstoffreichen ($\varphi = 2{,}0$), stöchiometrischen ($\varphi = 1{,}0$) und kraftstoffarmen ($\varphi = 0{,}5$) Bedingungen sind in den Abbildungen 4.32 bis 4.35 dargestellt.

Die Verläufe der experimentellen Konzentrationsprofile für Methan und dessen Maximalwerte werden von allen drei Mechanismen für alle drei Mischungsbedingungen gut angenähert, auch wenn die experimentellen Werte nicht vollständig erreicht werden. Eine Temperaturdifferenz zwischen den modellierten Kurven und den experimentellen Daten, wie sie bereits bei den Konzentrationsprofilen von OME_2 zu beobachten war, zeigt sich auch bei den Methankonzentrationen. Weiterhin zerfällt Methan im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] etwas schneller, was am deutlichsten unter kraftstoffreichen ($\varphi = 2{,}0$) Bedingungen beobachtet werden kann.

Die experimentellen Daten für Ethan werden ebenfalls von allen Mechanismen gut wiedergegeben, jedoch tritt auch dort eine Temperaturdifferenz zwischen experimentellen und modellierten Ergebnissen auf. Verglichen mit den Experimenten wird Ethen von den Mechanismen etwas langsamer abgebaut, was besonders unter kraftstoffreichen ($\varphi = 2{,}0$) Bedingungen beobachtet werden kann. Unter kraftstoffarmen ($\varphi = 0{,}5$) Bedingungen konnte kaum noch Ethen nachgewiesen werden, jedoch wird es in geringen Mengen von den Mechanismen vorhergesagt. Ethin konnte experimentell unter oxidativen Mischungsbedingungen nicht nachgewiesen werden. In den Vorhersagen der Mechanismen wird es allerdings in geringen Mengen unter kraftstoffreichen ($\varphi = 2{,}0$) Bedingungen erwartet sowie in Spuren unter stöchiometrischen ($\varphi = 1{,}0$) und kraftstoffarmen ($\varphi = 0{,}5$) Bedingungen.

Formaldehyd wird in der Pyrolyse mit steigender Temperatur relativ langsam abgebaut, was teilweise noch unter kraftstoffreichen ($\varphi = 2{,}0$) Bedingungen beobachtet werden kann. Mit steigendem Sauerstoffanteil ist jedoch ein steiler Abbau der Formaldehydkonzentration zu beobachten. Zudem entsteht unter kraftstoffarmen ($\varphi = 0{,}5$) und stöchiometrischen ($\varphi = 1{,}0$) Bedingungen etwas mehr Formaldehyd als unter kraftstoffreichen ($\varphi = 2{,}0$) und pyrolytischen Bedingungen, was vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] bestätigt wird, jedoch den Vorhersagen von Shrestha *et al.* [71] widerspricht. Dennoch wird in beide Mechanismen im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen zu viel Formaldehyd erzeugt. Der Mechanismus von Cai *et al.* [68] zeigt im Vergleich zu den Experimenten die beste Übereinstimmung hinsichtlich des Verlaufs und der Maximalwerte, jedoch ist eine deutliche Temperaturdifferenz zwischen den experimentellen und den modellierten Ergebnissen zu beobachten.

Die modellierten Konzentrationsprofile für Kohlenmonoxid und Wasserstoff treten ebenfalls im Vergleich zu den experimentellen Daten mit einer Temperaturdifferenz zu höheren Temperaturen auf. Unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen ähnelt der Verlauf von Kohlenmonoxid jenem unter pyrolytischen Bedingungen, während für Wasserstoff ein leichter Rückgang der Konzentration aufgrund einer geringen Bildung von Wasser zu beobachten ist.

Im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] ist ab einer Temperatur von ungefähr 1350 K ein erneuter Anstieg in der Wasserstoffkonzentration zu beobachten. Bei dieser Temperatur ist im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] nahezu der gesamte molekulare Sauerstoff verbraucht. Durch einige Reaktionen werden jedoch nach wie vor H-Radikale gebildet (z. B. $CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H$), welche wiederum durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen auch mit Wasser reagieren, wodurch H_2 und ein OH-Radikal entsteht. Dadurch lässt sich ein leichter Rückgang der modellierten Wasserkonzentration im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] beobachten, welcher allerdings durch fehlende experimentelle Daten für die Konzentrationen von Wasser nicht validiert werden kann.

Die modellierten Konzentrationsprofile für Kohlendioxid passen qualitativ gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Unter stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen ist die Kohlendioxidbildung nach dem „DLRConcise2024-v2.F“ [89] und dem Mechanismus von Cai *et al.* [68] gegenüber den Experimenten etwas zu langsam, wobei die Abweichung unter stöchiometrischen (φ = 1,0) Bedingungen im Mechanismus von Cai *et al.* [68] etwas größer ist als im „DLRConcise2024v2.F“ [89]. Die Kohlendioxidbildung wird vom Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] etwas schneller vorhergesagt und passt dadurch besser du den experimentellen Ergebnissen.

Der Beginn der Bildung von Methanol unter oxidativen Bedingungen ist identisch mit jenem aus der Pyrolyse. Wie bei den Beobachtungen von OME_1 wird Methanol ab einer bestimmten Temperatur unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen oxidativ abgebaut. Dabei verschiebt sich der Beginn des Konzentrationsabfalls mit steigendem Sauerstoffanteil zu niedrigeren Temperaturen.

Die Konzentrationsprofile für Methylformiat unter oxidativen Bedingungen ähneln sowohl experimentell als auch modelliert jenen unter pyrolytischen Bedingungen. Mit steigendem Sauerstoffanteil ist jedoch ein leicht beschleunigter Abbau zu beobachten.

Abgesehen von einigen Messschwankungen unterscheiden sich die Verläufe für OME_1 und DME für alle oxidativen Bedingungen ebenfalls nicht von jenen unter pyrolytischen Bedingungen. Der Verlauf von OME_1 resultiert dabei aus in der Gasmischung enthaltenen Verunreinigung, während DME nicht oder lediglich in Spuren nachgewiesen wurde.

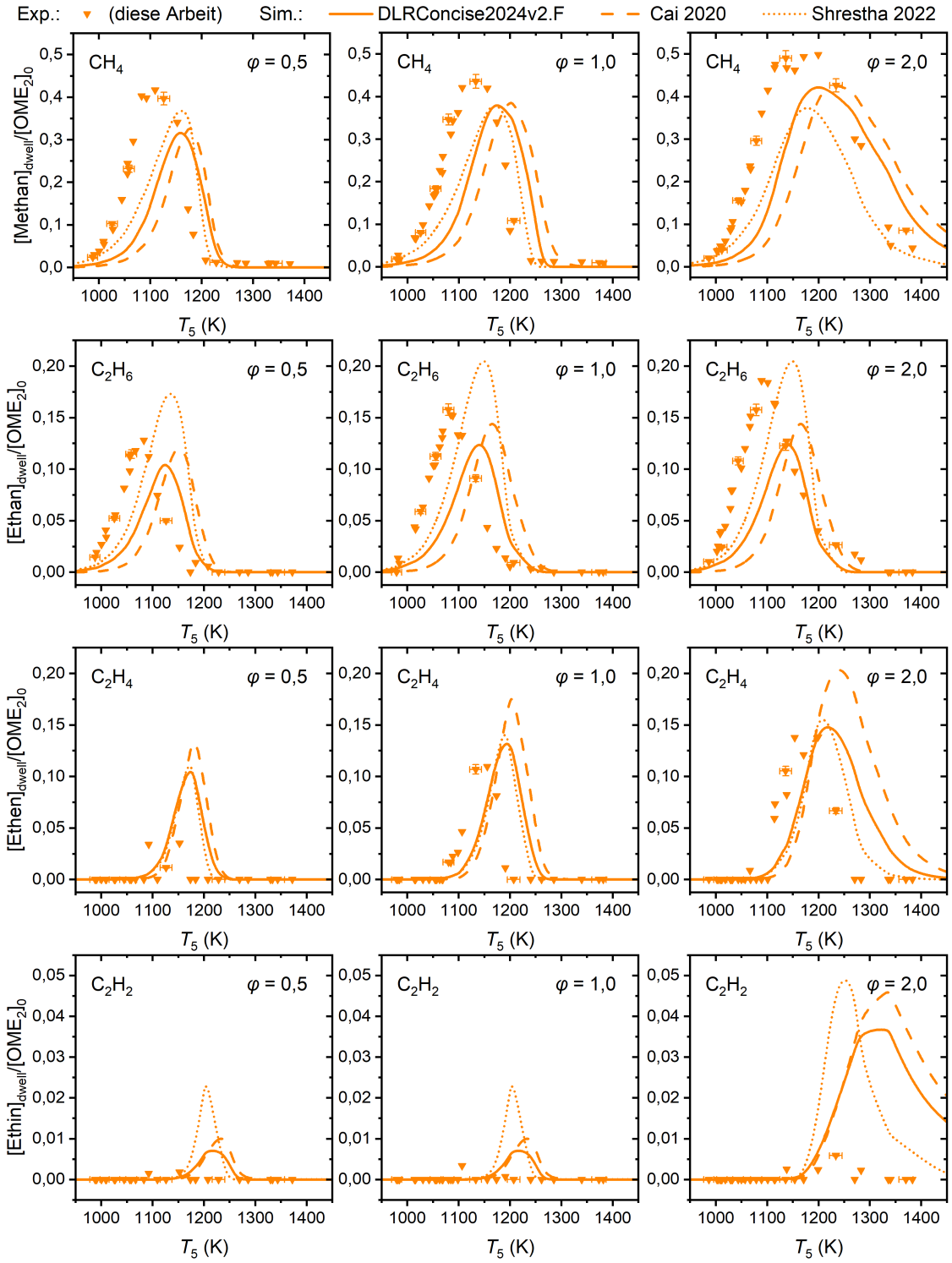


Abbildung 4.32. Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte der Mischung von 489 ppm OME_2 mit 1250/2500/5000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

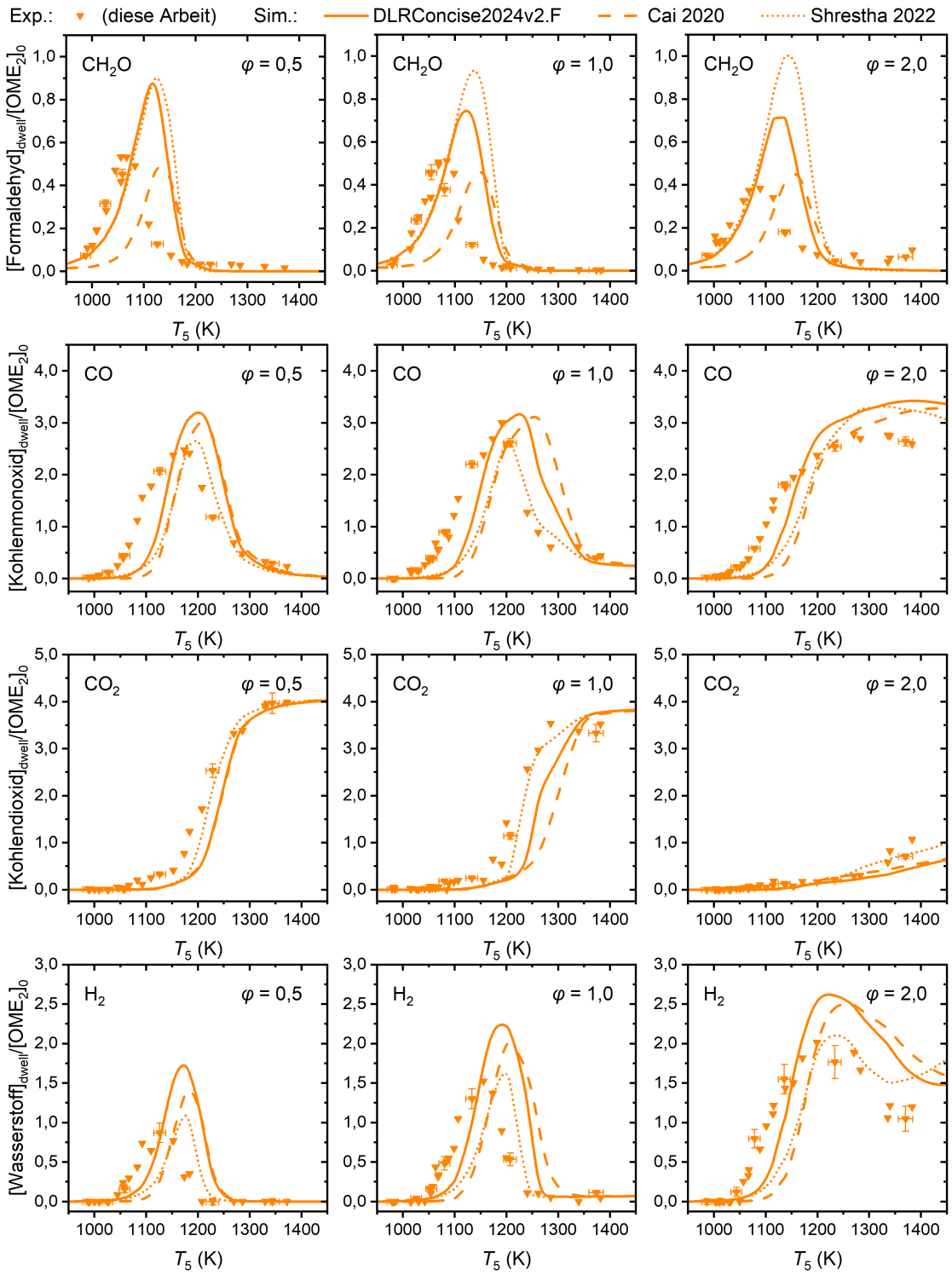


Abbildung 4.33. Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte der Mischung von 489 ppm OME_2 mit 1250/2500/5000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

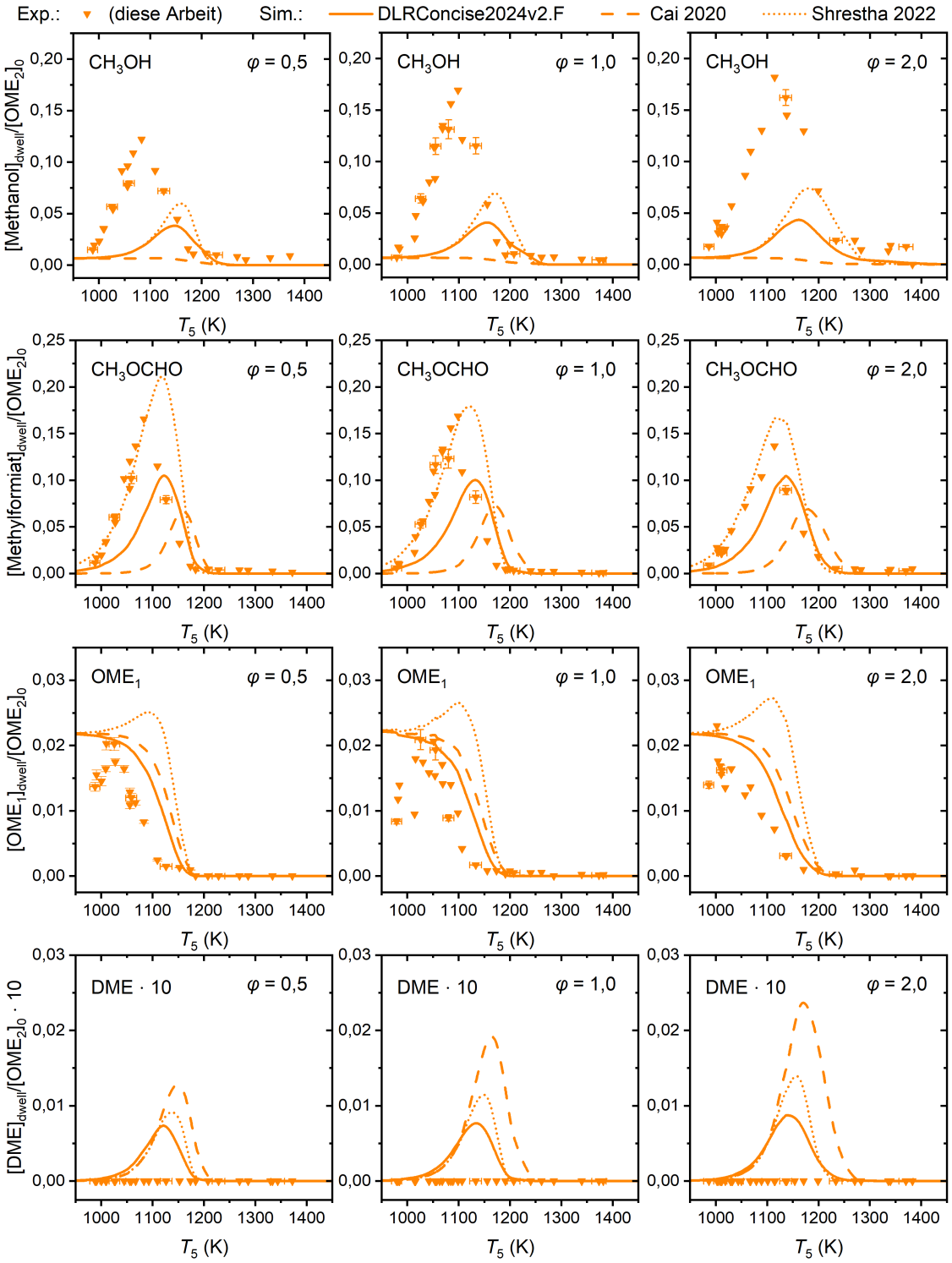


Abbildung 4.34. Bildung von Methanol, Methylformiat, OME_1 und DME als Zerfallsprodukte der Mischung von 489 ppm OME_2 mit 1250/2500/5000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

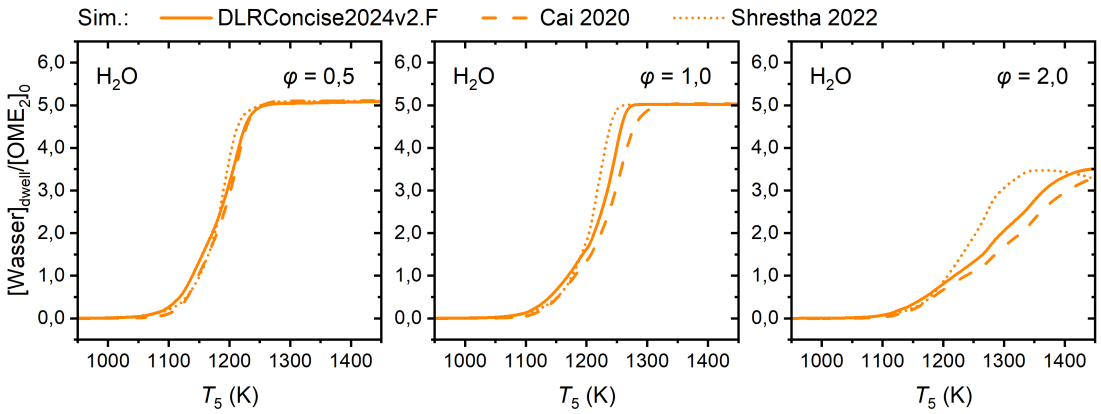


Abbildung 4.35. Bildung von Wasser als Zerfallsprodukt der Mischung von 489 ppm OME_2 mit 1250/2500/5000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

4.6.2.3 Fazit

Für OME_2 ist unter oxidativen Bedingungen, ähnlich wie bei OME_1, ein beschleunigter Abbau durch zusätzliche Reaktionen mit O_2 sowie O-, HO_2- und OH-Radikale zu beobachten. Aufgrund der hohen Verdünnung ist der beschleunigte Abbau jedoch nur gering ausgeprägt: zwischen kraftstoffreichen (φ = 2,0) und pyrolytischen Bedingungen ist experimentell kein Unterschied zu erkennen, während mit steigendem Sauerstoffanteil für stöchiometrische (φ = 1,0) und kraftstoffarme (φ = 0,5) Bedingungen ab einem Zerfall von ungefähr 30% OME_2 ein beschleunigter Abbau beobachtet werden kann. Zudem zeigen die Mechanismen weiterhin eine Temperaturverschiebung in Richtung eines langsameren Zerfalls von OME_2.

Auch unter oxidativen Bedingungen konnte experimentell weder die Bildung von OME_1 noch von DME nachgewiesen werden. Dies stimmt mit den Vorhersagen der Mechanismen überein, mit der Ausnahme, dass im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] weiterhin geringe Mengen OME_1 über den unimolekularen Zerfall $OME_2 \rightleftharpoons OME_1 + CH_2O$ gebildet werden (vgl. ROP-Analyse in Abbildung 4.31), welche selbst unter kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen noch zu erkennen sind.

Die Bildung von Methanol wird auch unter oxidativen Bedingungen von den Mechanismen unterschätzt. Im Mechanismus von Cai *et al.* [68] wird auch unter oxidativen Bedingungen weiterhin nahezu kein Methanol gebildet. Diese Abweichungen verdeutlichen letztendlich auch unter oxidativen Bedingungen einen Optimierungsbedarf innerhalb der Mechanismen.

4.7 Oxymethylenether$_4$ (OME$_4$)

OME$_4$ wurde sowohl pyrolytisch als auch in Gegenwart von molekularem Sauerstoff unter drei Mischungsbedingungen untersucht: kraftstoffreich ($\varphi = 2{,}0$), stöchiometrisch ($\varphi = 1{,}0$) und kraftstoffarm ($\varphi = 0{,}5$) (siehe Tabelle 4.6). Der Kraftstoffanteil in der Mischung wurde dabei möglichst konstant auf 479 ppm gehalten.

Wie bei OME$_2$ war die für die Experimente verwendete Probe von OME$_4$ ebenfalls mit geringen Mengen an Nebenprodukten aus dem Herstellungsprozess verunreinigt (89,2% OME$_4$, 1,5% OME$_3$, 0,8% OME$_2$, 1,9% OME$_1$, 5,4% Formaldehyd, 1,2% Methanol, 0,1% Methylformiat)[2], welche in den Modellrechnungen als Anfangskonzentrationen berücksichtigt wurden.

Die experimentellen Ergebnisse von OME$_4$ wurden mit den Modellvorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“ [89] sowie den Mechanismen von Cai *et al.* [68] und Niu *et al.* [174] verglichen.

Der Mechanismus von Niu *et al.* [174] wurde herangezogen, da im bisher diskutierten Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] kein Sub-Mechanismus für OME$_4$ implementiert ist. In der vorherigen Betrachtung von DME, OME$_1$ und OME$_2$ wurde auf eine Einbeziehung dieses Mechanismus verzichtet, um den Vergleich auf drei Modelle zu begrenzen und den Inhalt übersichtlich zu halten. Darüber hinaus sei darauf hingewiesen, dass es sich beim Mechanismus von Niu *et al.* [174] um einen reduzierten Mechanismus handelt, der im Gegensatz zu den anderen betrachteten Modellen keine detaillierte Reaktionskinetik verwendet. Für weiterführende Informationen zu den Mechanismen sei auf Kapitel 4.3 sowie auf die zitierte Literatur verwiesen.

Tabelle 4.6. Überblick der Mischungen und Versuchsbedingungen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit OME$_4$

	Mischung (verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xe)		Experimentelle Bedingungen	
	OME$_4$[a)] (ppm)	Sauerstoff[b)] (ppm)	p_5 (bar)	T_5 (K)
Pyrolyse	479	–	16,1 ± 0,6	885 – 1407
$\varphi = 0{,}5$	479	6987 ± 27	16,1 ± 0,5	927 – 1376
$\varphi = 1{,}0$	479	3486 ± 10	16,1 ± 0,4	924 – 1373
$\varphi = 2{,}0$	479	1811 ± 98	16,2 ± 0,4	929 – 1378

[a)] 89,2% OME$_4$, 1,5% OME$_3$, 0,8% OME$_2$, 1,9% OME$_1$, 5,4% Formaldehyd, 1,2% Methanol, 0,1% Methylformiat

[b)] Die Konzentrationsbreite für Sauerstoff resultiert aus den unterschiedlichen Mischungen.

[2] Die Stoffmengenanteile der Nebenprodukte wurden durch gaschromatographische Analysen aus dem Mischkessel nachgewiesen.

4.7.1 Pyrolyse von OME_4

4.7.1.1 Abbau von OME_4

Abbildung 4.36 zeigt die experimentellen Ergebnisse der Produktgaskonzentration von OME_4 unter pyrolytischen Bedingungen im Vergleich zu den Modellvorhersagen der Mechanismen „DLRConcise2024v2.F“ [89], Cai *et al.* [68] und Niu *et al.* [174].

Erneut ist eine Temperaturdifferenz zwischen experimentellen und modellierten Ergebnissen zu beobachten, welche im Vergleich zu OME_2 und OME_1 größer ausfällt. Bei einem Zerfall von 50% OME_4 beträgt die Abweichung für den „DLRConcise2024v2.F“ [89] ungefähr 75 K, 115 K für den Mechanismus von Cai *et al.* [68] und 130 K für den Mechanismus von Niu *et al.* [174].

In Abbildung 4.37 und 4.38 sind die verschiedenen Zerfallskanäle der Submechanismen für OME_4 und OME_3 qualitativ als Reaktionsflussdiagramm dargestellt, basierend auf dem „DLRConcise2024v2.F“ [89].

Durch die längere Molekülstruktur hat OME_4 im Vergleich zu OME_2 zusätzlich zwei weitere innen liegende sekundäre C-Atome sowie ein zentrales Sauerstoffatom. Dies führt zu fünf möglichen Positionen für C-O-Bindungsbrüche, welche in Reaktionen 4.51 bis 4.55 dargestellt sind.

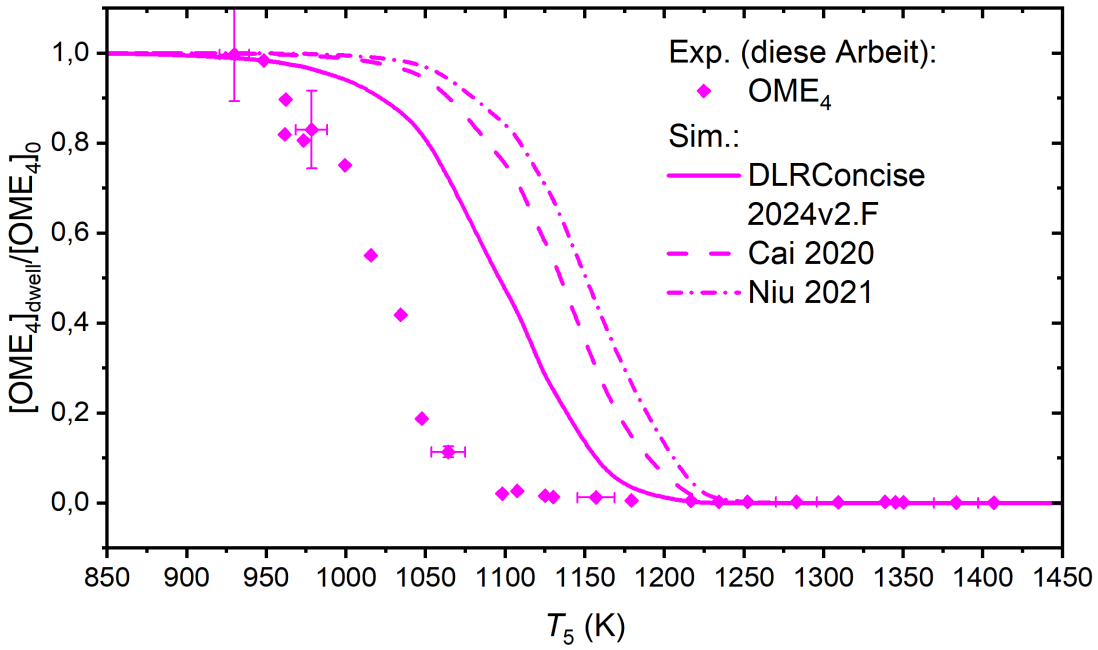


Abbildung 4.36. Pyrolytischer Abbau von 479 ppm OME_4 verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

$$OME_4 \overset{+M}{\rightleftharpoons} CH_3OCH_2OCH_2OCH_2OCH_2O + CH_3 \quad (4.51)$$

$$OME_4 \overset{+M}{\rightleftharpoons} CH_3OCH_2OCH_2OCH_2OCH_2 + OCH_3 \quad (4.52)$$

$$OME_4 \overset{+M}{\rightleftharpoons} CH_3OCH_2OCH_2OCH_2O + CH_2OCH_3 \quad (4.53)$$

$$OME_4 \overset{+M}{\rightleftharpoons} CH_3OCH_2OCH_2OCH_2 + OCH_2OCH_3 \quad (4.54)$$

$$OME_4 \overset{+M}{\rightleftharpoons} CH_3OCH_2OCH_2O + CH_2OCH_2OCH_3 \quad (4.55)$$

Für Wasserstoffabstraktionsreaktionen existieren drei Möglichkeiten, welche in Reaktion 4.56 bis 4.58 dargestellt sind und theoretisch auch als unimolekulare Zerfallsreaktionen möglich sind (Abspaltung eines H-Radikals), aufgrund der höheren Bindungsenergie unter den experimentellen Rahmenbedingungen dieser Arbeit jedoch vernachlässigbar sind.

$$OME_4 + R \rightleftharpoons CH_3OCH_2OCH_2OCH_2OCH_2OCH_2 + HR \quad (4.56)$$

$$OME_4 + R \rightleftharpoons CH_3OCH_2OCH_2OCH_2OCHOCH_3 + HR \quad (4.57)$$

$$OME_4 + R \rightleftharpoons CH_3OCH_2OCH_2OCHOCH_2OCH_3 + HR \quad (4.58)$$

Die entstehenden Radikale stabilisieren sich in den im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Mechanismen hauptsächlich durch kaskadenartige Formaldehyd- und $(Methoxy)_n$-Methylformiat-Eliminierungsreaktionen zu Wasserstoff-, Methyl- oder $(Methoxy)_n$-Methyl-Radikalen ($(CH_2O)_nCH_3$). Diese Reaktionsprodukte zerfallen wiederum durch eine Vielzahl von weiteren Abspaltungs- und Wasserstoffabstraktionsreaktionen zu weiteren Produkten. Aufgrund der Komplexität und Vielzahl der Reaktionen wird an dieser Stelle auf

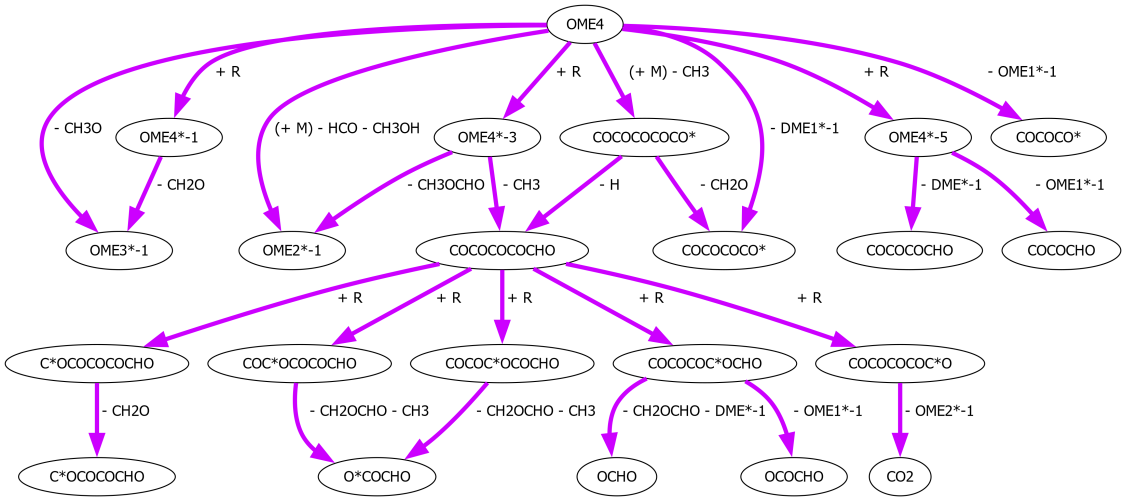


Abbildung 4.37. Reaktionsflussdiagramm des OME_4-Submechanismus, basierend auf dem „DLRConcise2024v2.F“ [89]

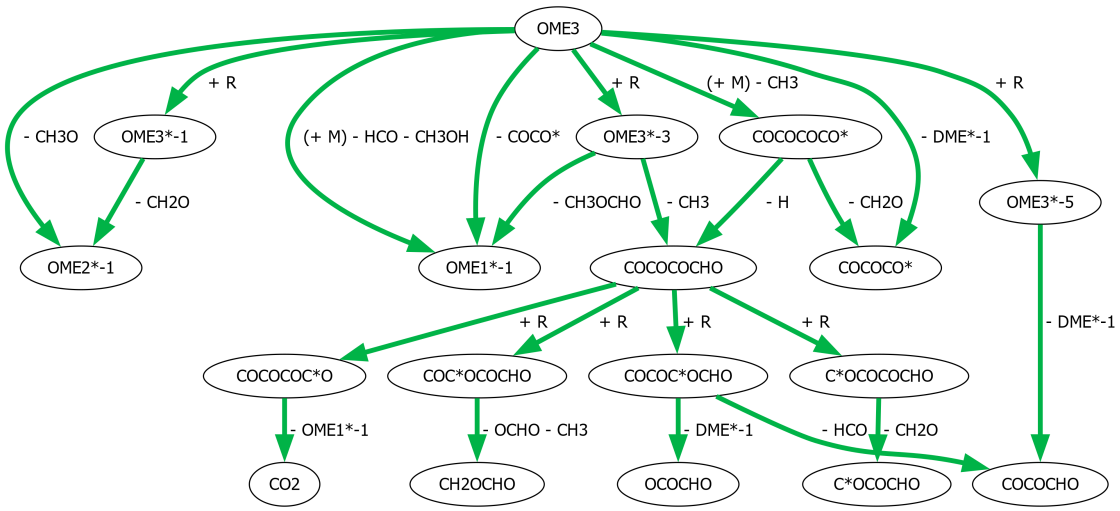


Abbildung 4.38. Reaktionsflussdiagramm des OME_3-Submechanismus, basierend auf dem „DLRConcise2024v2.F“ [89]

den Inhalt der OME_4- und OME_3-Sub-Mechanismen der entsprechenden Reaktionsmechanismen verwiesen.

Für OME_4 sind neben den Bindungsbruch- und Wasserstoffabstraktionsreaktionen (Reaktion 4.51 bis 4.58), analog zu kürzeren OMEs, auch weitere Eliminierungsreaktionen möglich. Dazu gehören die Eliminierungen von Formaldehyd, Methylformiat und Methanol mit HCO sowie deren Methoxy-Variationen. Unter diesen Reaktionen ist in den im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Reaktionsmechanismen lediglich im „DLRConcise2024v2.F“ [89] die Reaktion $OME_4\,(+\,M) \rightleftharpoons CH_3OH + HCO + CH_2OCH_2OCH_2OCH_3\,(+\,M)$ zu finden. Der reduzierte Mechanismus von Niu *et al.* [174] verwendet für OME_4 hingegen als einzige unimolekulare Zerfallsreaktionen die Reaktion $OME_4 \overset{+\,M}{\rightleftharpoons} CH_3 + 4\,CH_2O + CH_3O$.

Abbildung 4.39 zeigt anhand einer Rate-of-Progress-Analyse den Einfluss der wichtigsten zwölf Reaktionen innerhalb der drei Reaktionsmechanismen, welche zur Abnahme von OME_4 in der Pyrolyse führen.

Wie bei OME_1 und OME_2 wurden die Rechnungen anhand unterschiedlicher Schüsse und somit variierenden Temperaturbedingungen durchgeführt, um vergleichbare Zersetzungsraten zu erreichen. Informationen hinsichtlich Temperatur, Druck und Schussnummer können Abbildung 4.39 entnommen werden.

Im „DLRConcise2024v2.F“ [89] wird OME_4 unter den experimentellen Rahmenbedingungen dieser Arbeit am meisten über Wasserstoffabstraktionsreaktionen mit H-Radikalen an allen drei möglichen Positionen abgebaut. Im Mechanismus von Cai *et al.* [68] erfolgt der Abbau von OME_4 ebenfalls hauptsächlich über diese Reaktionen, jedoch

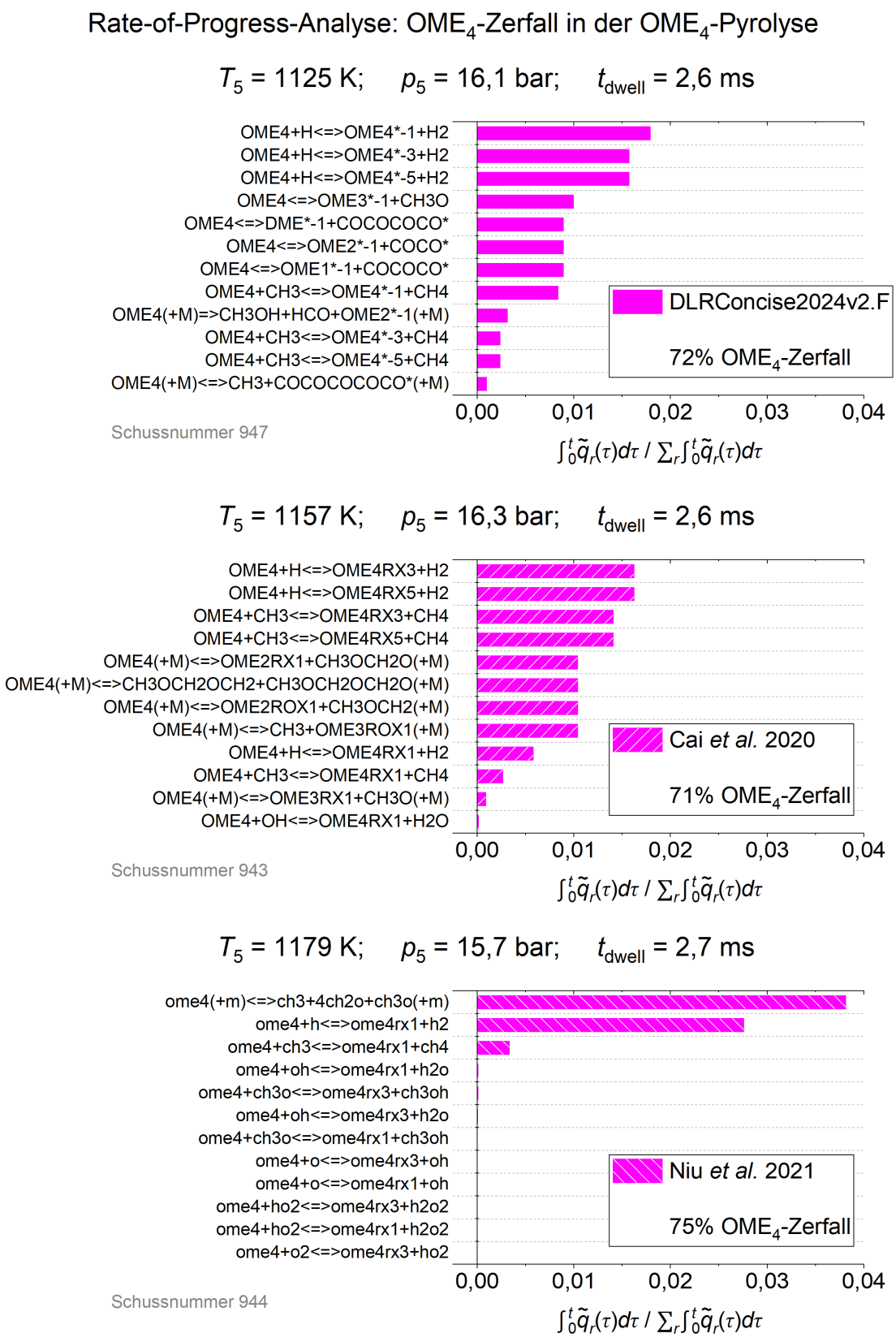


Abbildung 4.39. Rate-of-Progress-Analyse von OME_4 in der OME_4-Pyrolyse bei ungefähr 70% OME_4-Zerfall

nur an den vier sekundären Kohlenstoffatomen; die Wasserstoffabstraktion an den beiden primären C-Atomen ist dort nur halb so effizient wie an den sekundären und ist in der ROP-Analyse insgesamt an neunter Stelle.

Im Mechanismus von Cai *et al.* [68] zeigt sich ein ähnliches Verhalten bei den Wasserstoffabstraktionsreaktionen mit CH_3, welche im Gegensatz zum „DLRConcise2024v2.F“ [89] stärker zum Abbau von OME_4 beitragen als die verschiedenen unimolekularen Zerfallsreaktionen. In beiden Mechanismen ist der Durchsatz der meisten unimolekularen Zerfallsreaktionen ungefähr gleich. Eine Ausnahme bildet jedoch die Methyl-erzeugende Reaktion (Reaktion 4.51), die im Mechanismus von Cai *et al.* [68] einen deutlich geringeren Beitrag leistet. Ebenso weisen die Methoxy-Radikal-erzeugende Reaktion (Reaktion 4.52) sowie die Methanol- und HCO-erzeugende Reaktion im „DLRConcise2024v2.F“ [89] einen geringeren Durchsatz auf.

Im reduzierten Mechanismus von Niu *et al.* [174] sind Wasserstoffabstraktionsreaktionen mit H- und CH_3-Radikalen ausschließlich am primären C-Atom möglich, was zu einem entsprechend hohen Durchsatz dieser Reaktionen führt, während die restlichen Abstraktionen fehlen. Der größte Beitrag zum Abbau von OME_4 wird dort durch die einzige implementierte unimolekulare Zerfallsreaktion geleistet, die zur Bildung eines Methyl-Radikals, eines Methoxy-Radikals und vier Formaldehyd-Molekülen führt.

4.7.1.2 Zerfallsprodukte

In den Abbildungen 4.40 und 4.41 sind die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile der Zerfallsprodukte aus dem pyrolytischen Zerfall von OME_4 dargestellt. Die Ergebnisse sind auf die Anfangskonzentration von OME_4 normiert und gegenüber der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle aufgetragen.

Die Temperaturdifferenz zwischen experimentellen und modellierten Konzentrationsprofilen für OME_4 aus Abbildung 4.36 zeigt sich konsequenterweise auch in den Zerfallsprodukten. Zudem wird experimentell mehr Methan und Ethan gebildet, als von den Mechanismen modelliert wird. Die modellierten Konzentrationsverläufe für Ethen und Ethin stimmen jedoch gut mit den experimentellen Daten überein, mit Ausnahme des „DLRConcise2024v2.F“ [89] für Ethen.

Der experimentelle Formaldehydverlauf wird sowohl vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] als auch vom Mechanismus von Cai *et al.* [68] gut wiedergegeben. Im Gegensatz dazu ist der modellierte Formaldehydverlauf von Niu *et al.* [174] im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen unterschätzt, trotz der hohen Zufuhr von Formaldehyd aus der einzigen implementierten unimolekularen Zerfallsreaktion.

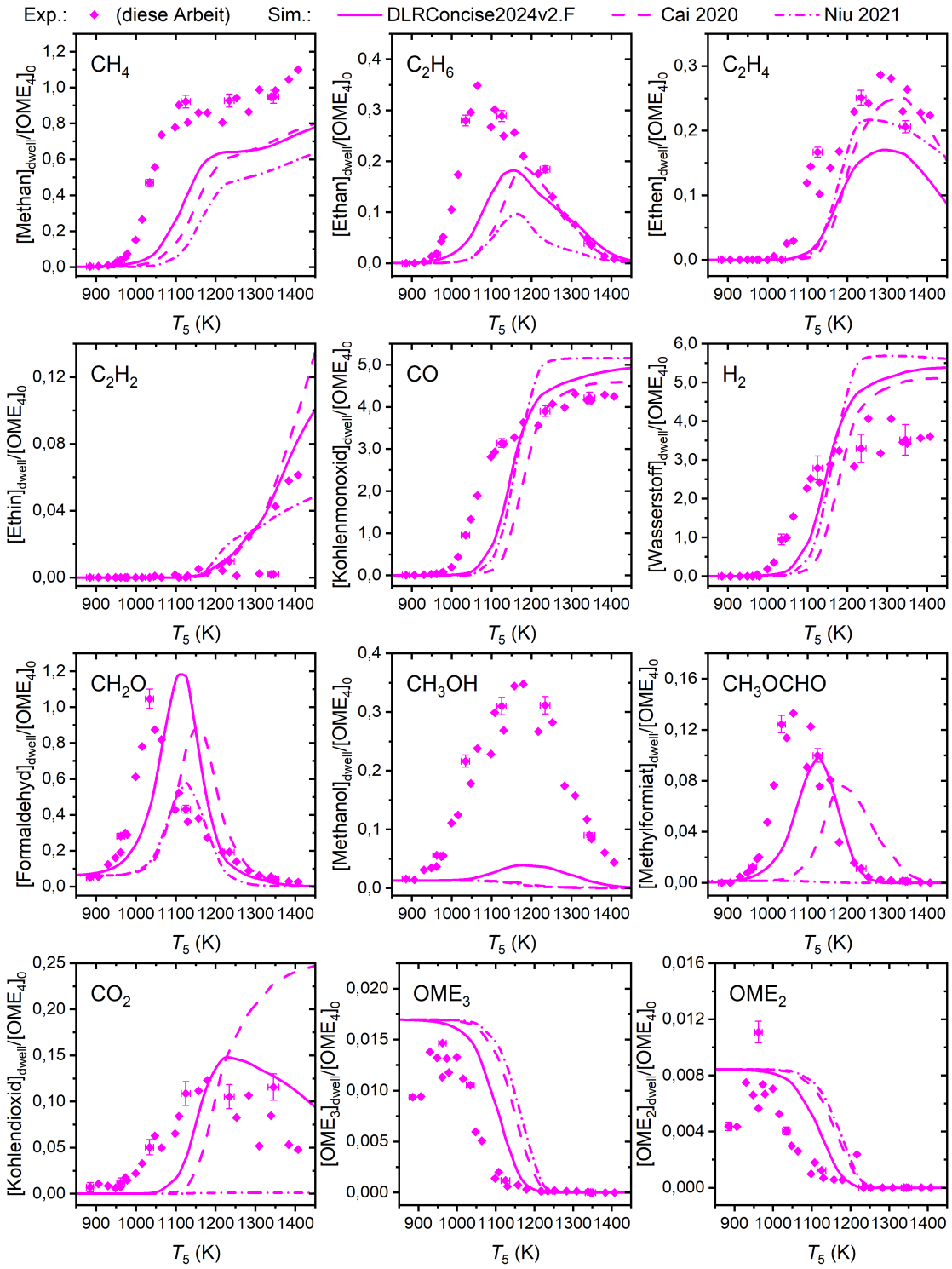


Abbildung 4.40. Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von 479 ppm OME_4 verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

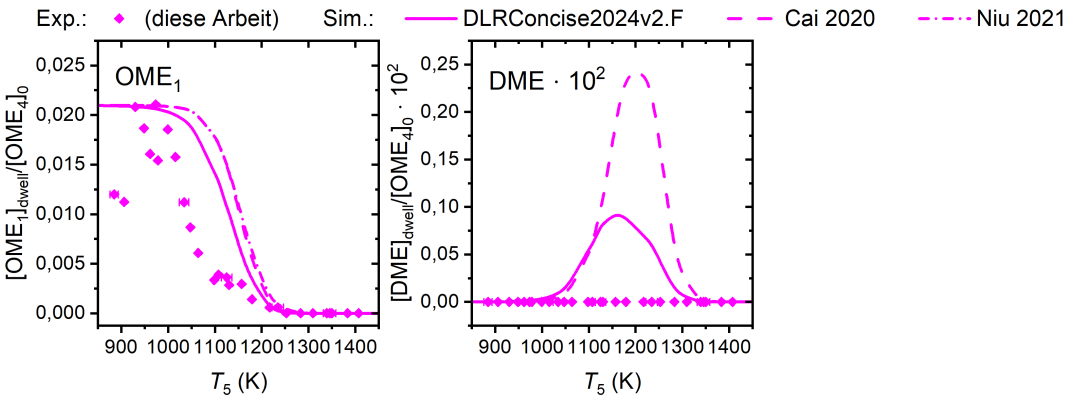


Abbildung 4.41. Fortsetzung der Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von 479 ppm OME_4 verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

Für Methanol zeigt sich eine erhebliche Abweichung zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Modellierungen, was bereits bei den kürzeren OMEs beobachtet wurde. Im „DLRConcise2024v2.F“ [89] wird zwar etwas mehr Methanol produziert als in den anderen Mechanismen, was vermutlich an der implementierten Methanol- und HCO-erzeugenden Reaktion liegt. Dennoch liegen auch diese Werte weit unter den experimentell ermittelten Daten.

Die Verläufe für Methylformiat im „DLRConcise2024v2.F“ [89] und im Mechanismus von Cai *et al.* [68] liegen in der Nähe der experimentellen Daten. Im Mechanismus von Niu *et al.* [174] wird nahezu kein Methylformiat gebildet, da dieses im Mechanismus zwar aus dem Zerfall von OME_1 entstehen kann, jedoch nicht aus höheren OMEs, insbesondere nicht aus OME_4. Stattdessen ist die Methylformiatbildung nur über Rekombinationsreaktionen von CH_3O mit HCO, CH_3 mit OCHO und CH_3 mit CO_2 und H möglich. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Rückreaktionen, in welchen die größeren Moleküle zerfallen, dominieren. Die entsprechenden Radikale reagieren zudem auch mit einer Vielzahl von anderen Reaktionspartnern.

Eine große Menge an Kohlenmonoxid und Wasserstoff wird gebildet, deren Anstieg in den Modellierungen etwas später im Vergleich zu den experimentellen Daten beginnt. Zudem sind die Konzentrationen in den Modellierungen im Vergleich zu den Experimenten etwas überschätzt, mit größeren Abweichungen für Wasserstoff.

Eine geringe Menge an Kohlendioxid wird ebenfalls in der Pyrolyse von OME_4 gebildet. Ab einer Temperatur von ungefähr 1175 K ist bei steigender Temperatur ein Rückgang der CO_2-Konzentrationen zu beobachten, welcher in Tendenzen bereits bei den kürzen OMEs erkennbar war und lediglich vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] wiedergegeben

wird. Anhand einer ROP-Analyse (siehe Abbildung 4.42) konnte ermittelt werden, dass dafür jedoch keine Reaktionen verantwortlich sind, die einen Abbau von CO_2 verursachen. Stattdessen ist anzunehmen, dass sich mit steigender Temperatur das Verzweigungsverhältnis zugunsten jenen Reaktionen verschiebt, die keine entscheidenden Vorläufer für die pyrolytische Bildung von CO_2 darstellen.

Im „DLRConcise2024v2.F“ [89] entsteht CO_2 aus der Pyrolyse von OME_4 sowohl aus dem Zerfall von OCHO zu H und CO_2, als auch aus dem Abbau von Methoxy-Variationen von $CH_3O(CH_2O)_nCO$, welche zu $CH_3O(CH_2O)_{n-1}CH_2$ und CO_2 zerfallen (vgl. Reaktionsflussdiagramm für OME_4 in Abbildung 4.37 sowie jene für OME_3 und OME_2 in Abbildung 4.38 und 4.27).

$CH_3O(CH_2O)_nCO$ wiederum entsteht über Wasserstoffabstraktionsreaktionen von Methoxy-Variationen von Methylformiat ($CH_3O(CH_2O)_nCHO$). Wasserstoffabstraktionsreaktionen an Methoxy-Variationen von Methylformiat mit n Methoxy-Gruppen sind an $n + 2$ Stellen möglich, wobei letztendlich nur Abstraktionsreaktionen an der Stelle R-OCHO zu Vorläufern führen, welche an der Bildung von CO_2 beteiligt sind. Abstraktionsreaktionen an der Stelle R-OCH_2O-CHO unter Bildung von R-OCHO-CHO leisten ebenfalls einen Beitrag zur Bildung von CO_2, da dieser Kanal unter Bildung von OCHO ebenfalls einen Vorläufer für CO_2 bildet.

Wie der Rate-of-Progress-Analyse aus Abbildung 4.42 zu entnehmen ist, entstehen aus der Pyrolyse von OME_4 über verschiedene Reaktionskanäle bereits fünf unmittelbare Vorläufer für CO_2. Dies verdeutlicht die Komplexität der zugrunde liegenden Reaktionsnetzwerke. Eine vollständige Charakterisierung würde eine detaillierte Analyse sämtlicher konkurrierender Reaktionspfade und deren temperaturabhängiger Verzweigungsverhältnisse erfordern, insbesondere in Bezug auf die Bildung und Weiterreaktion aller CO_2-Vorläufer. Aufgrund der Vielzahl der möglichen Zerfallswege sowie der unter pyrolytischen Bedingungen geringen Menge des gebildeten CO_2 mit seiner begrenzten Relevanz für die Mechanismusentwicklung wurde auf eine weiterführende Untersuchung verzichtet.

Die CO_2-Konzentrationen aus dem Mechanismus von Cai *et al.* [68] sind im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen überschätzt und zeigen keine reduzierten Konzentrationen bei hohen Temperaturen da in diesem Mechanismus $CH_3O(CH_2O)_nCO$ ausschließlich zu $CH_3O(CH_2O)_n$ und CO zerfällt. Die dennoch erzeugte Menge an CO_2 wird hauptsächlich aus Zerfalls- und Abstraktionsreaktionen von OCHO, CH_3OCHO und HOCHO gebildet.

Im reduzierten Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* [174] wird CO_2 unter pyrolytischen Bedingungen nur in Spuren gebildet. Zwar sind unmittelbare Vorläufer wie HOCHO

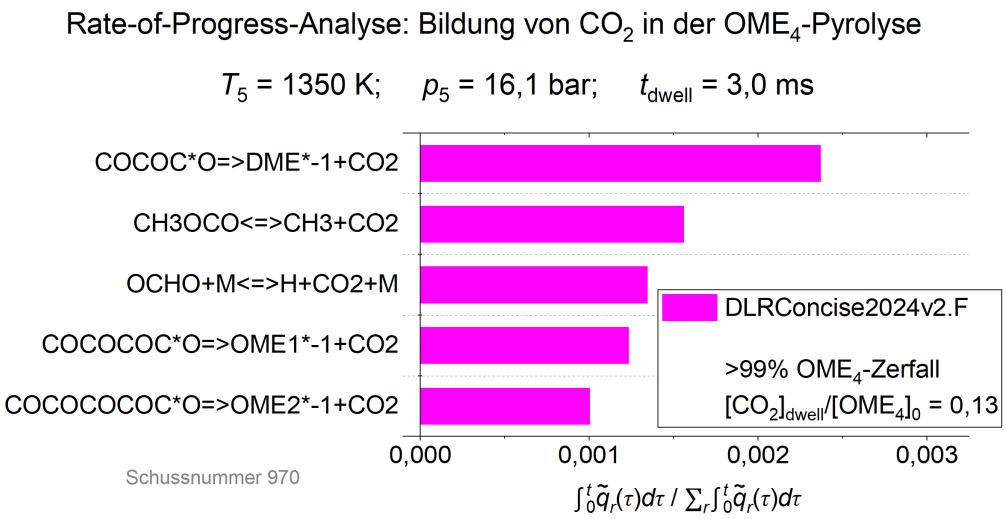


Abbildung 4.42. Rate-of-Progress-Analyse von CO_2 in der OME_4-Pyrolyse bei über 99% OME_4-Zerfall

und OCHO im Mechanismus mit entsprechenden Reaktionen implementiert, ihre Bildung ist jedoch stark eingeschränkt.

HOCHO bildet sich aus dem Zerfall von Methylformiat, welches im Mechanismus von Niu *et al.* [174] nahezu nicht gebildet wird. OCHO wiederum wird ausschließlich aus dem Zerfall von $CH_3O(CH_2O)_3CHO$ gebildet, welches im Mechanismus ausschließlich mit OH-Radikalen abgebaut wird. Diese Radikale werden unter pyrolytischen Bedingungen jedoch nur in geringen Konzentrationen gebildet.

Ein Anstieg der Konzentrationen für OME_3, OME_2, OME_1 und DME ist weder in den Experimenten noch in den Modellierungen zu beobachten. Stattdessen ist lediglich ein Abbau der Konzentrationen dieser Spezies zu erkennen, die als Nebenprodukte des Herstellungsprozesses bereits in der Gasprobe enthalten waren.

Im Vergleich zu den Untersuchungen der Produktverteilungen von OME_1 und OME_2 konnte für OME_4 unter pyrolytischen Bedingungen ein zusätzliches Zerfallsprodukt gefunden werden, während unter oxidativen Bedingungen sogar drei zusätzliche Zerfallsprodukte nachgewiesen wurden. Aufgrund der starken Fragmentierung der Moleküle war jedoch eine genaue Identifizierung und Quantifizierung dieser Produkte nicht möglich. Die entsprechenden Retentionszeiten können den Chromatogrammen in Abbildung A.39 und A.40 im Anhang entnommen werden.

Da die unbekannten Spezies jeweils kurz nach OME_2, OME_3 und OME_4 eluieren und Methylformiat nach OME_1 den nächsten Peak im Chromatogramm darstellt, könnte es sich bei den unbekannten Spezies jeweils um Methoxymethylformiat ($CH_3O(CH_2O)_1CHO$),

Methoxymethoxymethylformiat ($CH_3O(CH_2O)_2CHO$) und Methoxymethoxymethoxymethylformiat ($CH_3O(CH_2O)_3CHO$) handeln. Diese Annahme ist konsistent mit den Beobachtungen des Zerfalls von OME_4 in den untersuchten Reaktionsmechanismen. Da die entsprechenden Chemikalien für (Methoxy)$_n$-Methylformiat jedoch kommerziell nicht verfügbar waren und eine gezielte Synthese aufgrund ihrer Instabilität sowie der begrenzten Relevanz der Verbindungen nicht weiterverfolgt werden konnte, ließ sich diese Vermutung experimentell nicht validieren.

4.7.1.3 Fazit

OME_4 wird von allen betrachteten Reaktionsmechanismen langsamer abgebaut, als es in den Experimenten beobachtet werden konnte. Bei einem Umsatz von 50% OME_4 liegt die Temperaturabweichung dabei zwischen 75 und 130 K. Aufgrund der Vielzahl möglicher Zerfalls- und Wasserstoffabstraktionsreaktionen ist es jedoch schwierig, eine genaue Aussage zu treffen, welche Reaktionen schneller ablaufen müssten.

Experimentell wurden deutlich höhere Konzentrationen von Methan und Ethan gemessen, als sie von den Reaktionsmechanismen vorhergesagt werden. Dies könnte, im Hinblick auf die Bindungsenergien und den Beobachtungen bei kürzeren OMEs, auf einen bisher zu gering berücksichtigten Einfluss des Methyl-erzeugenden primären Zerfallskanals hindeuten, jedoch werden Methyl-Radikale auch über andere Zerfallskanäle erzeugt.

Wie bereits in den Untersuchungen zu OME_1 und OME_2 festgestellt wurde, wird auch bei OME_4 die Methanolbildung von den betrachteten Mechanismen nicht in dem Umfang wiedergegeben, wie sie experimentell beobachtet wurde. Somit könnten Methanol-erzeugende Zerfallskanäle einen deutlich stärkeren Einfluss auf den Zerfall von OME_4 haben, als bisher in den Mechanismen berücksichtigt wurde.

Ein Anstieg der Konzentrationen kürzerer OMEs konnte weder experimentell noch in den Vorhersagen der Reaktionsmechanismen beobachtet werden, weshalb angenommen werden kann, dass ein kaskadenartiger Zerfall von längeren OMEs unter Formaldehydabspaltung zu kürzeren OMEs im untersuchten Druck- und Temperaturbereich keinen nennenswerten Beitrag zum Abbau von OME_4 leistet.

4.7.2 Oxidation von OME_4

4.7.2.1 Abbau von OME_4

Abbildung 4.43 zeigt die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile für OME_4 unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen. Die dazugehörigen modellierten Konzentrationsprofile der drei Mechanismen für molekularen Sauerstoff sind ebenfalls dargestellt.

Experimentell ist kaum ein Unterschied zwischen den Produktgaskonzentrationen für OME_4 unter pyrolytischen und kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen zu beobachten. Bis zu einem Zerfall von 90% OME_4 beträgt die Temperaturdifferenz lediglich ungefähr 15 K und liegt damit innerhalb der Messunsicherheit von ±1% für T_5. Bei einem Zerfall von 90% OME_4 ist unter stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen im Vergleich zu den pyrolytischen Ergebnissen ein beschleunigter Abbau anhand einer Temperaturdifferenz von ungefähr 35 K zu beobachten.

In den Mechanismen ist mit steigendem Sauerstoffanteil ein etwas schnellerer Abbau von OME_4 im Vergleich zu den Experimenten zu beobachten. Während sich OME_4 im

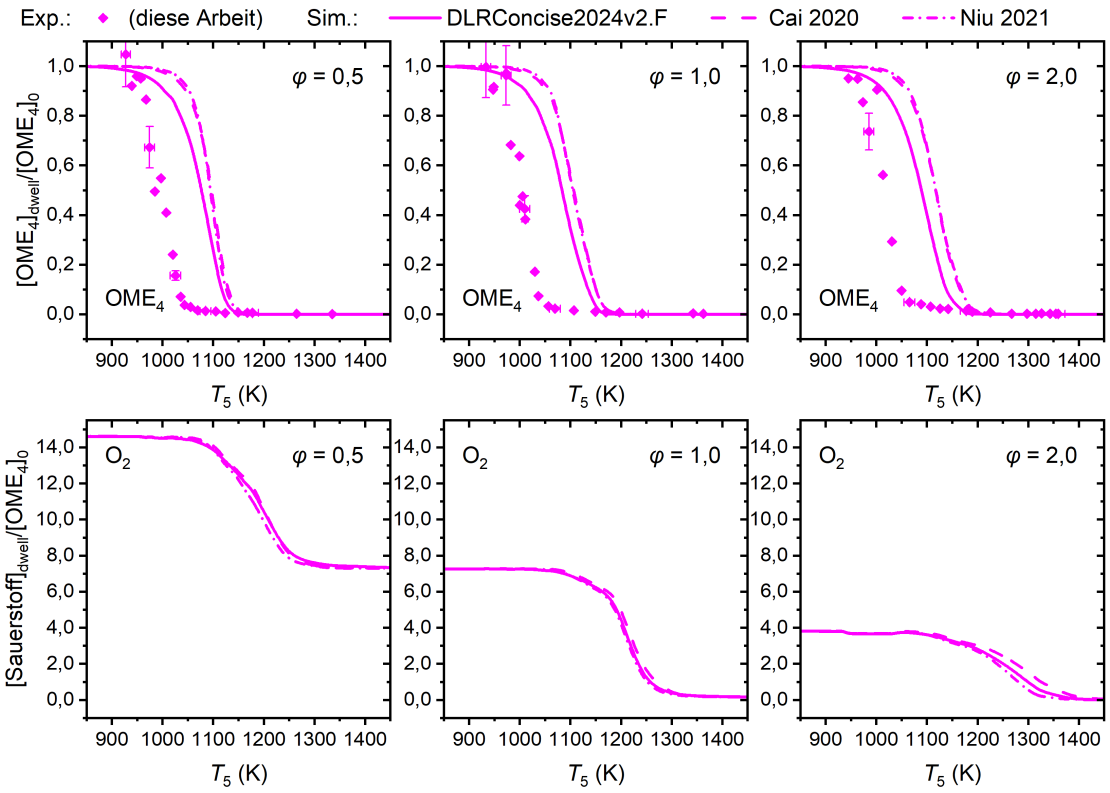


Abbildung 4.43. Oxidativer Abbau von 479 ppm OME_4 mit 1750/3500/7000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

Mechanismus von Niu *et al.* [174] unter pyrolytischen Bedingungen noch etwas langsamer abbaute als im Mechanismus von Cai *et al.* [68], ist unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen zwischen den Mechanismen von Cai *et al.* [68] und Niu *et al.* [174] für OME_4 kaum ein Unterschied zu erkennen.

In Abbildung 4.44 sind die Ergebnisse einer Rate-of-Progress-Analyse für OME_4 unter oxidativen und stöchiometrischen (φ = 1,0) Mischungsbedingungen dargestellt. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Reaktionen sind lediglich die wichtigsten zwölf Reaktionen mit dem größten Beitrag dargestellt.

Da nicht genügend unterschiedliche Schussdaten vorlagen, wurden die drei Berechnungen auf Basis der thermodynamischen Randbedingungen derselben Schussnummer durchgeführt. Dies führt dazu, dass die Spannweite der Zersetzungsraten für OME_4 in den verschiedenen Mechanismen von 50% bis 74,1% reicht. Informationen zu Temperatur, Druck und Schussnummer können Abbildung 4.44 entnommen werden.

Auch wenn der beschleunigte Abbau von OME_4 unter stöchiometrischen Mischungsbedingungen (φ = 1,0) im Vergleich zur Pyrolyse nur sehr gering ist, leisten Wasserstoffabstraktionsreaktionen durch OH-Radikale am primären C-Atom nach den ROP-Analysen unter diesen Bedingungen in allen drei Mechanismen dennoch den größten Beitrag zum Abbau von OME_4.

Im „DLRConcise2024v2.F“ [89] sind Wasserstoffabstraktionsreaktionen durch OH-Radikale an den äußeren und inneren sekundären C-Atomen jeweils an 5. und 6. Stelle, hinter Reaktionen mit H-Radikalen. Auch unimolekulare Zerfallsreaktionen zeigen weiterhin einen nennenswerten Einfluss und sind an den Positionen acht bis zwölf zu finden.

Im Mechanismus von Cai *et al.* [68] belegen Wasserstoffabstraktionsreaktionen durch OH-Radikale an den äußeren und inneren sekundären C-Atomen die Positionen 8 und 9, nach den entsprechenden Reaktionen mit HO_2-Radikalen. Wasserstoffabstraktionsreaktionen durch CH_3-Radikale an den äußeren und inneren sekundären C-Atomen befinden sich an zweiter und dritter Stelle, während ein Abbau durch CH_3-Radikale am primären C-Atom nicht unter den wichtigsten zwölf Reaktionen zu finden ist.

Im Mechanismus von Niu *et al.* [174] tragen unter stöchiometrischen (φ = 1,0) Mischungsbedingungen zusätzlich zu den unter pyrolytischen Bedingungen diskutierten Reaktionen auch Wasserstoffabstraktionsreaktionen durch OH-, HO_2- und O-Radikale zum Abbau von OME_4 bei, wobei Reaktionen mit OH-Radikalen den größten Beitrag leisten. Im Mechanismus von Niu *et al.* [174] sind jedoch keine Wasserstoffabstraktionsreaktionen an den inneren beiden sekundären C-Atomen implementiert.

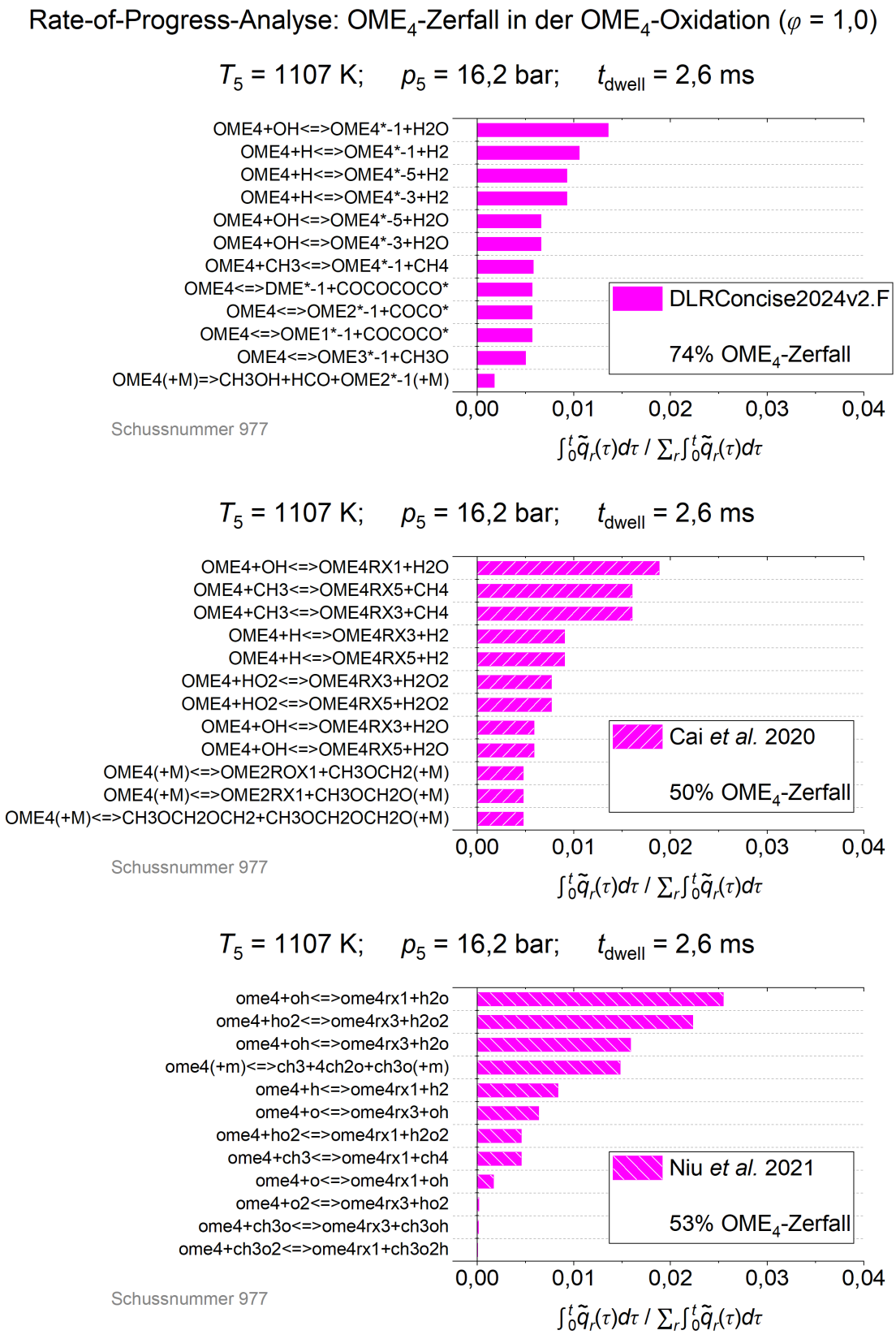


Abbildung 4.44. Rate-of-Progress-Analyse von OME_4 in der OME_4-Oxidation (φ = 1,0) bei 50% bis 74% OME_4-Zerfall

4.7.2.2 Zerfallsprodukte

Die gemessenen und modellierten Zerfallsprodukte des oxidativen Zerfalls von OME_4 unter kraftstoffreichen ($\varphi = 2{,}0$), stöchiometrischen ($\varphi = 1{,}0$) und kraftstoffarmen ($\varphi = 0{,}5$) Mischungsbedingungen sind in Abbildung 4.45 bis 4.48 dargestellt.

Methan, Ethan und Ethen werden auch unter oxidativen Mischungsbedingungen aus dem Zerfall von OME_4 gebildet. Mit steigendem Sauerstoffanteil sinkt sowohl die Menge der jeweiligen Spezies als auch die Temperatur, bei der der Abbau einsetzt. Ethin wurde unter oxidativen Mischungsbedingungen experimentell nicht nachgewiesen, wurde jedoch in den Modellen in geringen Mengen unter kraftstoffreichen ($\varphi = 2{,}0$) Mischungsbedingungen gebildet.

Mit dem Einbruch der OME_4-Konzentration bei $T_5 = 1050$ K ist unter kraftstoffreichen ($\varphi = 2{,}0$) Mischungsbedingungen der Beginn eines Plateaus in der Methankonzentration zu beobachten. Dieses Phänomen trat weder bei den kürzeren OMEs noch bei OME_4 unter stöchiometrischen ($\varphi = 1{,}0$) und kraftstoffarmen ($\varphi = 0{,}5$) Mischungsbedingungen auf und wird von keinem der betrachteten Mechanismen wiedergegeben.

Ab einer Temperatur von etwa 1200 K beginnt unter kraftstoffreichen ($\varphi = 2{,}0$) Mischungsbedingungen der Abbau von Methan. Unter stöchiometrischen ($\varphi = 1{,}0$) und kraftstoffarmen ($\varphi = 0{,}5$) Mischungsbedingungen beginnt dieser aufgrund des höheren Sauerstoffgehalts bereits bei niedrigeren Temperaturen und zeigt in den Experimenten einen leicht stufenförmigen Verlauf.

Der stufenförmige Abbau von Methan unter stöchiometrischen ($\varphi = 1{,}0$) und kraftstoffarmen ($\varphi = 0{,}5$) Mischungsbedingungen korreliert mit einem stufenförmigen Anstieg der Kohlendioxidkonzentration und könnte auf einen zweistufigen Zerfall von OME_4 hindeuten, wie er bereits in der Doktorarbeit von Ngugi [27] beschrieben wurde.

Ngugi [27] beobachtete in Messungen der Zündverzugszeiten von OME_2 und OME_4 bei erhöhten Drücken von 4 und 16 bar und Temperaturen unterhalb von 1100 K einen Anstieg der CH*- und OH*-Emissionen, die den Emissionen der Hauptzündung vorausgingen. Ngugi [27] konnte in einer Modellanalyse des Mechanismus von Cai *et al.* [68] zeigen, dass die Frühzündung maßgeblich von der Tieftemperaturchemie sowie der Bildung von Formaldehyd und H_2O_2 abhängt. H_2O_2 entsteht hauptsächlich aus Wasserstoffabstraktionsreaktionen mit HO_2 sowie Reaktionen von zwei HO_2 zu H_2O_2 und O_2. Der anschließende Zerfall von H_2O_2 zu zwei OH-Radikalen trägt sowohl zum Abbau von OME_4 als auch zur Bildung von CO bei, das letztendlich zu CO_2 oxidiert.

Allerdings wird der stufenförmige Anstieg der Kohlendioxidkonzentration von keinem der untersuchten Mechanismen in dem experimentell beobachteten Ausmaß abgebildet.

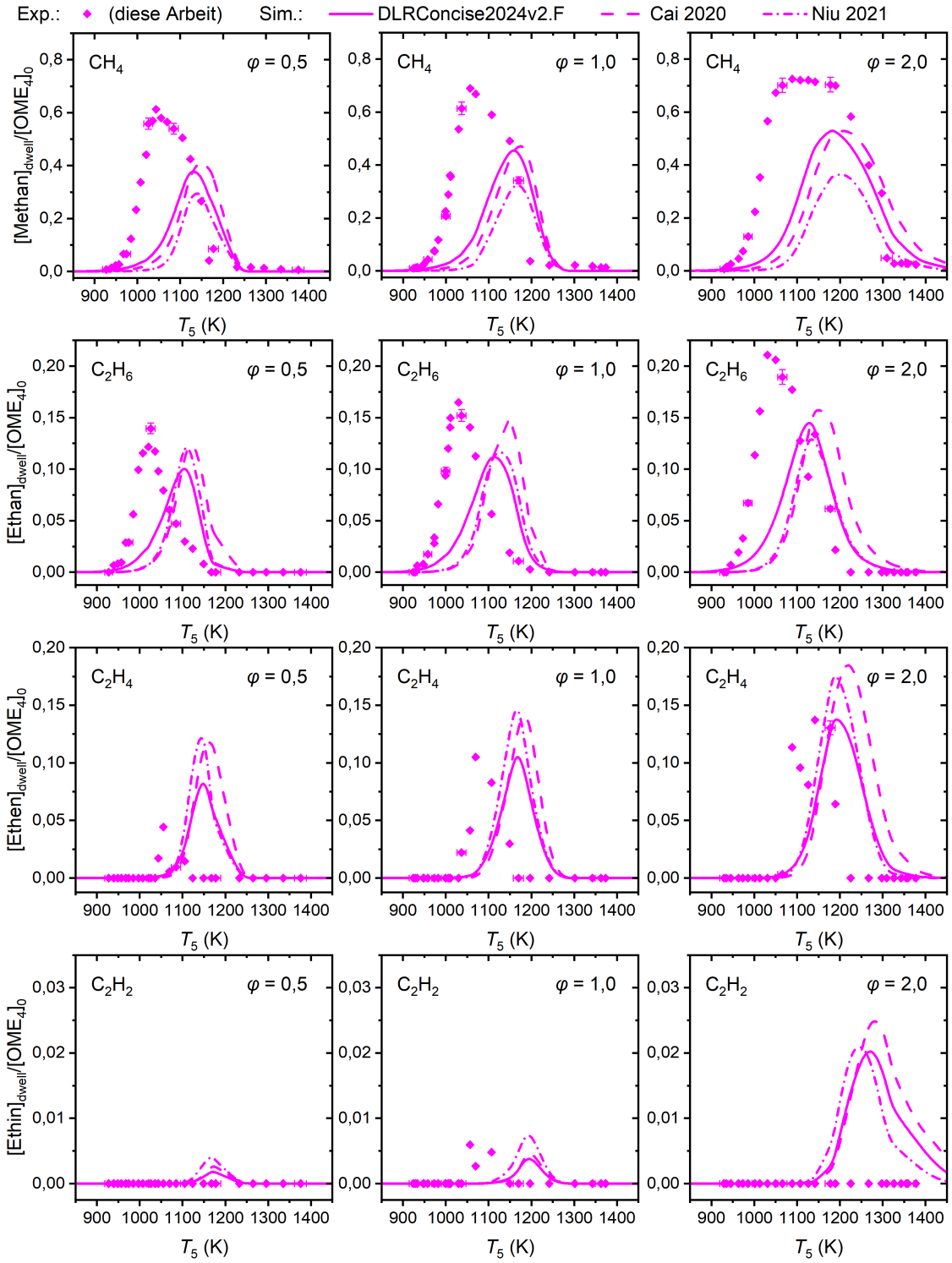


Abbildung 4.45. Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte der Mischung von 479 ppm OME_4 mit 1750/3500/7000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

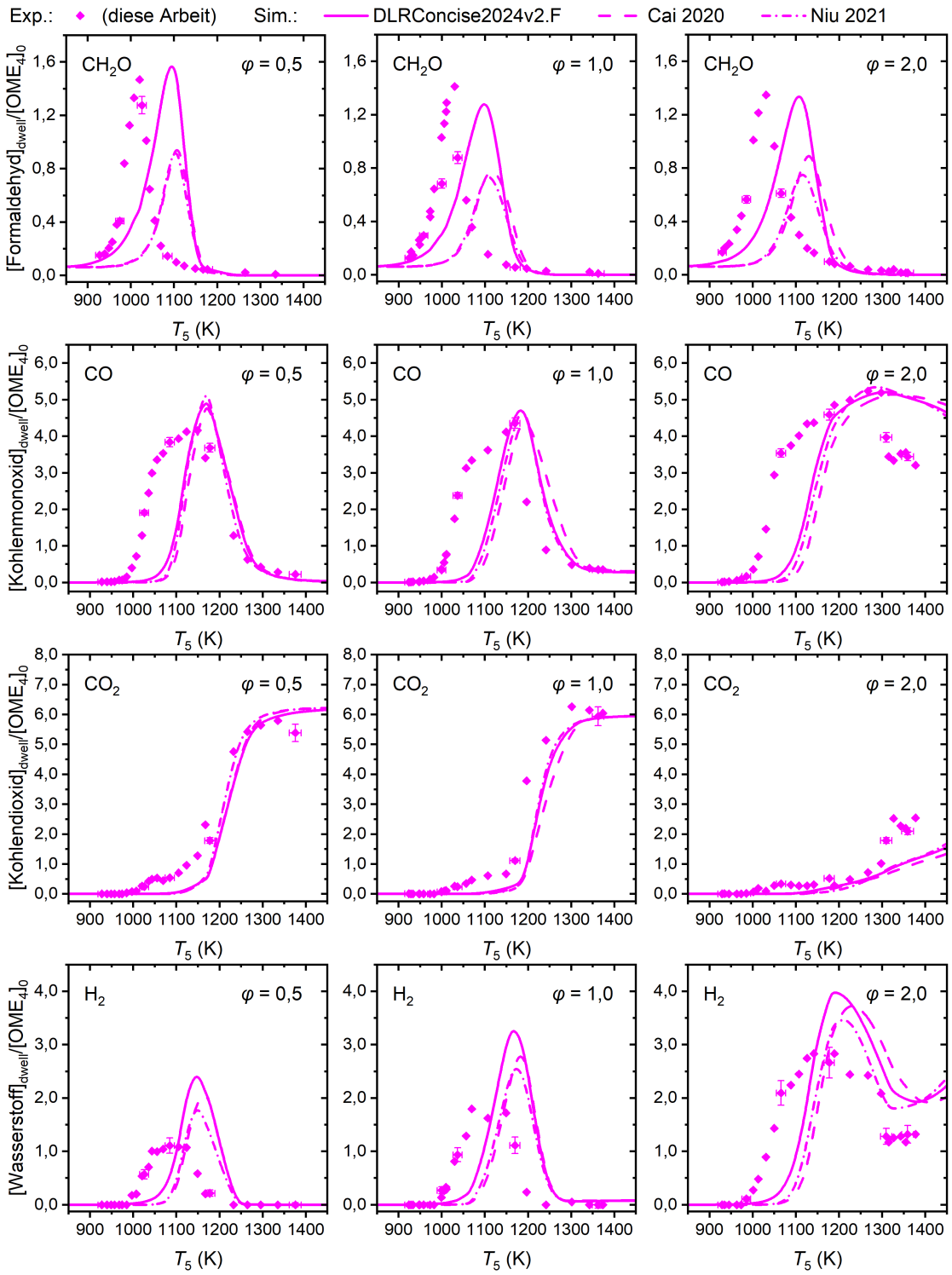


Abbildung 4.46. Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte der Mischung von 479 ppm OME_4 mit 1750/3500/7000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

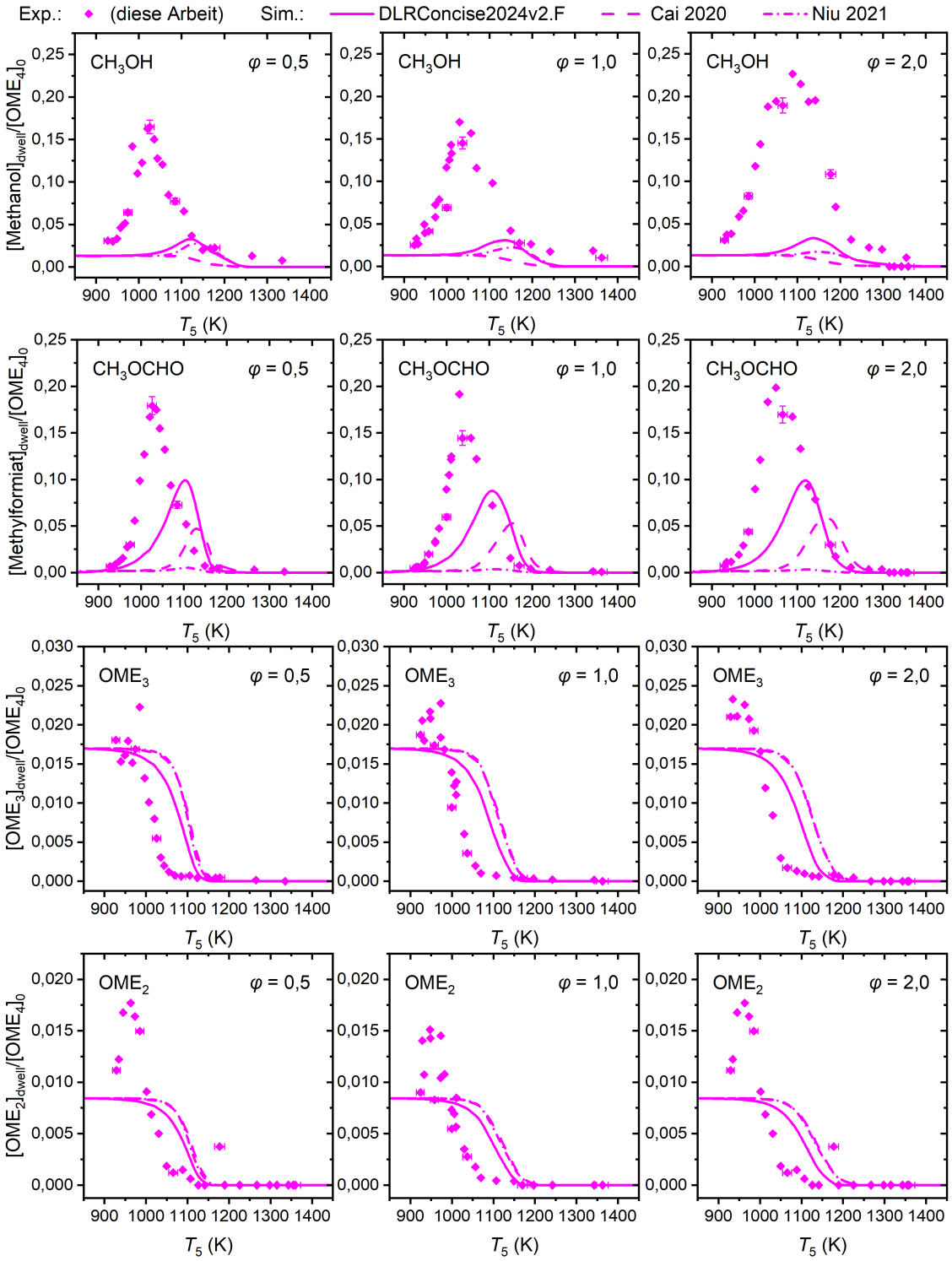


Abbildung 4.47. Bildung von Methanol, Methylformiat, OME_3 und OME_2 als Zerfallsprodukte der Mischung von 479 ppm OME_4 mit 1750/3500/7000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

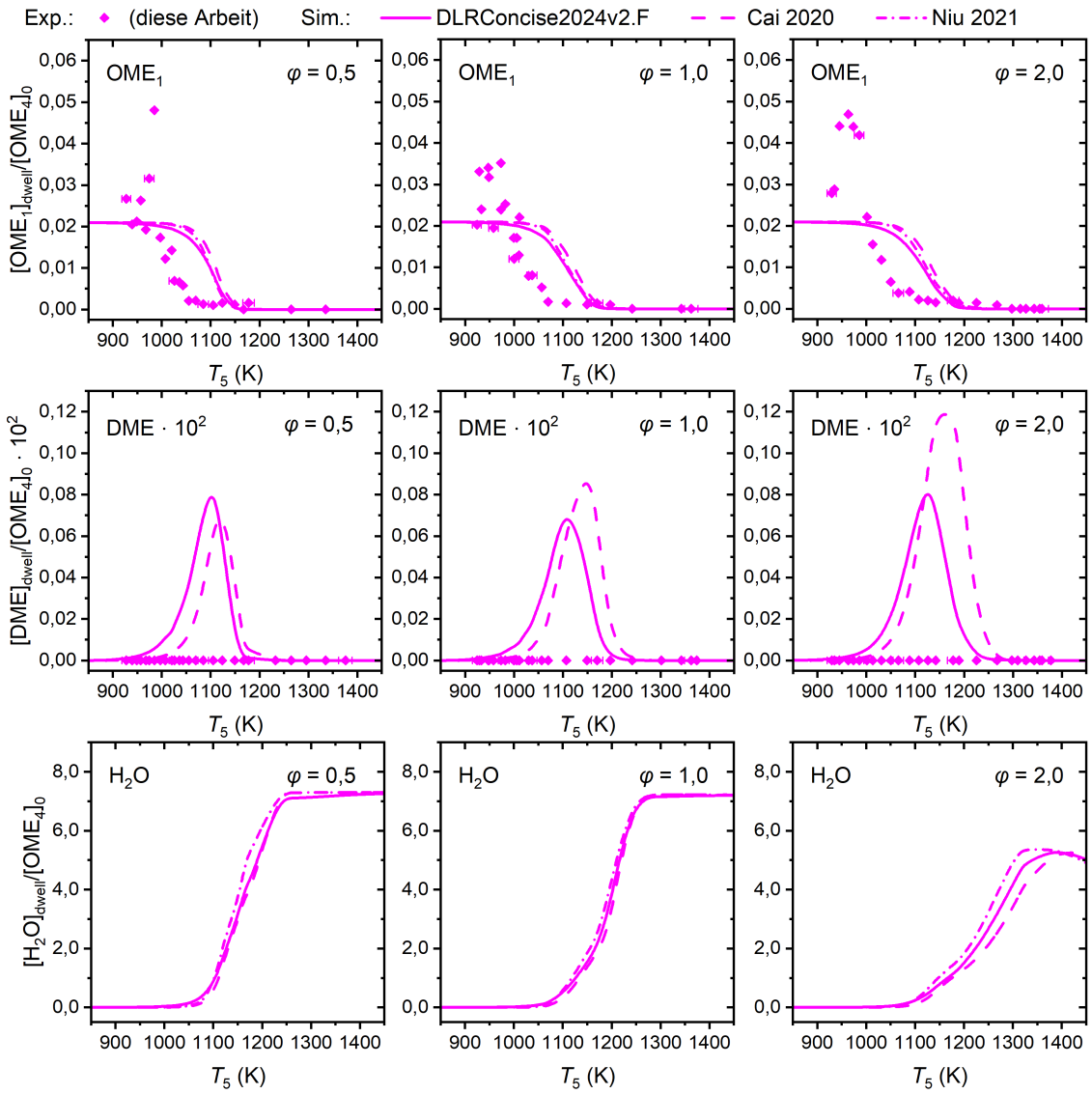


Abbildung 4.48. Bildung von OME_1, DME und Wasser als Zerfallsprodukte der Mischung von 479 ppm OME_4 mit 1750/3500/7000 ppm Sauerstoff verdünnt in Argon mit 5000 ppm Xenon bei Drücken um 16 bar

Die maximale Konzentration an Kohlenmonoxid aus den Experimenten wird von allen Mechanismen gut reproduziert. Allerdings ist der Beginn der Kohlenmonoxidbildung in den Mechanismen im Vergleich zu den Experimenten zu höheren Temperaturen verschoben. Weiterhin zeigen die Modellkurven eine symmetrische Peakstruktur, während die experimentellen Konzentrationsverläufe einen steilen Anstieg, eine kurze Abflachung und anschließend einen starken Abfall aufweisen. Unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Mischungsbedingungen ist zudem ab einer Temperatur von ungefähr 1300 K ein deutlicher

Konzentrationsabfall zu beobachten, welcher von den Mechanismen nur in Ansätzen wiedergegeben wird, und mit einem Anstieg der Kohlendioxidkonzentrationen korreliert.

Der Konzentrationsverlauf von Formaldehyd bildet in den Experimenten einen scharfen Peak und wird am besten vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] wiedergegeben, während die anderen beiden Mechanismen geringere Formaldehydmengen vorhersagen. Der Abbau von Formaldehyd korreliert sowohl in den Experimenten als auch in den Mechanismen mit der Bildung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

Für die Wasserstoffkonzentration wird in den Mechanismen mehr Wasserstoff vorhergesagt als experimentell gemessen wurde. Unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Mischungsbedingungen ist bei einer Temperatur von 1200 K, etwas ausgeprägter bei 1300 K, ein Konzentrationsabfall zu beobachten. Ab diesem Temperaturbereich ist der Sauerstoff in der Mischung weitestgehend umgesetzt. In den Modellen steigt die Wasserstoffkonzentration ab einer Temperatur von etwa 1350 K erneut an, was auf Wasserstoffabstraktionsreaktionen von H-Radikalen mit H_2O zurückzuführen ist. Dies zeigt sich auch durch einen leichten Rückgang der modellierten Wasserkonzentration. Zusätzlich entstehen OH-Radikale, was den Abfall von CO und den Anstieg von CO_2 begründet.

Dieses Phänomen wurde bereits in der Diskussion zu OME_2 unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Mischungsbedingungen beschrieben, konnte jedoch aufgrund fehlender experimenteller Daten für Wasserstoff oberhalb von 1400 K sowie fehlender Konzentrationsmessungen für Wasser nicht validiert werden.

Methanol wird mit steigendem Sauerstoffanteil bei geringeren Temperaturen abgebaut und von den Mechanismen weiterhin nicht in ausreichend hoher Menge vorhergesagt.

Im Vergleich zur Pyrolyse wird unter oxidativen Bedingungen etwas mehr Methylformiat gebildet. Mit steigendem Sauerstoffanteil verläuft der Abfall der Methylformiatkonzentration steiler, was den Konzentrationsverlauf insgesamt schmaler erscheinen lässt. In den Mechanismen wird die Bildung von Methylformiat im Vergleich zu den Experimenten unterschätzt. Im Mechanismus von Niu *et al.* [174] wird Methylformiat auch unter oxidativen Bedingungen lediglich in Spuren gebildet.

Neben den Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess durch OME_3 konnte experimentell kein zusätzliches OME_3 nachgewiesen werden, was mit den Vorhersagen der Mechanismen übereinstimmt. Allerdings wurde ein geringer Anstieg der Konzentrationen für OME_2 und OME_1 gemessen, welcher unter pyrolytischen Bedingungen nicht beobachtet werden konnte und auch von den Mechanismen nicht wiedergegeben wird.

DME wurde aus dem Zerfall von OME_4 experimentell nicht nachgewiesen und wird auch von den Mechanismen nicht vorhergesagt.

4.7.2.3 Fazit

Auch unter oxidativen Bedingungen kann weiterhin eine Temperaturdifferenz zwischen den modellierten und experimentellen Konzentrationsprofilen von OME_4 beobachtet werden, welche sich ebenfalls in den Zerfallsprodukten widerspiegelt.

Ein stufenförmiger Abbau der Methankonzentrationen korreliert mit dem stufenförmigen Anstieg der Kohlendioxidkonzentrationen bei niedrigen Temperaturen und könnte auf einen zweistufigen Zerfall hindeuten. Beide Verläufe werden nur in Ansätzen von den Mechanismen wiedergegeben und weisen auf eine Niedertemperaturkinetik hin, ähnlich wie bei der Zwei-Stufen-Zündung bei Ngugi [27]. Zudem konnte in den Experimenten, im Gegensatz zur Pyrolyse, unter oxidativen Bedingungen in geringen Mengen die Bildung von OME_2 und OME_1 nachgewiesen werden, welche von den Mechanismen nicht vorhergesagt wird. Diese Beobachtungen bieten Anknüpfungspunkte für eine gezielte Weiterentwicklung bestehender Reaktionsmechanismen.

Während der Zerfall von OME_4 unter pyrolytischen Bedingungen im Mechanismus von Niu *et al.* [174] noch etwas langsamer als jener von Cai *et al.* [68] verlief, sind die Vorhersagen beider Mechanismen unter oxidativen Bedingungen nahezu identisch. Mit der Ausnahme von Methylformiat stimmen auch die Vorhersagen der Zerfallsprodukte des Mechanismus von Niu *et al.* [174] sehr gut mit denen des Mechanismus von Cai *et al.* [68] überein, obwohl der Mechanismus von Niu *et al.* [174] deutlich weniger Reaktionen verwendet.

Methanol konnte von allen Mechanismen auch unter oxidativen Bedingungen nicht ausreichend wiedergegeben werden. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei OME_2 und OME_1 beobachtet und kann auch im Fall von OME_4 als möglicher Anknüpfungspunkt für eine gezielte Weiterentwicklung der Mechanismen betrachtet werden.

4.8 Gesamtbetrachtung der experimentellen Ergebnisse von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 und Vergleich mit dem „DLRConcise2024v2.F“

Nachdem die einzelnen Moleküle in den vorherigen Unterkapiteln separat analysiert und dabei bereits wesentliche Besonderheiten identifiziert wurden, werden im Folgenden DME, OME_1, OME_2 und OME_4 sowie deren Zerfallsprodukte gemeinsam betrachtet. Der Fokus liegt dabei auf einem kurzen Überblick. Zur besseren Übersicht wird dabei ausschließlich der „DLRConcise2024v2.F“ [89] vergleichend herangezogen. Für einen Vergleich mit den Mechanismen von Cai *et al.* [68], Shrestha *et al.* [71] und Niu *et al.* [174] sei auf Anhang A.1 verwiesen.

4.8.1 Pyrolyse

Abbildung 4.49 zeigt die experimentellen Ergebnisse der Produktgaskonzentrationen von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 unter pyrolytischen Bedingungen im Vergleich zu den Modellvorhersagen des Reaktionsmechanismus „DLRConcise2024v2.F“ [89]. Die Daten sind auf die Anfangskonzentration des jeweils untersuchten Kraftstoffs normiert und gegenüber der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle aufgetragen.

Mit steigender Kettenlänge kann ein Abbau des Moleküls bereits bei niedrigeren Temperaturen beobachtet werden, sowohl experimentell als auch in den Modellvorhersagen. So kann in den Experimenten ein Abbau von 25% der Anfangskonzentration für DME bei 1175 K beobachtet werden, für OME_1 bei 1100 K, für OME_2 bei 1055 K und für OME_4 bei 995 K. Die Modellierungen weichen von den experimentellen Ergebnissen ab und sagen einen etwas langsameren Zerfall voraus. Dabei nimmt die Abweichung mit steigender Kettenlänge zu. Für DME beträgt sie bei einem Zerfall von 25% der Anfangskonzentration 20 K, für OME_1 25 K, für OME_2 35 K und für OME_4 60 K.

In Abbildung 4.50 sind die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile der Zerfallsprodukte aus dem pyrolytischen Zerfall von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 dargestellt. Die Ergebnisse sind auf die Anfangskonzentration des jeweils untersuchten Kraftstoffs normiert und gegenüber der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle aufgetragen.

Auffällig ist die deutlich erhöhte Methanbildung bei OME_4 in den Experimenten im Vergleich zu DME, OME_1 und OME_2. Zwar steigen die Methankonzentrationen mit zunehmender Kettenlänge an, für OME_4 ist die Methankonzentration jedoch fast doppelt so hoch wie für OME_2. Dieses Verhalten wird im „DLRConcise2024v2.F“ [89] nicht abge-

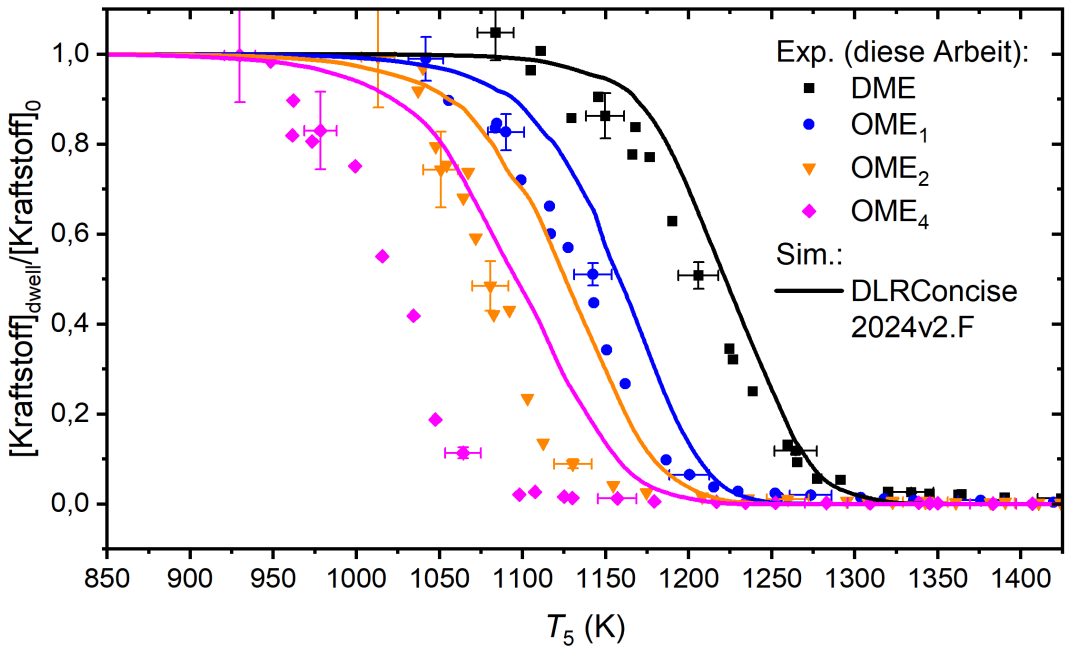


Abbildung 4.49. Pyrolytischer Zerfall von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“

bildet und deutet auf ein abweichendes Zerfallsverhalten für OME_4 gegenüber kürzeren OMEs hin, welches im Mechanismus bisher nicht vollständig implementiert ist.

Auch Formaldehyd wird bei OME_4 in deutlich höheren Mengen gebildet als bei den kürzeren OMEs. Im Gegensatz zu Methan werden die Konzentrationsverläufe für Formaldehyd vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] gut vorhergesagt, abgesehen von den jeweils auftretenden Temperaturverschiebungen.

Ethan wird aus dem Zerfall von OME_4 in den Experimenten ungefähr in den gleichen Mengen gebildet wie bei OME_2. Die Konzentrationsverläufe liegen damit deutlich über jenen von DME und OME_1, während in den Modellierungen lediglich ein geringer Anstieg der Ethankonzentrationen mit steigender Kettenlänge zu beobachten ist. Für Ethen und Ethin wird aus dem Zerfall von OME_4 sogar weniger gebildet als aus OME_2, während sich die Modellvorhersagen für alle OMEs nur geringfügig voneinander unterscheiden.

Mit zunehmender Kettenlänge wird Methanol aus OME_1, OME_2 und OME_4 in geringfügig höheren Konzentrationen gebildet. Die Vorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“ [89] bilden diese Menge jedoch nicht ausreichend ab. Der bestehende Handlungsbedarf in den Mechanismen wurde bereits in den vorherigen Kapiteln ausführlich behandelt.

Die in den Experimenten bestimmte Menge an Methylformiat aus dem Zerfall von

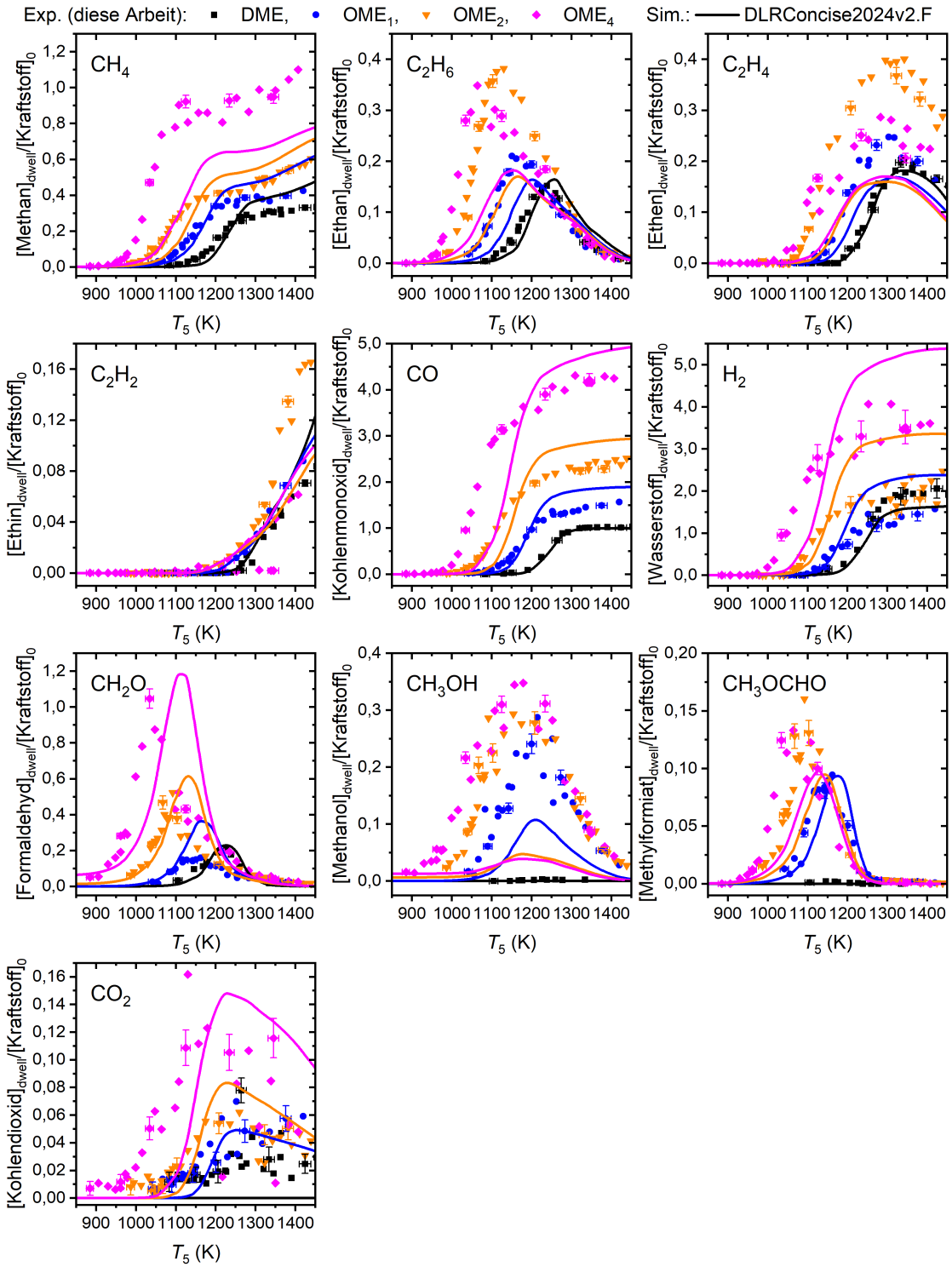


Abbildung 4.50. Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“

OME_4 entspricht ungefähr der von OME_2. Beide Konzentrationsverläufe liegen etwa ein Drittel über dem von OME_1. Im „DLRConcise2024v2.F“ [89] wird Methylformiat hingegen für alle OMEs in vergleichbarer Menge vorhergesagt.

Mit zunehmender Kettenlänge wird in den Experimenten eine steigende Menge an CO_2 gemessen, auch wenn die Konzentrationen insgesamt niedrig bleiben. Für OME_4 sinkt der Konzentrationsverlauf von CO_2 bei steigender Temperatur, was in Tendenzen auch für OME_2 zu beobachten ist. Dieses Phänomen wird vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] vorhergesagt und wurde bereits in Kapitel 4.7.1 diskutiert.

4.8.2 Oxidation

Abbildung 4.51 zeigt die experimentellen Ergebnisse der Produktgaskonzentrationen von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen im Vergleich zu den Modellvorhersagen des Reaktionsmechanismus „DLRConcise2024v2.F“ [89]. Die dazugehörigen modellierten Konzentrationsprofile für molekularen Sauerstoff sind ebenfalls dargestellt.

Aufgrund der hohen Verdünnung in Argon ist unter oxidativen Bedingungen lediglich ein geringer Unterschied im Vergleich zur Pyrolyse zu beobachten. Insgesamt zeigt sich in den Experimenten jedoch eine leicht erhöhte Reaktivität, die in den Modellierungen weniger stark ausgeprägt ist.

In den Abbildungen 4.52 bis 4.54 sind die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile der Zerfallsprodukte von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Mischungsbedingungen dargestellt.

Mit steigender Kettenlänge wird Methan im „DLRConcise2024v2.F“ [89] bereits bei niedrigeren Temperaturen abgebaut. Dieses Verhalten stimmt mit den Beobachtungen aus den Experimenten überein und ist besonders gut unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen zu beobachten. Die modellierten Konzentrationen für Ethan zeigen jedoch, abgesehen von der Temperaturverschiebung, kaum einen Unterschied zwischen den verschiedenen OMEs unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen, obwohl experimentell mit steigender Kettenlänge ein leichter Anstieg gemessen wurde.

Ethin wurde nur unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen und ausschließlich bei DME in nennenswerter Menge gemessen. In den Modellierungen wird die Bildung von Ethin hingegen für alle OMEs unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen vorhergesagt, allerdings mit abnehmender Konzentration bei zunehmender Kettenlänge.

Die Konzentrationsverläufe für Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden vom „DLR-

Concise2024v2.F“ [89] für alle OMEs insgesamt gut wiedergegeben. Für OME_4 zeigen sich jedoch größere Abweichungen für die jeweiligen Konzentrationen. So ist unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen bei höheren Temperaturen ein Rückgang der CO-Konzentrationen zu beobachten, der in den Modellierungen nicht vorhergesagt wird. Zudem zeigt sich für CO_2 in den Experimenten ein zweistufiger Konzentrationsanstieg, welcher vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] nicht abgebildet wird und bereits in Kapitel 4.7.2 ausführlich diskutiert wurde. Beide Abweichungen weisen auf potenzielle Verbesserungsmöglichkeiten im Modell hin.

Für Formaldehyd ist unter oxidativen Bedingungen in den Experimenten mit steigendem Sauerstoffanteil bei allen OMEs eine leicht erhöhte Konzentration zu beobachten, die gut vorhergesagt wird. Auch der unter oxidativen Bedingungen steilere Konzentrationsabfall ist in den Modellierungen gut abgebildet.

Für Methylformiat zeigt sich unter oxidativen Bedingungen in den Modellierungen eine abnehmende Konzentration mit steigender Kettenlänge der OMEs. In den Experimenten ist hingegen ein entgegengesetzter Trend zu beobachten: die Konzentrationen für

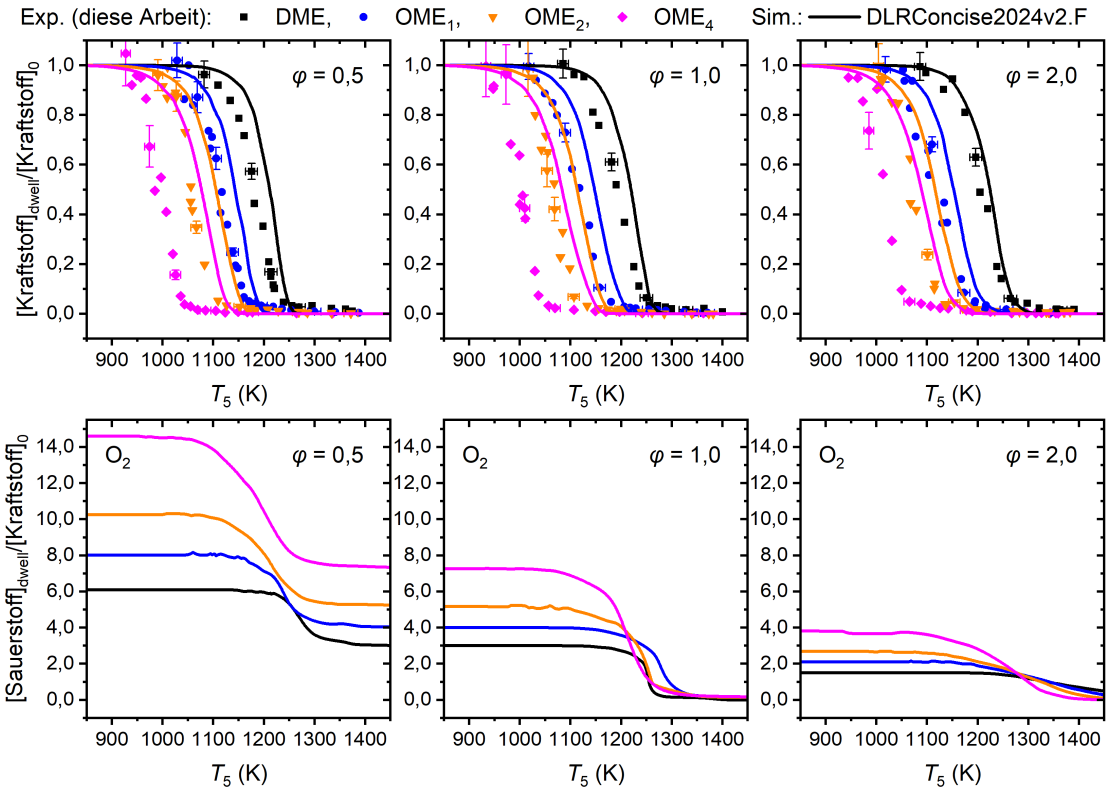


Abbildung 4.51. Oxidativer Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 sowie Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“

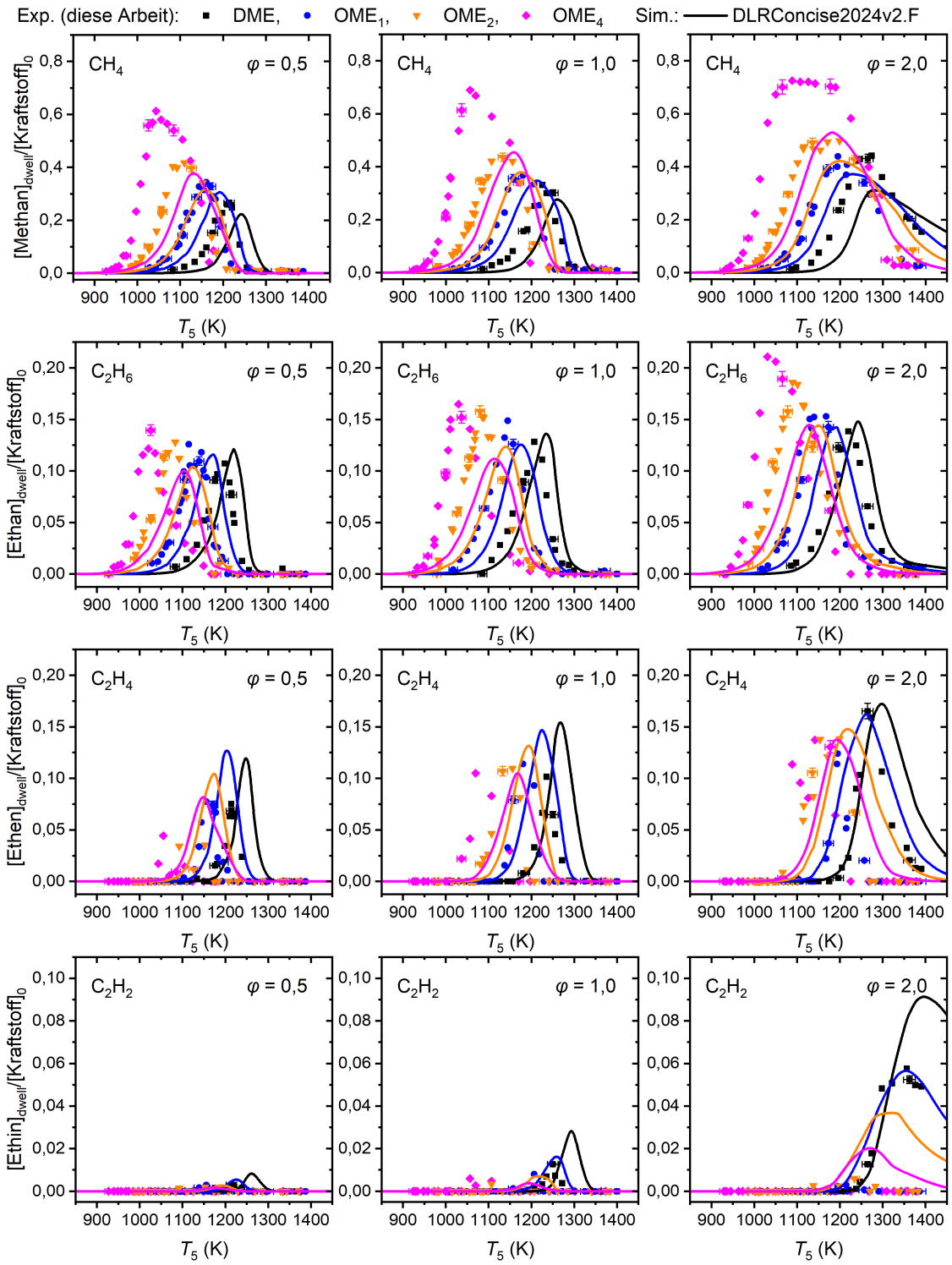


Abbildung 4.52. Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“

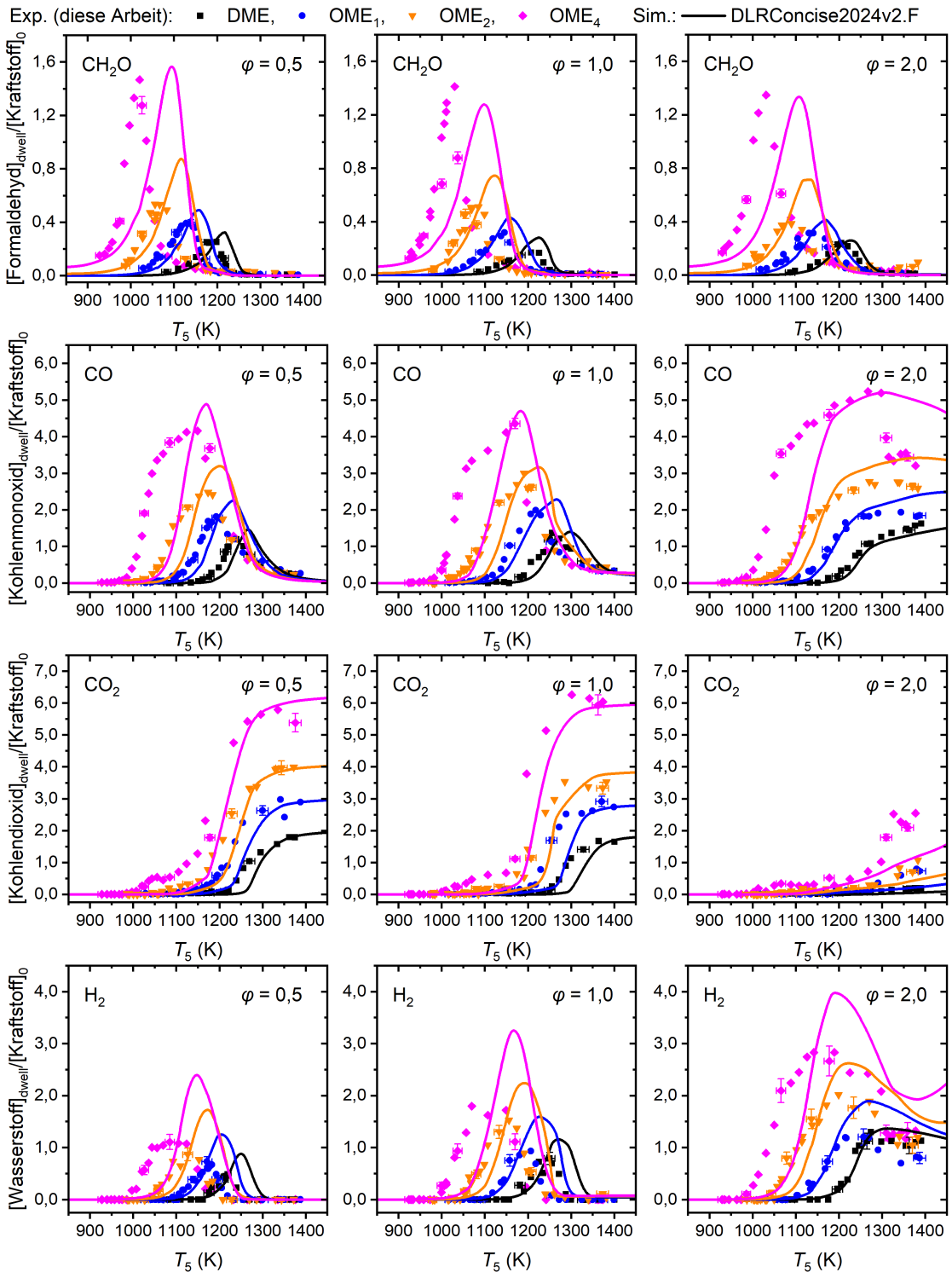


Abbildung 4.53. Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“

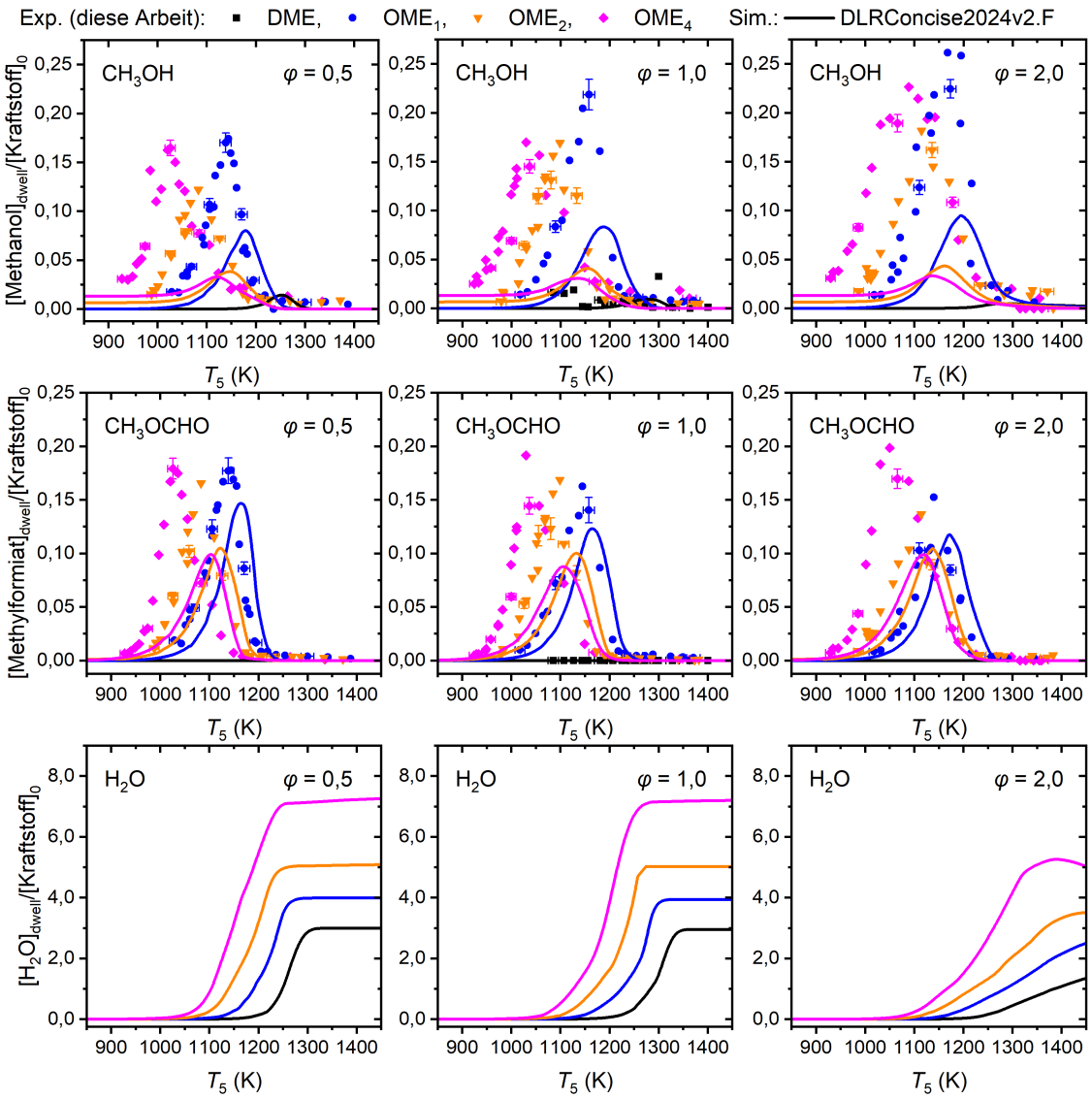


Abbildung 4.54. Bildung von Methanol, Methylformiat und Wasser als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des „DLRConcise2024v2.F“

Methylformiat steigen mit steigender Kettenlänge (kraftstoffreiche (φ = 2,0) Bedingungen) bzw. bleiben mit steigender Kettenlänge weitestgehend konstant (stöchiometrische (φ = 1,0) und kraftstoffarme (φ = 0,5) Bedingungen).

Insgesamt zeigen die Modellierungen des „DLRConcise2024v2.F“ [89] eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, offenbaren jedoch an einigen Stellen Möglichkeiten zur Weiterentwicklung des Mechanismus.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der experimentellen Untersuchung der Produktverteilung von Dimethylether (DME, CH_3OCH_3) sowie den Oxymethylenethern OME_1 ($CH_3OCH_2OCH_3$), OME_2 ($CH_3O(CH_2O)_2CH_3$) und OME_4 ($CH_3O(CH_2O)_4CH_3$). Die Experimente wurden dabei sowohl unter pyrolytischen als auch unter oxidativen Bedingungen hochverdünnt in Argon bei Drücken von etwa 16 bar durchgeführt. Anschließend wurden die Ergebnisse mit vier chemisch-kinetischen Reaktionsmechanismen verglichen, um deren Vorhersagefähigkeit zu bewerten und Verbesserungspotenziale aufzuzeigen.

5.1 Methodik

Zunächst wurde das Single-Pulse Stoßrohr am DLR durch eine neue Probenahmemethode erweitert, sodass der Einsatz eines üblicherweise verwendeten Dump-Tanks entfiel. Stattdessen wurden Gasproben über ein schnell schaltendes Ventil, welches sich im Endflansch des Laufrohres befand, hinter der reflektierten Stoßwelle entnommen. Das schnell schaltende Ventil war mit einem Probevolumen verbunden und vollständig geschlossen, bevor die Reflexion der reflektierten Stoßwelle erneut am Endflansch des Laufrohres auftrifft und eine erneute Aufheizphase einleitet. Anschließend konnte die Produktverteilung mithilfe der Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC/MS) bestimmt werden.

Anschließend wurde die Produktverteilung mithilfe eines 0-dimensionalen homogenen Reaktormodells, welches im SENKIN-Code [138] des Chemkin II Pakets [136] implementiert ist, sowie chemisch-kinetischen Reaktionsmechanismen modelliert.

5.2 Chemisches Thermometer

Zur Validierung der neuen Messmethode wurde der pyrolytische Zerfall von zwei Molekülen untersucht, deren Reaktionsparameter in der Literatur gut charakterisiert sind. In Single-Pulse Stoßrohrmessungen dienen diese Verbindungen auch als chemische Thermo-

meter, wodurch Rückschlüsse auf die Temperaturbedingungen möglich sind. Der Zerfall von 1,1,1-Trifluorethan (TFE, CH_3CF_3) wurde in einem Temperaturbereich von 1173 bis 1430 K untersucht, während der Zerfall von Distickstoffmonoxid (N_2O) in einem Temperaturbereich von 1222 bis 1637 K untersucht wurde. Beide Messserien wurden separat bei Anfangskonzentrationen von 500 ppm und Drücken um 16 bar durchgeführt.

Die experimentell ermittelten Produktgaskonzentrationen für Distickstoffmonoxid wurden mit den Reaktionsmechanismus von Glarborg *et al.* [161] und Konnov [165] verglichen. Insgesamt stimmten die experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen der beiden Reaktionsmechanismen gut überein. Geringe Abweichungen konnten im Temperaturbereich zwischen 1393 K und 1470 K beobachtet werden, welche jedoch innerhalb der Fehlertoleranzen liegen. Eine Temperaturkorrektur im untersuchten Temperaturbereich war somit aufgrund der N_2O-Messungen nicht erforderlich.

Die experimentellen Ergebnisse für Trifluorethan wurden mit den Reaktionskoeffizienten von Tsang und Lifshitz [149], jenen von Matsugi *et al.* [153] und Matsugi [156] sowie den Reaktionsparametern von Giri und Tranter [152] verglichen. Alle Mechanismen führten zu unterschiedlichen Ergebnissen, wobei keiner die experimentellen Ergebnisse hinreichend genau wiedergeben konnte. Stattdessen wäre eine Temperaturkorrektur von 20 K zu niedrigeren Temperaturen (Tsang und Lifshitz [149]) oder 45 K zu höheren Temperaturen (Matsugi *et al.* [153] und Matsugi [156]) nötig. Die untersuchten Temperaturbereiche für Trifluorethan und Distickstoffmonoxid überschneiden sich jedoch leicht, was zu zwei verschiedenen Schlussfolgerungen für den selben Temperaturbereich führt.

Aus einem vorgezogenen Vergleich der experimentellen und modellierten Ergebnisse aus der Pyrolyse von DME mit und ohne Temperaturkorrektur konnte gezeigt werden, dass die Modellierungen einen klaren Trend zu den experimentellen Ergebnissen ohne Temperaturkorrektur zeigen. Somit wurde für die nachfolgenden Messungen der oxygenierten Kraftstoffe keine Temperaturkorrektur eingeführt und die analytisch berechnete Temperatur, aus der eindimensionalen Rankine-Hugoniot-Bedingung [98], als jene Temperatur angenommen, welche das Testgas tatsächlich hinter der reflektierten Stoßwelle erfährt.

Weiterhin wurde aus einem Vergleich mit einer Vielzahl von experimentellen TFE-Messungen schlussgefolgert, dass der Einfluss des Drucks auf die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls von TFE bisher als zu niedrig angenommen wurde. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Drücke waren mit 16,5 ± 0,4 bar die bisher höchsten und liegen in guter Übereinstimmung mit jenen Ergebnissen von Tschuikow-Roux und Quiring [155], welche mit 3,2 bis 4,5 bar in der Literatur den nächsthöchsten Druckbereich aufweisen.

5.3 Untersuchungen zu DME, OME_1, OME_2 und OME_4

Für die Untersuchung von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 wurden mehr als 400 Experimente am Single-Pulse Stoßrohr durchgeführt. Die entnommenen Gasproben wurden mithilfe von insgesamt drei Gaschromatographen analysiert. Jeder Gaschromatograph war mit einem Massenspektrometer gekoppelt und verwendete eine unterschiedliche Trennsäule. Dadurch konnten insgesamt 15 Zerfallsprodukte identifiziert und quantifiziert werden, darunter OME_4, OME_3, OME_2, OME_1, DME, Methan, Ethan, Ethen, Ethin, Formaldehyd, Methanol, Methylformiat, molekularer Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Zudem konnten Spuren von Acetaldehyd und Ethanol nachgewiesen werden. Die Experimente wurden hochverdünnt in Argon mit Anfangskonzentrationen von ungefähr 500 ppm Kraftstoff, in einem Temperaturbereich von 885 bis 1400 K und bei Drücken um 16 bar durchgeführt. Sie fanden sowohl unter pyrolytischen Bedingungen als auch in Gegenwart von Sauerstoff unter drei oxidativen Bedingungen (kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5)) statt.

Grundsätzlich konnte mit steigender Kettenlänge der OMEs eine steigende Reaktivität beobachtet werden, welche sich durch den Zerfall höherer OMEs bei niedrigeren Temperaturen zeigte. So konnte in den Experimenten eine Abnahme der Anfangskonzentration um 10% für DME bei 1135 K, für OME_1 bei 1070 K, für OME_2 bei 1035 K und für OME_4 bei 965 K beobachtet werden. Die steigende Reaktivität konnte mit sinkenden Bindungsenergien der C-H- und C-O-Bindungen in der Molekülstruktur, welche der Literatur entnommen wurden, in Verbindung gebracht und diskutiert werden.

DME, OME_1 und OME_2 wurden sowohl mit den Vorhersagen der neuesten Version des am DLR entwickelten Reaktionsmodells „DLRConcise2024v2.F“ [89], als auch mit den Vorhersagen der Reaktionsmechanismen von Cai *et al.* [68] und Shrestha *et al.* [71] verglichen, welche jeweils der Literatur entnommen wurden. Für OME_4, dessen Zerfall im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] nicht enthalten ist, wurde zusätzlich der Mechanismus von Niu *et al.* [174] herangezogen.

5.3.1 Dimethylether (DME)

Für die Pyrolyse von DME war die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen der Reaktionsmechanismen sehr gut. Die Reaktionskoeffizienten, welche zu einem Zerfall von DME führen, unterschieden sich in den untersuchten Reaktionsmechanismen nur geringfügig. Stattdessen wurden Unterschiede in den Reaktionskoeffizienten der Kernmechanismen diskutiert, welche zu leicht unterschiedlichen Verläufen

der einzelnen Spezieskonzentrationen führten. Beispielsweise wurde im „DLRConcise-2024v2.F“ [89] mehr Methan erzeugt und im Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] mehr Formaldehyd.

Unter oxidativen Bedingungen wurden DME und dessen Zerfallsprodukte zusätzlich über Reaktionen mit O_2, OH und HO_2 abgebaut, was zu einem etwas schnelleren Verbrauch von DME führte. Dieser wurde in den Mechanismen jedoch etwas langsamer vorhergesagt als experimentell beobachtet. Mit steigendem Sauerstoffanteil begann der oxidative Abbau bereits bei niedrigeren Temperaturen und führte zu einer großen Menge an CO_2 und H_2O. Allerdings konnte der Konzentrationsverlauf von H_2O (und jener von O_2) messtechnisch nicht erfasst werden. Insgesamt zeigten alle untersuchten Mechanismen auch unter oxidativen Bedingungen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die Vorhersagen aus dem Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] konnten die experimentellen Daten am besten wiedergeben, da dieser aufgrund einer schnelleren OH-Bildung die höchste Reaktivität aufwies.

5.3.2 Oxymethylenether$_1$ (OME$_1$)

OME_1 war in den Experimenten unter pyrolytischen und oxidativen Bedingungen etwas reaktiver als in den Vorhersagen der drei Mechanismen, was sich durch eine geringe Abweichung von ungefähr 20 bis 30 K zwischen den experimentellen Daten und den Modellierungen zeigte. Diese Temperaturabweichung war zwangsläufig auch in den Produkten zu beobachten. Durch ROP-Analysen konnten Unterschiede in den einzelnen Reaktionen der Mechanismen aufgezeigt werden, welche zu einem Abbau von OME_1 führen.

Im Gegensatz zu DME konnte aus dem Zerfall von OME_1 zusätzlich Methanol und Methylformiat gemessen werden. Der Konzentrationsverlauf für Methanol wurde von allen drei Mechanismen deutlich unterschätzt, während stattdessen DME vorhergesagt wurde, das experimentell jedoch nur in Spuren auftrat. Abgesehen von den zu geringen Vorhersagen für Methanol zeigt sich insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Modellvorhersagen, auch wenn diese eine leichte Tendenz zu höheren Temperaturen aufweisen.

5.3.3 Oxymethylenether$_2$ (OME$_2$)

Für OME_2 war ebenfalls eine Temperaturdifferenz zwischen experimentellen und modellierten Konzentrationsprofilen zu beobachten. Bei einem Zerfall von 50% OME_2 betrug diese unter pyrolytischen Bedingungen ungefähr 25 K für den Mechanismus von Shrestha *et al.* [71], 45 K für den „DLRConcise2024v2.F“ [89] und 80 K für den Mechanismus

von Cai *et al.* [68]. Erneut wurden anhand einer ROP-Analyse die verschiedenen Zerfallsreaktionen diskutiert, die zu einem Abbau von OME_2 führen. Durch den Mangel an Literaturdaten zu OME_2 und der Vielzahl möglicher Zerfallsreaktionen, unterschied sich die Dominanz der einzelnen Reaktionen noch deutlicher zwischen den drei diskutierten Mechanismen, als dies bereits für OME_1 zu beobachten war.

In den Proben von OME_2 waren geringe Mengen von OME_1, Formaldehyd, Methanol und Methylformiat als Zersetzungsprodukte aus dem Herstellungsprozess enthalten, welche in den Modellierungen berücksichtigt wurden. Darüber hinaus wurde aus dem Zerfall von OME_2 kein zusätzliches OME_1 nachgewiesen, was mit den Modellierungen des „DLRConcise2024v2.F“ [89] und des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* [68] übereinstimmt. Lediglich ein kleiner Anstieg der Konzentrationen für OME_1 konnte in den Vorhersagen des Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] beobachtet werden. DME wurde nicht nachgewiesen und von keinem der Mechanismen vorhergesagt. Methanol wurde von den drei Mechanismen erneut nicht in dem Maße vorhergesagt, wie es in den Experimenten zu beobachten war. Abgesehen davon wurden die Produkte aller Mechanismen gut wiedergegeben.

5.3.4 Oxymethylenether$_4$ (OME_4)

OME_4 konnte in den Experimenten erneut reaktiver beobachtet werden, als es von den Mechanismen vorhergesagt wurde. Die daraus resultierende Temperaturdifferenz fiel im Vergleich zu OME_2 größer aus. Bei einem Zerfall von 50% OME_4 und unter pyrolytischen Bedingungen betrug die Abweichung für den „DLRConcise2024v2.F“ [89] ungefähr 75 K, für den Mechanismus von Cai *et al.* [68] 75 K und für den Mechanismus von Niu *et al.* [174] sogar 130 K. Anhand von ROP-Analysen konnte gezeigt werden, dass im „DLRConcise2024v2.F“ [89] und im Mechanismus von Cai *et al.* [68] eine große Anzahl möglicher Zerfalls- und Wasserstoffabstraktionsreaktionen zu einem Abbau von OME_4 beitragen. Der Mechanismus von Niu *et al.* [174] ist ein reduzierter Mechanismus, in welchem unter pyrolytischen Bedingungen nur eine unimolekulare Zerfallsreaktion und zwei Wasserstoffabstraktionsreaktionen zu einer Abnahme von OME_4 führen. Der Mechanismus von Niu *et al.* [174] verzichtet zudem auf eine Vielzahl von Reaktionen und stabilen Zwischenprodukten, weshalb weder Methanol noch Methylformiat vorhergesagt wurden und unter pyrolytischen Bedingungen auch kein Kohlendioxid. Die Konzentration für Methanol wurde jedoch auch vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] und vom Mechanismus von Cai *et al.* [68] unterbestimmt.

Weiterhin wurde in den Experimenten unter pyrolytischen Bedingungen deutlich mehr

Methan gemessen, als es von den drei untersuchten Mechanismen vorhergesagt wird. Auch der experimentelle Verlauf von Ethan, als Reaktionsprodukt zweier Methyl-Radikale, wurde von den drei Mechanismen unterbestimmt. Unter stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen wurde Methan erkennbar stufenförmig abgebaut. Der stufenförmige Abbau von Methan korreliert mit einem stufenförmigen Anstieg der Kohlendioxidkonzentrationen und könnte auf das Phänomen einer zweistufigen Verbrennung von OME_4 hindeuten, wie es bereits in den Messungen der Zündverzugszeiten von Ngugi [27] beobachtet wurde.

Auch in der Probe von OME_4 konnten geringe Mengen von Zersetzungsprodukten aus dem Herstellungsprozess nachgewiesen werden, im genaueren: OME_3, OME_2, OME_1, Formaldehyd, Methanol und Methylformiat. Diese wurden ebenfalls in den Modellierungen als Teil der Anfangskonzentration berücksichtigt. Unter pyrolytischen Bedingungen konnte kein zusätzliches OME_3, OME_2, OME_1 oder DME nachgewiesen werden. Unter oxidativen Bedingungen war jedoch ein leichter Anstieg in den Konzentrationen für OME_2 und OME_1 messbar, welcher von keinem der Mechanismen so wiedergegeben wurde.

5.4 Wissenschaftlicher Beitrag und Relevanz

Die Ergebnisse dieser Arbeit tragen zu einem vertieften Verständnis fundamentaler Reaktionsprozesse der Pyrolyse und Oxidation von OMEs bei. Mithilfe einer neuen Probenahmemethode konnte die Genauigkeit gegenüber klassischen Single-Pulse Stoßrohrmessungen verbessert und eine umfangreiche Datengrundlage an Reaktionsprodukten bereitgestellt werden. Für höhere OMEs und für Untersuchungen bei erhöhten Drücken existieren bislang nur wenige experimentelle Studien, sodass die hier gewonnenen Daten eine wesentliche Forschungslücke schließen.

Zudem bilden die Ergebnisse eine wichtige Grundlage für die Weiterentwicklung chemisch-kinetischer Reaktionsmechanismen. Die experimentellen Daten können genutzt werden, um bestehende Modelle zu überprüfen, zu erweitern oder zu optimieren. Aus detaillierten und validierten Reaktionsmechanismen können anschließend reduzierte und optimierte Reaktionsmodelle abgeleitet werden, die sich für die Implementierung in CFD-Codes eignen und zur Beschreibung der komplexen Verbrennungschemie in Brennkammern und Motoren verwendet werden.

Im übergeordneten Zusammenhang tragen die Ergebnisse dieser Arbeit zur Entwicklung von sauberen und nachhaltigen Verbrennungskonzepten bei. Sie leisten einen Beitrag zur Bewertung synthetischer Kraftstoffe und unterstützen die Transformation hin zu CO_2-neutralen Energiesystemen.

Literaturverzeichnis

[1] W. F. Lamb, T. Wiedmann, J. Pongratz, R. Andrew, M. Crippa, J. G. J. Olivier, D. Wiedenhofer, G. Mattioli, A. Al Khourdajie, J. House, S. Pachauri, M. Figueroa, Y. Saheb, R. Slade, K. Hubacek, L. Sun, S. K. Ribeiro, S. Khennas, S. de la Rue du Can, L. Chapungu, S. J. Davis, I. Bashmakov, H. Dai, S. Dhakal, X. Tan, Y. Geng, B. Gu und J. Minx. A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018. *Environmental Research Letters*, 16(7):073005, 2021.

[2] P. R. Shukla, J. Skea, A. Reisinger, R. Slade, A. Al Khourdajie, A. Hasija, J. Malley, R. Fradera, M. Belkacemi, G. Lisboa, D. McCollum, M. Pathak, R. van Diemen, S. Luz, S. Some und P. Vyas. *Climate change 2022: Mitigation of climate change, Working Group III contribution on climate mitigation to the IPCC's Sixth Assessment Report 10.* 2022.

[3] M. Aigner, D. E. Aliabadi, A. Amri-Henkel, J. Anderson, L. Becker, M. Bergfeld, U. Brand-Daniels, M. Braun-Unkhoff, S. Brinkop, A. Brosowski, Ö. Deniz, R.-U. Dietrich, C. Eisenmann, D. Ennen, J. Eschmann, B. Frieske, W. Grimme, S. Haas, S. Hasselwander, ... B. Zeck. Forschungsinitiative Energiewende im Verkehr, Kurzbericht zur „Roadmap für strombasierte Kraftstoffe“ 03EIV116A-G. *Verbundvorhaben BEniVer, Begleitforschung Energiewende im Verkehr*, 2023.

[4] D. Bothe. *Indirekte Elektrifizierung mittels eFuels – Notwendiger Bestandteil einer erfolgreichen Energiewende im Verkehrsbereich.* In: W. Maus (Hrsg.), Zukünftige Kraftstoffe – Energiewende des Transports als ein weltweites Klimaziel, London, 2019, S. 125–135.

[5] G. P. Merker und R. Teichmann. *Grundlagen Verbrennungsmotoren: Funktionsweise und alternative Antriebssysteme Verbrennung, Messtechnik und Simulation*. Springer Vieweg Verlag Wiesbaden, 2019.

[6] U. Kramer. *Defossilizing the Transportation Sector – Options and Requirements for Germany*. In: W. Maus (Hrsg.), Zukünftige Kraftstoffe – Energiewende des Transports als ein weltweites Klimaziel, London, 2019, S. 565–663.

[7] M. Härtl. *Emissionsfreie Mobilität und Energiewende: Funktionelle E-Fuels*. Springer Vieweg Verlag Berlin, 2023.

[8] A. Tremel. *Strombasierte Kraft- und Brennstoffe als Verknüpfung von weltweiten Energiesystemen*. In: W. Maus (Hrsg.), Zukünftige Kraftstoffe – Energiewende des Transports als ein weltweites Klimaziel, London, 2019, S. 251–283.

[9] S. Schemme, J. L. Breuer, M. Köller, S. Meschede, F. Walman, R. C. Samsun, R. Peters und D. Stolten. H_2-based synthetic fuels: A techno-economic comparison of alcohol, ether and hydrocarbon production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(8):5395–5414, 2020.

[10] K. Kohse-Höinghaus. Combustion in the future: The importance of chemistry. *Proceedings of the Combustion Institute*, 38(1):1–56, 2021.

[11] K. Kohse-Höinghaus. Combustion, Chemistry, and Carbon Neutrality. *Chemical Reviews*, 123(8):5139–5219, 2023.

[12] H. Pitsch, D. Goeb, L. Cai und W. Willems. Potential of oxymethylene ethers as renewable diesel substitute. *Progress in Energy and Combustion Science*, 104: 101173, 2024.

[13] F. Joos. *Technische Verbrennung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.

[14] Y. B. Zeldovich. The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. *Acta Physicochem USSR*, 21:577–628, 1946.

[15] M. Kraft, T. Eikmann, A. Kappos, N. Künzli, R. Rapp, K. Schneider, H. Seitz, J.-U. Voss und H. E. Wichmann. The German view: Effects of nitrogen dioxide on human health – derivation of health-related short-term and long-term values. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 208(4):305–318, 2005.

[16] Europäische Union. Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0050; (Zugriff am 23.03.2025), 2008.

[17] R. Prasad und V. R. Bella. A review on diesel soot emission, its effect and control. *Bulletin of chemical reaction engineering & catalysis*, 5(2):69–86, 2010.

[18] D. E. Schraufnagel. The health effects of ultrafine particles. *Experimental & molecular medicine*, 52(3):311–317, 2020.

[19] M. Härtl, P. Seidenspinner, E. Jacob und G. Wachtmeister. Oxygenate screening on a heavy-duty diesel engine and emission characteristics of highly oxygenated oxymethylene ether fuel OME_1. *Fuel*, 153:328–335, 2015.

[20] A. Omari, B. Heuser und S. Pischinger. Potential of oxymethylenether-diesel blends for ultra-low emission engines. *Fuel*, 209:232–237, 2017.

[21] S. E. Iannuzzi, C. Barro, K. Boulouchos und J. Burger. Combustion behavior and soot formation/oxidation of oxygenated fuels in a cylindrical constant volume chamber. *Fuel*, 167:49–59, 2016.

[22] A. Omari, B. Heuser, S. Pischinger und C. Rüdinger. Potential of long-chain oxymethylene ether and oxymethylene ether-diesel blends for ultra-low emission engines. *Applied Energy*, 239:1242–1249, 2019.

[23] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. *Kraftstoffe –Unverbleite Ottokraftstoffe –Anforderungen und Prüfverfahren;Deutsche Fassung EN 228:2012+A1:2017*. Beuth Verlag Berlin, 2017.

[24] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. *Kraftstoffe – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren;Deutsche Fassung EN 590:2013+A1:2017*. Beuth Verlag Berlin, 2017.

[25] C. Arcoumanis, C. Bae, R Crookes und E. Kinoshita. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. *Fuel*, 87(7):1014–1030, 2008.

[26] S. H. Park und C. S. Lee. Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel. *Energy Conversion and Management*, 86: 848–863, 2014.

[27] J. M. Ngugi. *A study on auto-ignition of poly(oxymethylene) dimethyl ethers and their mixtures with the primary reference fuel 90*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2023.

[28] R. H. Boyd. Some physical properties of polyoxymethylene dimethyl ethers. *Journal of Polymer Science*, 50(153):133–141, 1961.

[29] S. Sarıkoç. *Fuels of the Diesel-Gasoline Engines and Their Properties*. In: R. Viskup (Hrsg.), Diesel and Gasoline Engines, IntechOpen, London, 2020, S. 31–46.

[30] S. Richter, M. Braun-Unkhoff und C. Naumann. Measurements of Laminar Burning Velocities of Alternative Fuels: Application in Transport and Aerospace. *Journal of Thermal Science*, 32(2):503–512, 2023.

[31] J. Heyne, B. Rauch, P. Le Clercq und M. Colket. Sustainable aviation fuel prescreening tools and procedures. *Fuel*, 290:120004, 2021.

[32] H. Chen, H. Wang, Z. Chen, H. Zhao, L. Geng, N. Gao, C. Yi und H. Xu. Research progress on the spray, combustion and emission of polyoxymethylene dimethyl ethers as a diesel blend fuel: A review. *Fuel*, 324:124731, 2022.

[33] D. Pélerin, K. Gaukel, M. Härtl, E. Jacob und G. Wachtmeister. Potentials to simplify the engine system using the alternative diesel fuels oxymethylene ether OME_1 and $OME_{3–6}$ on a heavy-duty engine. *Fuel*, 259:116231, 2020.

[34] P. Bokinge, S. Heyne und S. Harvey. Renewable OME from biomass and electricity—Evaluating carbon footprint and energy performance. *Energy Science & Engineering*, 8(7):2587–2598, 2020.

[35] D. Bongartz, J. Burre und A. Mitsos. Production of Oxymethylene Dimethyl Ethers from Hydrogen and Carbon Dioxide—Part I: Modeling and Analysis for OME_1. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(12):4881–4889, 2019.

[36] J. Burre, D. Bongartz und A. Mitsos. Production of Oxymethylene Dimethyl Ethers from Hydrogen and Carbon Dioxide—Part II: Modeling and Analysis for $OME_{3–5}$. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(14):5567–5578, 2019.

[37] J. Böttcher, N. Hampl M. Kügemann und F. Lüdeke-Freund. *Biokraftstoffe und Biokraftstoffprojekte*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.

[38] P. J. Crutzen, A. R. Mosier, K. A. Smith und W. Winiwarter. N_2O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(2):389–395, 2008.

[39] O. M. Adeniyi, U. Azimov und A. Burluka. Algae biofuel: current status and future applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90:316–335, 2018.

[40] J. Incer-Valverde, A. Korayem, G. Tsatsaronis und T. Morosuk. "Colors" of hydrogen: Definitions and carbon intensity. *Energy Conversion and Management*, 291: 117294, 2023.

[41] B. S. Zainal, P. J. Ker, H. Mohamed, H. C. Ong, I. M. R. Fattah, S. M. A. Rahman, L. D. Nghiem und T. M. I. Mahlia. Recent advancement and assessment of green hydrogen production technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 189:113941, 2024.

[42] M. Marchese, G. Buffo, M. Santarelli und A. Lanzini. CO_2 from direct air capture as carbon feedstock for Fischer-Tropsch chemicals and fuels: Energy and economic analysis. *Journal of CO2 Utilization*, 46:101487, 2021.

[43] H. McLaughlin, A. A. Littlefield, M. Menefee, A. Kinzer, T. Hull, B. K. Sovacool, M. D. Bazilian, J. Kim und S. Griffiths. Carbon capture utilization and storage in review: Sociotechnical implications for a carbon reliant world. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 177:113215, 2023.

[44] J. Schittkowski, H. Ruland, D. Laudenschleger, K. Girod, K. Kähler, S. Kaluza, M. Muhler und R. Schlögl. Methanol Synthesis from Steel Mill Exhaust Gases: Challenges for the Industrial $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Catalyst. *Chemie Ingenieur Technik*, 90(10):1419–1429, 2018.

[45] M. Rumayor, J. Fernández-González, A. Domínguez-Ramos und A. Irabien. Deep Decarbonization of the Cement Sector: A Prospective Environmental Assessment of CO_2 Recycling to Methanol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(1): 267–278, 2022.

[46] G. Leonzio. State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. *Journal of CO_2 Utilization*, 27: 326–354, 2018.

[47] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff und S. Fendt. Power-to-liquid *via* synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. *Energy & Environmental Science*, 13(10):3207–3252, 2020.

[48] S. R. Foit, I. C. Vinke, L. G. J. de Haart und R. Eichel. Power-to-Syngas – eine Schlüsseltechnologie für die Umstellung des Energiesystems? *Angewandte Chemie*, 129(20):5488–5498, 2017.

[49] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. *Kraftstoffe - Paraffinischer Dieselkraftstoff aus Synthese oder Hydrierungsverfahren - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 15940:2016+A1:2018+AC:2019*. Beuth Verlag Berlin, 2019.

[50] American Society for Testing and Materials. *ASTM D7566-16b, Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons*. ASTM International, 2016.

[51] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. *Kraftstoffe - Paraffinischer Dieselkraftstoff von Synthese oder Wasserstoffbearbeitung - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 15940:2023*. Beuth Verlag Berlin, 2023.

[52] American Society for Testing and Materials. *ASTM D7566-23b, Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons*. ASTM International, 2023.

[53] A. Stagni, S. Schmitt, M. Pelucchi, A. Frassoldati, K. Kohse-Höinghaus und T. Faravelli. Dimethyl ether oxidation analyzed in a given flow reactor: Experimental and modeling uncertainties. *Combustion and Flame*, 240:111998, 2022.

[54] J. M. Ngugi, S. Richter, M. Braun-Unkhoff, C. Naumann und U. Riedel. An Investigation of Fundamental Combustion Properties of the Oxygenated Fuels DME and OME_1. *ASME Turbo Expo (2020)*, Volume 3: Ceramics; Coal, Biomass, Hydrogen, and Alternative Fuels:GT2020–14702, 2020.

[55] L. Zander, J. Vinkeloe und N. Djordjevic. Ignition delay and chemical-kinetic modeling of undiluted mixtures in a high-pressure shock tube: Nonideal effects and comparative uncertainty analysis. *International Journal of Chemical Kinetics*, 53: 611–637, 2021.

[56] C. Yan, H. Zhao, Z. Wang, G. Song, Y. Lin, C. R. Mulvihill, A. W. Jasper, S. J. Klippenstein und Y. Ju. Low-and intermediate-temperature oxidation of dimethyl ether up to 100 atm in a supercritical pressure jet-stirred reactor. *Combustion and Flame*, 243:112059, 2022.

[57] C. A. Daly, J. M. Simmie, P. Dagaut und M. Cathonnet. Oxidation of dimethoxymethane in a jet-stirred reactor. *Combustion and Flame*, 125(3):1106–1117, 2001.

[58] V. Dias, X. Lories und J. Vandooren. Lean and rich premixed dimethoxymethane/oxygen/argon flames: Experimental and modeling. *Combustion Science and Technology*, 182(4-6):350–364, 2010.

[59] L. Marrodán, E. Royo, Á. Millera, R. Bilbao und M. U. Alzueta. High pressure oxidation of dimethoxymethane. *Energy & Fuels*, 29(5):3507–3517, 2015.

[60] W. Sun, G. Wang, S. Li, R. Zhang, B. Yang, J. Yang, Y. Li, C. K. Westbrook und C. K. Law. Speciation and the laminar burning velocities of poly(oxymethylene) dimethyl ether 3 ($POMDME_3$) flames: An experimental and modeling study. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1):1269–1278, 2017.

[61] W. Sun, T. Tao, M. Lailliau, N. Hansen, B. Yang und P. Dagaut. Exploration of the oxidation chemistry of dimethoxymethane: Jet-stirred reactor experiments and kinetic modeling. *Combustion and Flame*, 193:491–501, 2018.

[62] W. Sun, Z. Liu, Y. Zhang, Y. Zhai, C. Cao, J. Yang und B. Yang. Comparing the pyrolysis kinetics of dimethoxymethane and 1,2-dimethoxyethane: An experimental and kinetic modeling study. *Combustion and Flame*, 226:260–273, 2021.

[63] T. He, Z. Wang, X. You, H. Liu, Y. Wang, X. Li und X. He. A chemical kinetic mechanism for the low-and intermediate-temperature combustion of Polyoxymethylene Dimethyl Ether 3 ($PODE_3$). *Fuel*, 212:223–235, 2018.

[64] S. Peukert, P. Sela, D. Nativel, J. Herzler, M. Fikri und C. Schulz. Direct Measurement of High-Temperature Rate Constants of the Thermal Decomposition of Dimethoxymethane, a Shock Tube and Modeling Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(38):7559–7571, 2018.

[65] L. Golka, I. Weber und M. Olzmann. Pyrolysis of dimethoxymethane and the reaction of dimethoxymethane with H atoms: A shock-tube/ARAS/TOF-MS and modeling study. *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(1):179–187, 2019.

[66] F. H. Vermeire, H.-H. Carstensen, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, G. B. Marin und K. M. Van Geem. Experimental and modeling study of the pyrolysis and combustion of dimethoxymethane. *Combustion and Flame*, 190:270–283, 2018.

[67] S. Jacobs, M. Döntgen, A. B. S. Alquaity, W. A. Kopp, L. C. Kröger, U. Burke, H. Pitsch, K. Leonhard, H. J. Curran und K. A. Heufer. Detailed kinetic modeling of dimethoxymethane. Part II: Experimental and theoretical study of the kinetics and reaction mechanism. *Combustion and Flame*, 205:522–533, 2019.

[68] L. Cai, S. Jacobs, R. Langer, F. vom Lehn, K. A. Heufer und H. Pitsch. Auto-ignition of oxymethylene ethers (OME_n, n = 2–4) as promising synthetic e-fuels from renewable electricity: shock tube experiments and automatic mechanism generation. *Fuel*, 264:116711, 2020.

[69] K. P. Shrestha, S. Eckart, A. M. Elbaz, B. R. Giri, C. Fritsche, L. Seidel, W. L. Roberts, H. Krause und F. Mauss. A comprehensive kinetic model for dimethyl ether and dimethoxymethane oxidation and NO_x interaction utilizing experimental laminar flame speed measurements at elevated pressure and temperature. *Combustion and Flame*, 218:57–74, 2020.

[70] S. Eckart, L. Cai, C. Fritsche, F. vom Lehn, H. Pitsch und H. Krause. Laminar burning velocities, CO, and NO_x emissions of premixed polyoxymethylene dimethyl ether flames. *Fuel*, 293:120321, 2021.

[71] K. P. Shrestha, S. Eckart, S. Drost, C. Fritsche, R. Schießl, L. Seidel, U. Maas, H. Krause und F. Mauss. A comprehensive kinetic modeling of oxymethylene ethers (OMEn, n=1–3) oxidation - laminar flame speed and ignition delay time measurements. *Combustion and Flame*, 246:112426, 2022.

[72] K. De Ras, M. Kusenberg, G. Vanhove, Y. Fenard, A. Eschenbacher, R. J. Varghese, J. Aerssens, R. Van de Vijver, L.-S. Tran, J. W. Thybaut und K. M. Van Geem. A detailed experimental and kinetic modeling study on pyrolysis and oxidation of oxymethylene ether-2 (OME-2). *Combustion and Flame*, 238:111914, 2022.

[73] K. De Ras, T. Panaget, Y. Fenard, J. Aerssens, L. Pillier, J. W. Thybaut, G. Vanhove und K. M. Van Geem. An experimental and kinetic modeling study on the low-temperature oxidation of oxymethylene ether-2 (OME-2) by means of stabilized cool flames. *Combustion and Flame*, 253:112792, 2023.

[74] K. De Ras, M. Kusenberg, J. W. Thybaut und K. M. Van Geem. Unraveling the carbene chemistry of oxymethylene ethers: Experimental investigation and kinetic modeling of the high-temperature pyrolysis of OME-2. *Proceedings of the Combustion Institute*, 39(1):125–133, 2023.

[75] K. De Ras, O. Herbinet F. Battin-Leclerc, Y. Fenard, L.-S. Tran, G. Vanhove, J. W. Thybaut und K. M. Van Geem. A fundamental investigation of the pyrolysis chemistry of Oxymethylene Ethers. Part I: Quantum chemical calculations and kinetic model development. *Combustion and Flame*, 275:114121, 2025.

[76] K. De Ras, O. Herbinet F. Battin-Leclerc, A. Eschenbacher, M. Kusenberg, R. J. Varghese, T. Panaget, O. Akin, Y. Fenard, L.-S. Tran, G. Vanhove, J. W. Thybaut und K. M. Van Geem. A Fundamental investigation of the pyrolysis chemistry of oxymethylene Ethers. Part II: Experiments and comprehensive model analysis. *Combustion and Flame*, 275:114122, 2025.

[77] N. M. Vandewiele, K. M. Van Geem, M.-F. Reyniers und G. B. Marin. Genesys: Kinetic model construction using chemo-informatics. *Chemical Engineering Journal*, 207-208:526–538, 2012.

[78] X. Zhong, H. Wang, Q. Zuo, Z. Zheng, J. Wang, W. Yin und M. Yao. Experimental and kinetic modeling studies of polyoxymethylene dimethyl ether (PODE) pyrolysis in jet stirred reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159:105332, 2021.

[79] M. Döntgen, M. E. Fuller, S. Peukert, D. Nativel, C. Schulz, K. A. Heufer und C. F. Goldsmith. Shock tube study of the pyrolysis kinetics of Di- and trimethoxy methane. *Combustion and Flame*, 242:112186, 2022.

[80] Z. Qiu, A. Zhong, Z. Huang und D. Han. An experimental and modeling study on polyoxymethylene dimethyl ether 3 ($PODE_3$) oxidation in a jet stirred reactor. *Fundamental Research*, 2:738–747, 2022.

[81] N. Gaiser, T. Bierkandt, P. Oßwald, J. Zinsmeister, T. Kathrotia, S. Shaqiri, P. Hemberger, T. Kasper, M. Aigner und M. Köhler. Oxidation of oxymethylene ether ($OME_{0–5}$): An experimental systematic study by mass spectrometry and photoelectron photoion coincidence spectroscopy. *Fuel*, 313:122650, 2022.

[82] N. Gaiser, T. Bierkandt, P. Oßwald, J. Zinsmeister, P. Hemberger, S. Shaqiri, M. Aigner, T. Kasper und M. Köhler. Oxidation of linear and branched ethers: A comparative flow reactor study of OME_2 and trimethoxymethane. *Proceedings of the Combustion Institute*, 39(1):685–693, 2023.

[83] N. Gaiser, H. Zhang, T. Bierkandt, S. Schmitt, J. Zinsmeister, T. Kathrotia, P. Hemberger, S. Shaqiri, T. Kasper, M. Aigner, P. Oßwald und M. Köhler. Investigation

of the combustion chemistry in laminar, low-pressure oxymethylene ether flames ($OME_{0–4}$). *Combustion and Flame*, 243:112060, 2022.

[84] J. M. Ngugi, S. Richter, M. Braun-Unkhoff, C. Naumann, M. Köhler und U. Riedel. A Study on Fundamental Combustion Properties of Oxymethylene Ether-2. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 144(1):011014, 2022.

[85] J. M. Ngũgĩ, S. Richter, M. Braun-Unkhoff, C. Naumann und U. Riedel. A Study on Fundamental Combustion Properties of Trimethyl Orthoformate: Experiments and Modeling. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 145(1):021011, 2023.

[86] J. M. Ngũgĩ, S. Richter, M. Braun-Unkhoff, C. Naumann und U. Riedel. A study on fundamental combustion properties of oxymethylene ether-1, the primary reference fuel 90, and their blend: Experiments and modeling. *Combustion and Flame*, 243: 111996, 2022.

[87] S. Richter, T. Kathrotia, M. Braun-Unkhoff, C. Naumann und M. Köhler. Influence of oxymethylene ethers (OME_n) in mixtures with a diesel surrogate. *Energies*, 14 (23):7848, 2021.

[88] S. Schmitt, N. Gaiser, H. Zhang, A. Stagni, J. Bachmann, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus und M. Köhler. Combining mass spectrometry, i^2PEPICO, and FTIR spectroscopy: Comprehensive speciation in DMM/NO oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute*, 40(1):105365, 2024.

[89] T. Kathrotia, T. Bierkandt, N. Gaiser, S. Richter, F. Lindner, S. Jacobs, C. Naumann, T. Methling, P. Oßwald und M. Köhler. Combustion Kinetics of Alternative Fuels, Part-IV: Extending Reaction Mechanism "DLR Concise" to include oxygenates for Transportation Fuels. *Combustion and Flame*, 271:113841, 2025.

[90] C. Renard, P. J. van Tiggelen und J. Vandooren. Effect of dimethoxymethane addition on the experimental structure of a rich ethylene/oxygen/argon flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 29(1):1277–1284, 2002.

[91] W. Sun, B. Yang, N. Hansen und K. Moshammer. The influence of dimethoxy methane (dmm)/dimethyl carbonate (dmc) addition on a premixed ethane/oxygen/argon flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1):449–457, 2017.

[92] Z. Gao, E. Hu, Z. Xu, G. Yin und Z. Huang. Low to intermediate temperature oxidation studies of dimethoxymethane/*n*-heptane blends in a jet-stirred reactor. *Combustion and Flame*, 207:20–35, 2019.

[93] J. Herzler, M. Fikri und C. Schulz. High-pressure shock-tube study of the ignition and product formation of fuel-rich dimethoxymethane (DMM)/air and CH_4/DMM/air mixtures. *Combustion and Flame*, 216:293–299, 2020.

[94] B. Mei, Z. Wang, A. Thawko, N. Liu, L. Thompson, J. Attinger und Y. Ju. Dimethoxymethane low- and intermediate-temperature oxidation up to 100 atm. *Proceedings of the Combustion Institute*, 40(1-4):105650, 2024.

[95] P. Dagaut. *Chapter 8 - Experiments for kinetic mechanism assessment*. In: T. Faravelli, F. Manenti und E. Ranzi (Hrsg.), Computer-Aided Chemical Engineering, Mathematical Modelling of Gas-Phase Complex Reaction Systems: Pyrolysis and Combustion, Elsevier, 2019, S. 445–471.

[96] H. Zhao, C. Yan, T. Zhang, G. Ma, M. J. Souza, C.-w. Zhou. und Y. Ju. Studies of high-pressure *n*-butane oxidation with CO_2 dilution up to 100 atm using a supercritical-pressure jet-stirred reactor. *Proceedings of the Combustion Institute*, 38(1):279–287, 2021.

[97] P. O. K. Krehl. *History of Shock Waves, Explosions and Impact: A Chronological and Biographical Reference*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.

[98] G. Ben-Dor, O. Igra und T. Elperin. *Handbook of Shock Waves, Three Volume Set*. Academic Press, 2001.

[99] P. Vieille. Sur les discontinuités produites par la détente brusque de gaz comprimés. *Comptes Rendus*, 129(1228):68, 1899.

[100] T. Carrington und N. Davidson. Shock waves in chemical kinetics: The rate of dissociation of N_2O_4. *The Journal of Physical Chemistry*, 57(4):418–427, 1953.

[101] H.S. Glick, W. Squire und A. Hertzberg. A new shock tube technique for the study of high temperature gas phase reactions. *Symposium (International) on Combustion*, 5(1):393–402, 1955.

[102] S. Janardhanraj, S. K. Karthick und A. Farooq. A review of diaphragmless shock tubes for interdisciplinary applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 93:101042, 2022.

[103] R. S. Tranter und B. R. Giri. A diaphragmless shock tube for high temperature kinetic studies. *Review of Scientific Instruments*, 79(9), 2008.

[104] W. S. McGivern, I. A. Awan und J. A. Manion. Diaphragmless single-pulse shock tube for high-temperature chemical kinetics studies. *Review of Scientific Instruments*, 90(6), 2019.

[105] D. F. Schuler. *Validierung von Reaktionsmechanismen für biogene Kraftstoffkomponenten*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2016.

[106] L. Golka. *Kinetische Untersuchungen zur Pyrolyse oxygenierter Kohlenwasserstoffe: Stoßwellenexperimente und kinetische Modellierungen*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2019.

[107] J. D. Anderson, Jr. *Modern Compressible Flow - With Historical Perspective*. 3. Auflage, McGraw-Hill, New York, 2003.

[108] K. Matsuo, K. Kage und S. Kawagoe. The interaction of a reflected shock wave with the contact region in a shock tube. *Bulletin of JSME*, 18(121):681–688, 1975.

[109] A. Lifshitz, S. H. Bauer und E. L. Resler, Jr. Studies with a Single-Pulse Shock Tube. I. The Cis–Trans Isomerization of Butene-2. *The Journal of Chemical Physics*, 38 (9):2056–2063, 1963.

[110] A. Lifshitz. *The single pulse shock tube: its Odyssey in chemical kinetics*. In. Z. Jiang (Hrsg.), Shock Waves, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005, S. 57–64.

[111] A. D. Pierce. *Acoustics - An Introduction to Its Physical Principles and Applications*. 3. Auflage, McGraw-Hill, New York, 1989.

[112] A. M. Ferris, J. W. Streicher, A. J. Susa, D. F. Davidson und R. K. Hanson. A comparative laser absorption and gas chromatography study of low-temperature n-heptane oxidation intermediates. *Proceedings of the Combustion Institute*, 37(1): 249–257, 2019.

[113] P. Sela, B. Shu, M. Aghsaee, J. Herzler, O. Welz, M. Fikri und C. Schulz. A single-pulse shock tube coupled with high-repetition-rate time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography for high-temperature gas-phase kinetics studies. *Review of Scientific Instruments*, 87(10):105103, 2016.

[114] 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. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 229(4):529–548, 2015.

[115] C. T. Bowman und R. K. Hanson. Shock tube measurements of rate coefficients of elementary gas reactions. *Journal of Physical Chemistry*, 83:757–763, 1979.

[116] E. C. Voldner und O. Trass. Evaluation of thermal boundary layer interaction in shock tube sampling for kinetic studies. *The Journal of Chemical Physics*, 73(4): 1601–1611, 1980.

[117] A. Lifshitz, A. Bar-Nun, P. C. T. de Boer, E. L. Resler, Jr. Boundary Layer Effects on Chemical Kinetics Studies in a Shock Tube. *The Journal of Chemical Physics*, 53(8):3050–3055, 1970.

[118] X. Han, J. M. Mehta und K. Brezinsky. Temperature approximations in chemical kinetics studies using single pulse shock tubes. *Combustion and Flame*, 209:1–12, 2019.

[119] 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(8):643–666, 1989.

[120] W. Tsang und A. Lifshitz. Shock tube techniques in chemical kinetics. *Annual review of physical chemistry*, 41:559–599, 1990.

[121] C. Naumann. DLR Stuttgart, Persönliche Kommunikation, 2025.

[122] N. Ackermann. DLR Stuttgart, Persönliche Kommunikation, 2024.

[123] K. Dettmer-Wilde und W. Engewald. *Practical Gas Chromatography – A Comprehensive Reference*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.

[124] H.-J. Hübschmann. *Handbook of GC-MS – Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2015.

[125] Jürgen H. Gross. *Massenspektrometrie*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.

[126] O. D. Sparkman, Z. Penton und F. G. Kitson. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide*. Academic Press, 2011.

[127] P. R. Bevington und D. K. Robinson. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. 3. Auflage, McGraw-Hill, New York, 2003.

[128] P. Gerlinger. *Numerische Verbrennungssimulation: Effiziente numerische Simulation turbulenter Verbrennung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.

[129] T. Poinsot und D. Veynante. *Theoretical and Numerical Combustion*. 3. Auflage, 2012, https://elearning.cerfacs.fr/combustion/onlinePoinsotBook/onlinethirdedition/index.php; (Zugriff am 05.06.2024).

[130] J. Warnatz, U. Maas und R. W. Dibble. *Verbrennung*. 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.

[131] T. Turányi und A. S. Tomlin. *Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.

[132] S. Arrhenius. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4(1):226–248, 1889.

[133] B. J. McBride und S. Gordon. *Fortran IV program for calculation of thermodynamic data*. NASA TN D-4097, 1967.

[134] S. Gordon und B. J. McBride. *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. Part 1: Analysis*. NASA RP 1311, 1994.

[135] E. Goos, A. Burcat und B. Ruscic. Extended Third Millenium Ideal Gas Thermochemical Database with updates from Active Thermochemical Tables. http://burcat.technion.ac.il/dir; (Zugriff am 27.02.2023), gespiegelt auf http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html; (Zugriff am 27.02.2023).

[136] R. J. Kee, F. M. Rupley und J. A. Miller. Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics, Sandia National Laboratories, CA (USA), 1989.

[137] ANSYS Chemkin Theory Manual 17.0, 2016.

[138] A. E. Lutz, R. J. Kee und J. A. Miller. SENKIN: A fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis, Sandia National Laboratories, CA (USA), 1988.

[139] F. Battin-Leclerc, J.M. Simmie und E. Blurock. *Cleaner Combustion*. Springer-Verlag London, 2013.

[140] P. T. Lynch und G. Wang. Chemical thermometry in miniature HRRST using 1,1,1-trifluoroethane dissociation. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(1): 307–314, 2017.

[141] R. S. Tranter, R. Sivaramakrishnan, N. Srinivasan und K. Brezinsky. Calibration of reaction temperatures in a very high pressure shock tube using chemical thermometers. *International Journal of Chemical Kinetics*, 33(11):722–731, 2001.

[142] 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. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(7):1371–1392, 2013.

[143] J. M. Mehta und K. Brezinsky. Experimental speciation study of natural gas oxidation using a single pulse shock tube. *International Journal of Chemical Kinetics*, 53(7):845–867, 2021.

[144] W. Tang und K. Brezinsky. Chemical kinetic simulations behind reflected shock waves. *International Journal of Chemical Kinetics*, 38(2):75–97, 2006.

[145] A. Fridlyand, P. T. Lynch, R. S. Tranter und K. Brezinsky. Single Pulse Shock Tube Study of Allyl Radical Recombination. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117 (23):4762–4776, 2013.

[146] A. Lifshitz, C. Tamburu und R. Shashua. Thermal Decomposition of 2,5-Dimethylfuran. Experimental Results and Computer Modeling. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(52):10655–10670, 1998.

[147] A. Lifshitz, C. Tamburu und F. Dubnikova. Reactions of 1-Naphthyl Radicals with Acetylene. Single-Pulse Shock Tube Experiments and Quantum Chemical Calculations. Differences and Similarities in the Reaction with Ethylene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(39):10446–10451, 2009.

[148] W. Tsang. Comparative Rate Measurements with a Single-Pulse Shock Tube. *The Journal of Chemical Physics*, 40(4):1171–1172, 1964.

[149] W. Tsang und A. Lifshitz. Kinetic stability of 1,1,1-Trifluoroethane. *International Journal of Chemical Kinetics*, 30(9):621–628, 1998.

[150] J. H. Kiefer und J. N. Shah. Unimolecular Dissociation of Cyclohexene at Extremely High Temperatures: Behavior of the Energy-Transfer Collision Efficiency. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(11):3024–3030, 1987.

[151] J. H. Kiefer, C. Katopodis, S. Santhanam, N. K. Srinivasan und R. S. Tranter. A Shock-Tube, Laser-Schlieren Study of the Dissociation of 1, 1, 1-Trifluoroethane: An Intrinsic Non-RRKM Process. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(13): 2443–2450, 2004.

[152] B. R. Giri und R. S. Tranter. Dissociation of 1,1,1-Trifluoroethane Behind Reflected Shock Waves: Shock Tube/Time-of-Flight Mass Spectrometry Experiments. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(9):1585–1592, 2007.

[153] A. Matsugi, K. Yasunaga und H. Shiina. Thermal Decomposition of 1,1,1-Trifluoroethane Revisited. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(50):11688–11695, 2014.

[154] K. Takahashi, A. Harada, S. Horigome, R. Cho und T. Inomata. Thermal Decompositons of 1,1,1-Trifluoroethane and Pentafluoroethane in a Turbulent Flow Reactor. *Combustion Science and Technology*, 179(7):1417–1432, 2007.

[155] E. Tschuikow-Roux und W.J. Quiring. Kinetics of the Thermally Induced Dehydrofluorination of 1,1,1-Trifluoroethane in Shock Waves. *Journal of Physical Chemistry*, 75:295–300, 1971.

[156] A. Matsugi. Dissociation of 1,1,1-Trifluoroethane Is an Intrinsic RRKM Process: Classical Trajectories and Successful Master Equation Modeling. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(10):1846–1858, 2015.

[157] H. Mirels. Shock Tube Test Time Limitation Due to Turbulent-Wall Boundary Layer. *AIAA Journal*, 2(1):84–93, 1964.

[158] H. Mirels und W. S. King. Series Solutions for Shock-Tube Laminar Boundary Layer and Test Time. *AIAA Journal*, 4(5):782–789, 1966.

[159] H. Mirels. Correlation Formulas for Laminar Shock Tube Boundary Layer. *Physics of Fluids*, 9(7):1265–1272, 1966.

[160] X. Han. *A Shock Tube Study of the Pyrolysis of Real Jet Fuels Jet A and JP10*. Dissertation, University of Illinois at Chicago, USA, 2018.

[161] P. Glarborg, J. A. Miller, B. Ruscic und S. J. Klippenstein. Modeling nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 67:31–68, 2018.

[162] D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. A. Cox, Th. 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. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 34(3):757–1397, 2005.

[163] N. E. Meagher und W. R. Anderson. Kinetics of the $O(^3P)$ + N_2O Reaction. 2. Interpretation and Recommended Rate Coefficients. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(25):6013–6031, 2000.

[164] A. M. Mebel, E. W. G. Diau, M. C. Lin und K. Morokuma. Theoretical Rate Constants for the NH_3 + NO_x $\rightarrow$ NH_2 + HNO_x (x = 1, 2) Reactions by ab Initio MO/VTST Calculations. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(18):7517–7525, 1996.

[165] A. A. Konnov. An exploratory modelling study of chemiluminescence in ammonia-fuelled flames. Part 2. *Combustion and Flame*, 253:112789, 2023.

[166] X. Han, M. L. Lavadera und A. A. Konnov. An experimental and kinetic modeling study on the laminar burning velocity of NH_3+N_2O+air flames. *Combustion and Flame*, 228:13–28, 2021.

[167] V. A. Alekseev, N. Bystrov, A. Emelianov, A. Eremin, P. Yatsenko und A. A. Konnov. High-temperature oxidation of acetylene by N_2O at high Ar dilution conditions and in laminar premixed C_2H_2 + O_2 + N_2 flames. *Combustion and Flame*, 238:111924, 2022.

[168] X. Han, M. L. Lavadera, C. Brackmann, Z. Wang, Y. He und A. A. Konnov. Experimental and kinetic modeling study of NO formation in premixed CH_4+O_2+N_2 flames. *Combustion and Flame*, 223:349–360, 2021.

[169] A. A. Konnov und J. De Ruyck. A possible new route for NO formation via N_2H_3. *Combustion Science and Technology*, 168(1):1–46, 2001.

[170] J. E. Johnsson, P. Glarborg und K. Dam-Johansen. Thermal dissociation of nitrous oxide at medium temperatures. *Symposium (International) on Combustion*, 24(1): 917–923, 1992.

[171] J. M. Simmie und E. Tschuikow-Roux. Kinetics of the Shock-Initiated Decomposition of 1,1-Difluoroethylene. *Journal of Physical Chemistry*, 74(23):4075–4079, 1970.

[172] C.D. Johnson und D. Britton. Shock Waves in Chemical Kinetics: The Use of Reflected Shock Waves. *The Journal of Chemical Physics*, 38(7):1455–1462, 1963.

[173] P. Cadman, M. Day und A. F. Trotman-Dickenson. Static and Shock Tube Pyrolyses of Alkyl Fluorides. Part III. The Thermal Decomposition of 1-Chloro-2-fluoroethane, 1, 1-Difluoroethane, and 1, 1, 1-Trifluoroethane. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 0:1356–1360, 1971.

[174] B. Niu, M. Jia, Y. Chang, H. Duan, X. Dong und P. Wang. Construction of reduced oxidation mechanisms of polyoxymethylene dimethyl ethers ($PODE_{1–6}$) with consistent structure using decoupling methodology and reaction rate rule. *Combustion and Flame*, 232:111534, 2021.

[175] A. Rodriguez, O. Frottier, O. Herbinet, R. Fournet, R. Bounaceur, C. Fittschen und F. Battin-Leclerc. Experimental and Modeling Investigation of the Low-Temperature Oxidation of Dimethyl Ether. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(28): 7905–7923, 2015.

[176] Q. Zhu, J.-Y. Lyu, R. He, X. Bai, Y. Li und W. Yang. Detailed kinetic mechanism of polyoxymethylene dimethyl ether 3 (PODE3). Part I: Ab initio thermochemistry and kinetic predictions for key reactions. *Combustion and Flame*, 256:112990, 2023.

[177] Y. Fenard und G. Vanhove. A Mini-Review on the Advances in the Kinetic Understanding of the Combustion of Linear and Cyclic Oxymethylene Ethers. *Energy & Fuels*, 35(18):14325–14342, 2021.

[178] L. Golka, D. Gratzfeld, I. Weber und M. Olzmann. Temperature-and pressure-dependent kinetics of the competing C–O bond fission reactions of dimethoxymethane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(10):5523–5530, 2020.

[179] T. Kathrotia, P. Oßwald, C. Naumann, S. Richter und M. Köhler. Combustion kinetics of alternative jet fuels, Part-II: Reaction model for fuel surrogate. *Fuel*, 302:120736, 2021.

[180] M. P. Burke, F. L. Dryer und Y. Ju. Assessment of kinetic modeling for lean $H_2/CH_4/O_2$/diluent flames at high pressures. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(1):905–912, 2011.

[181] M. A. Oehlschlaeger, D. F. Davidson und R. K. Hanson. High-temperature ethane and propane decomposition. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1):1119–1127, 2005.

[182] K. P. Shrestha, L. Seidel, T. Zeuch und F. Mauss. Detailed Kinetic Mechanism for the Oxidation of Ammonia Including the Formation and Reduction of Nitrogen Oxides. *Energy & Fuels*, 32(10):10202–10217, 2018.

[183] K. P. Shrestha, L. Seidel, T. Zeuch und F. Mauss. Kinetic Modeling of NO_x Formation and Consumption during Methanol and Ethanol Oxidation. *Combustion Science and Technology*, 191(9):1627–1659, 2019.

[184] J. J. Nash und J. S. Francisco. Unimolecular Decomposition Pathways of Dimethyl Ether: An ab Initio Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(1):236–241, 1998.

[185] R. Sivaramakrishnan, J. V. Michael, A. F. Wagner, R. Dawes, A. W. Jasper, L. B. Harding, Y. Georgievskii und S. J. Klippenstein. Roaming radicals in the thermal decomposition of dimethyl ether: Experiment and theory. *Combustion and Flame*, 158(4):618–632, 2011.

[186] F. Werner, C. Naumann, M. Braun-Unkhoff, T. Methling, C. Schulz, U. Riedel und S. Peukert. Structure-reactivity correlations for reactions between H/D atoms with selected ethers: Reaction-rate coefficients from direct shock-tube measurements and transition-state theory. *Combustion and Flame*, 270:113689, 2024.

[187] U. Burke, K. P. Somers, P. O'Toole, C. M. Zinner, N. Marquet, G. Bourque, E. L. Petersen, W. K. Metcalfe, Z. Serinyel und H. J. Curran. An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures. *Combustion and Flame*, 162(2):315–330, 2015.

[188] B. Wang, H. Hou, L. M. Yoder, J. T. Muckerman und C. Fockenberg. Experimental and Theoretical Investigations on the Methyl–Methyl Recombination Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(51):11414–11426, 2003.

[189] G. Friedrichs, D. F. Davidson und R. K. Hanson. Validation of a thermal decomposition mechanism of formaldehyde by detection of CH_2O and HCO behind shock waves. *International Journal of Chemical Kinetics*, 36(3):157–169, 2004.

[190] E. A. Irdam, J. H. Kiefer, L. B. Harding und A. F. Wagner. The formaldehyde decomposition chain mechanism. *International Journal of Chemical Kinetics*, 25 (4):285–303, 1993.

[191] M. P. Burke, M. Chaos, Y. Ju, F. L. Dryer und S. J. Klippenstein. Comprehensive H_2/O_2 kinetic model for high-pressure combustion. *International Journal of Chemical Kinetics*, 44(7):444–474, 2012. ISSN 0538-8066.

[192] Z. Hong, D. F. Davidson, K.-Y. Lam und R. K. Hanson. A shock tube study of the rate constants of HO_2 and CH_3 reactions. *Combustion and Flame*, 159(10): 3007–3013, 2012.

[193] T. M. Pazdera, J. Wenz und M. Olzmann. The unimolecular decomposition of dimethoxymethane: channel switching as a function of temperature and pressure. *Faraday Discussions*, 238(0):665–681, 2022.

[194] C. Zhang, J. He, Y. Li, X. Li und P. Li. Ignition delay times and chemical kinetics of diethoxymethane/O_2/Ar mixtures. *Fuel*, 154:346–351, 2015.

[195] K. Yasunaga, F. Gillespie, J. M. Simmie, H.J. Curran, Y. Kuraguchi, H. Hoshikawa, M. Yamane und Y. Hidaka. A Multiple Shock Tube and Chemical Kinetic Modeling Study of Diethyl Ether Pyrolysis and Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(34):9098–9109, 2010.

[196] F. Lindner, M. Braun-Unkhoff, C. Naumann, T. Methling, M. Köhler und U. Riedel. An experimental speciation study of DME, OME_1, and OME_2 in a single-pulse shock tube at high pressures. *Combustion and Flame*, 272:113883, 2025.

A Anhang

A.1 Gesamtbetrachtung der experimentellen Ergebnisse von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 und Vergleich mit weiteren Mechanismen

A.1.1 Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2020

A.1.1.1 Pyrolyse

In Abbildung A.1 sind die experimentellen Ergebnisse der Produktgaskonzentrationen von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 unter pyrolytischen Bedingungen im Vergleich zu den Modellvorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* [68] dargestellt.

Die mit zunehmender Kettenlänge steigende Reaktivität der OMEs ist in den Modellierungen deutlich schwächer ausgeprägt als in den Experimenten. Bei einem Abbau von 25% der Anfangskonzentration ergibt sich so eine Abweichung von 15 K für DME, 45 K für OME_1, 71 K für OME_2 und 106 K für OME_4.

Abbildung A.2 zeigt die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile der Zerfallsprodukte aus dem pyrolytischen Zerfall von DME, OME_1, OME_2 und OME_4.

Im Vergleich zu den Experimenten zeigen die Modellvorhersagen des Mechanismus

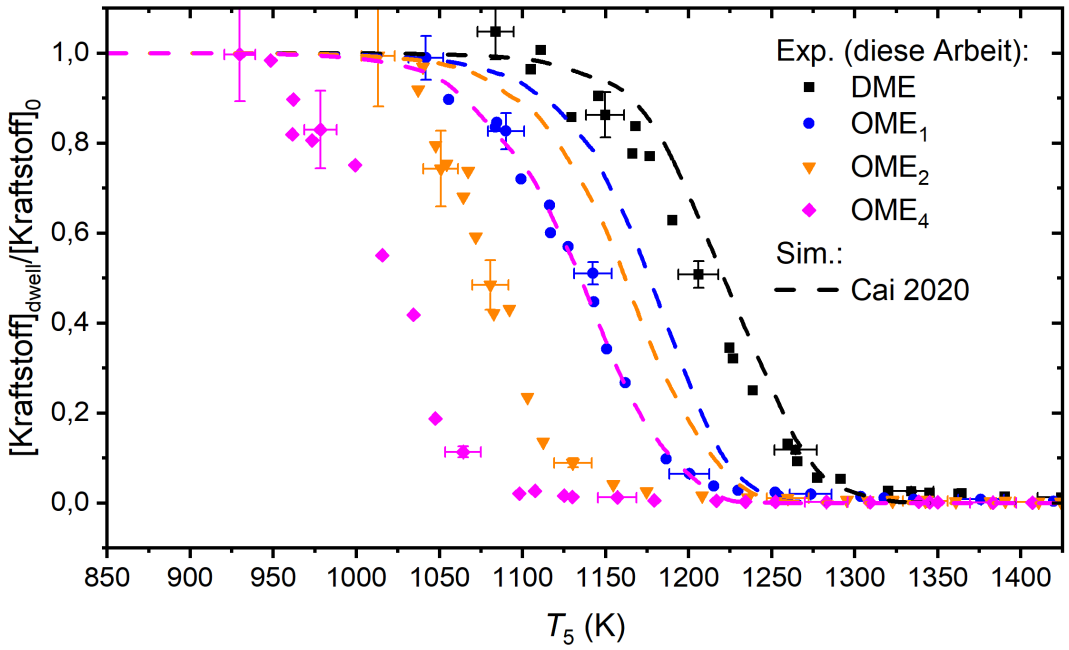


Abbildung A.1. Pyrolytischer Zerfall von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2020

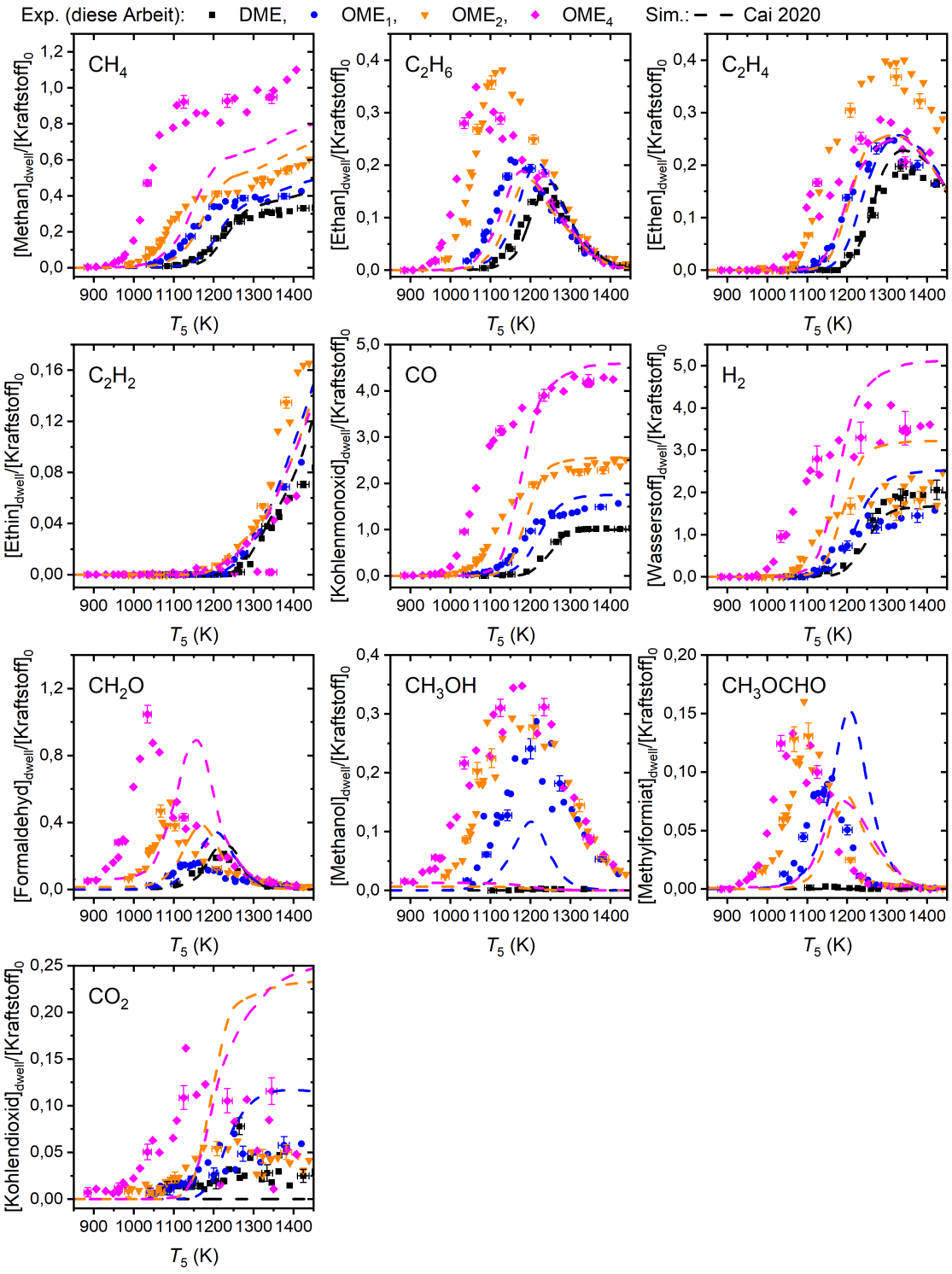


Abbildung A.2. Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2020

von Cai *et al.* [68] ähnliche Trends, wie sie bereits beim Vergleich mit dem „DLRConcise2024v2.F“ [89] beobachtet wurden. So ist beispielsweise die Methankonzentration für OME_4 im Vergleich zu den kürzeren OMEs nicht erhöht, und auch die Konzentrationen der übrigen Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich zwischen den OMEs nur geringfügig. Die Formaldehydkonzentration für OME_4 wird abweichend gegenüber kürzeren OMEs deutlich erhöht vorhergesagt, was gut zu den experimentellen Beobachtungen passt, abgesehen von einer Temperaturverschiebung. Methanol wird im Mechanismus von Cai *et al.* [68] lediglich aus dem Zerfall von OME_1 gebildet.

Kohlenmonoxid wird in den Modellierungen im Vergleich zu den Experimenten insgesamt gut abgebildet, abgesehen von einem zu langsamen Konzentrationsanstieg bei OME_2 und OME_4. Dieses Verhalten zeigt sich auch im Verlauf von molekularem Wasserstoff, dessen Konzentrationen zudem in den Modellierungen im Vergleich zu den Experimenten leicht überschätzt werden.

Der in den Experimenten beobachtete Abfall der Kohlendioxidkonzentration bei höheren Temperaturen, welcher vom „DLRConcise2024v2.F“ [89] reproduziert wird, ist im Mechanismus von Cai *et al.* [68] nicht abgebildet. Stattdessen zeigen die Konzentrationsverläufe aus dem Zerfall von OME_2 und OME_4 einen ähnlichen Verlauf und überschätzen die experimentellen Ergebnisse.

A.1.1.2 Oxidation

Abbildung A.3 zeigt die experimentellen Ergebnisse der Produktgaskonzentrationen von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen im Vergleich zu den Modellvorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* [68]. Die dazugehörigen modellierten Konzentrationsprofile für molekularen Sauerstoff sind ebenfalls dargestellt.

Aufgrund der hohen Verdünnung in Argon zeigt sich unter oxidativen Bedingungen nur ein geringer Unterschied im Vergleich zur Pyrolyse. Mit steigendem Sauerstoffanteil nehmen die Abweichungen zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Modellierungen jedoch zu, was darauf hinweist, dass der Einfluss zusätzlicher Reaktionen unter oxidativen Bedingungen relevanter ist, als er im Mechanismus berücksichtigt wird.

In den Abbildungen A.4 bis A.6 sind die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile der Zerfallsprodukte von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Mischungsbedingungen dargestellt.

Die modellierte Methankonzentration aus dem Zerfall von OME_4 liegt nur geringfügig

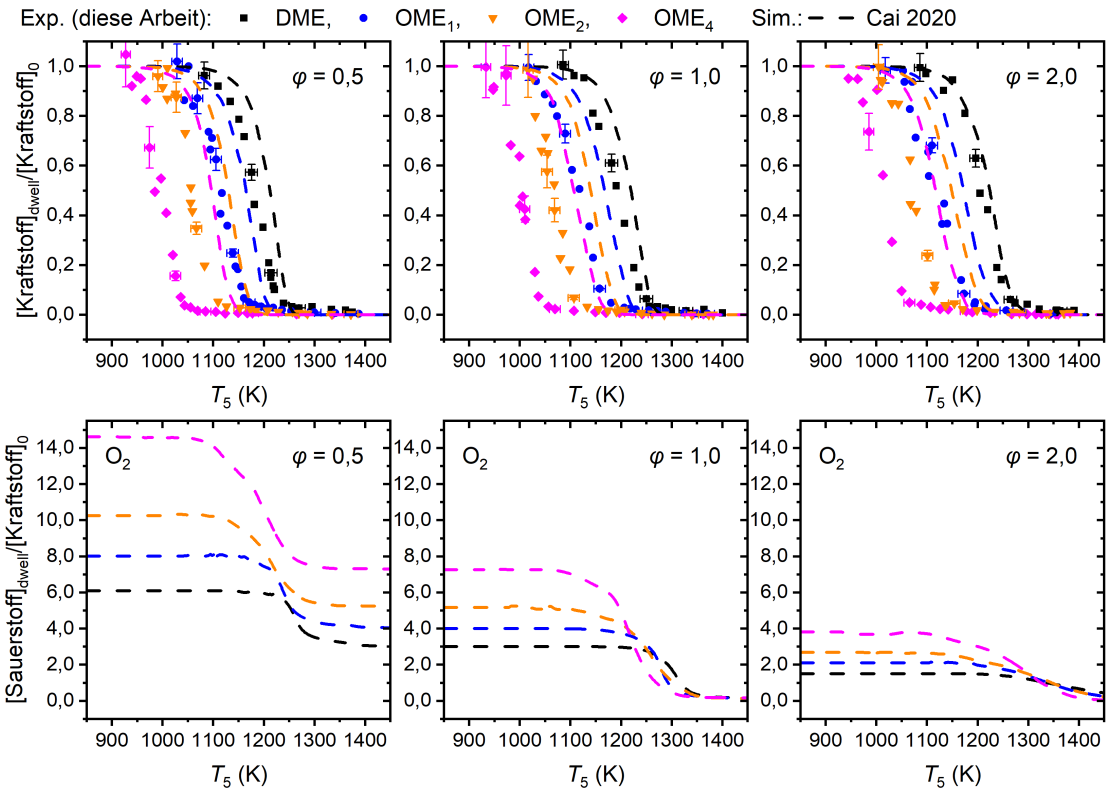


Abbildung A.3. Oxidativer Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 sowie Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2020

über der von OME_2, die Konzentrationsverläufe für Ethen und Ethin sind für OME_2 und OME_4 sogar nahezu gleich. Die experimentellen Daten zeigen jedoch deutliche Unterschiede zwischen den OMEs, was möglicherweise darauf hindeutet, dass die Interpolationsansätze von OME_2 zu OME_4 stärker zugunsten eines schnelleren Zerfalls von OME_4 berücksichtigt werden müssten.

Die Bildung von Formaldehyd ist für OME_4 im Vergleich zu kürzeren OMEs zwar leicht erhöht, zeigt im Vergleich zur Pyrolyse jedoch kaum eine Zunahme, was den Beobachtungen aus den Experimenten widerspricht.

Die Konzentrationsverläufe für Kohlenmonoxid werden vom Mechanismus im Vergleich zu den Experimenten verzögert wiedergegeben, die Maximalwerte werden jedoch für alle OMEs in etwa erreicht. Ähnliches gilt für Kohlendioxid, wobei die zweistufige CO_2-Bildung bei OME_4 (siehe Kapitel 4.7.2) vom Mechanismus nicht modelliert wird.

Auch unter oxidativen Bedingungen wird die Bildung von Methanol vom Mechanismus deutlich unterschätzt. Die Konzentrationsverläufe von Methylformiat werden für OME_1

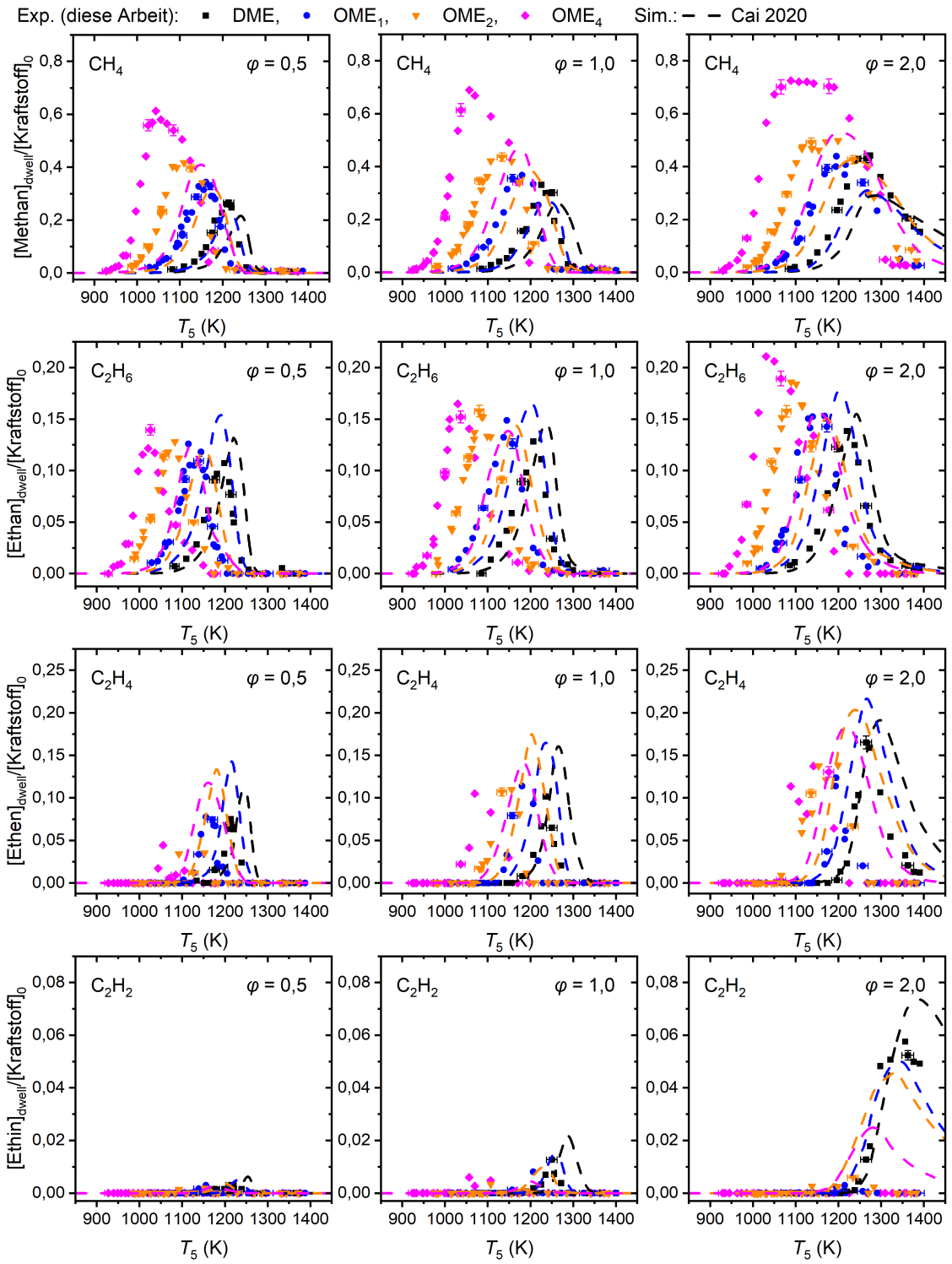


Abbildung A.4. Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2020

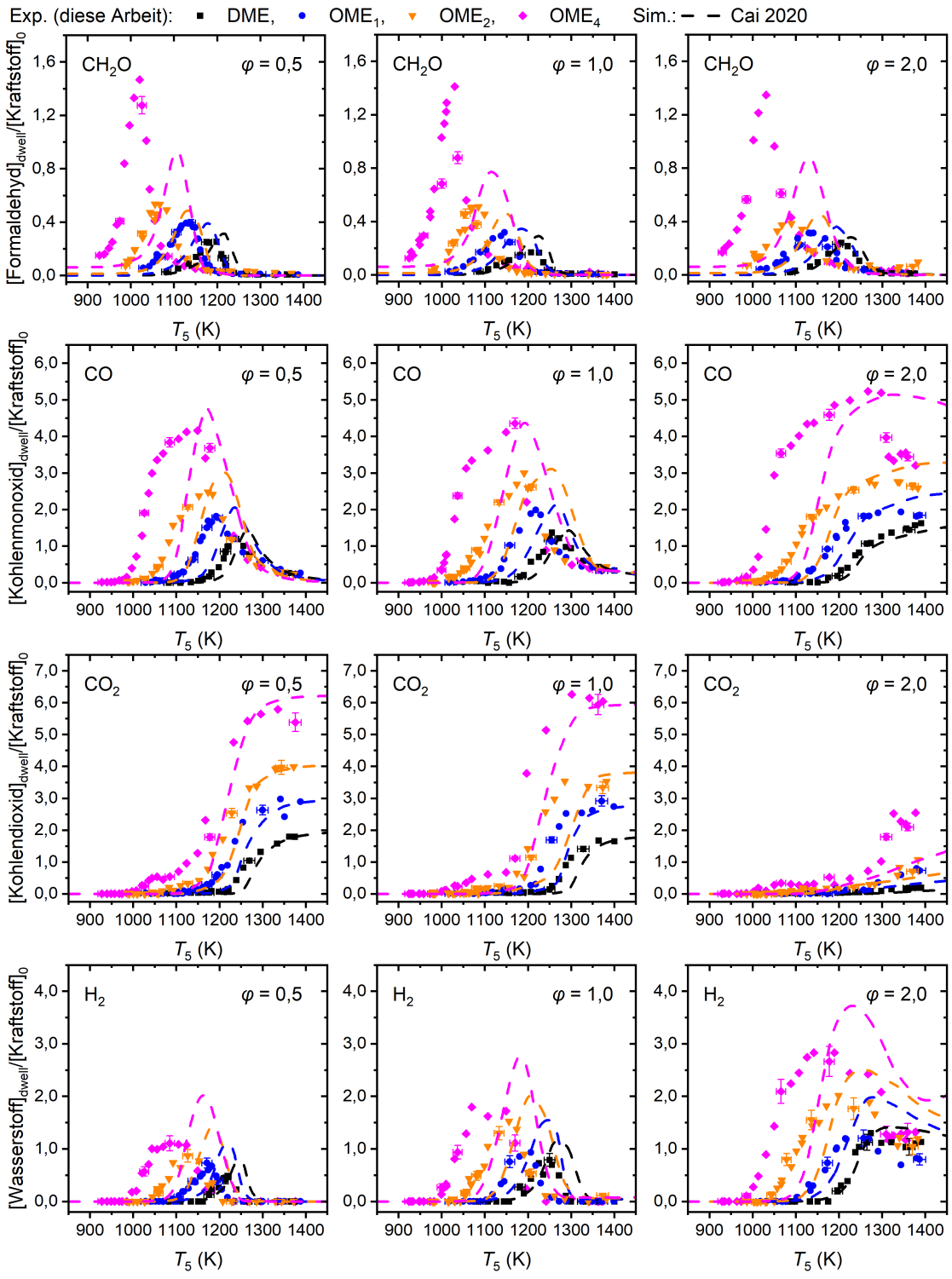


Abbildung A.5. Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2020

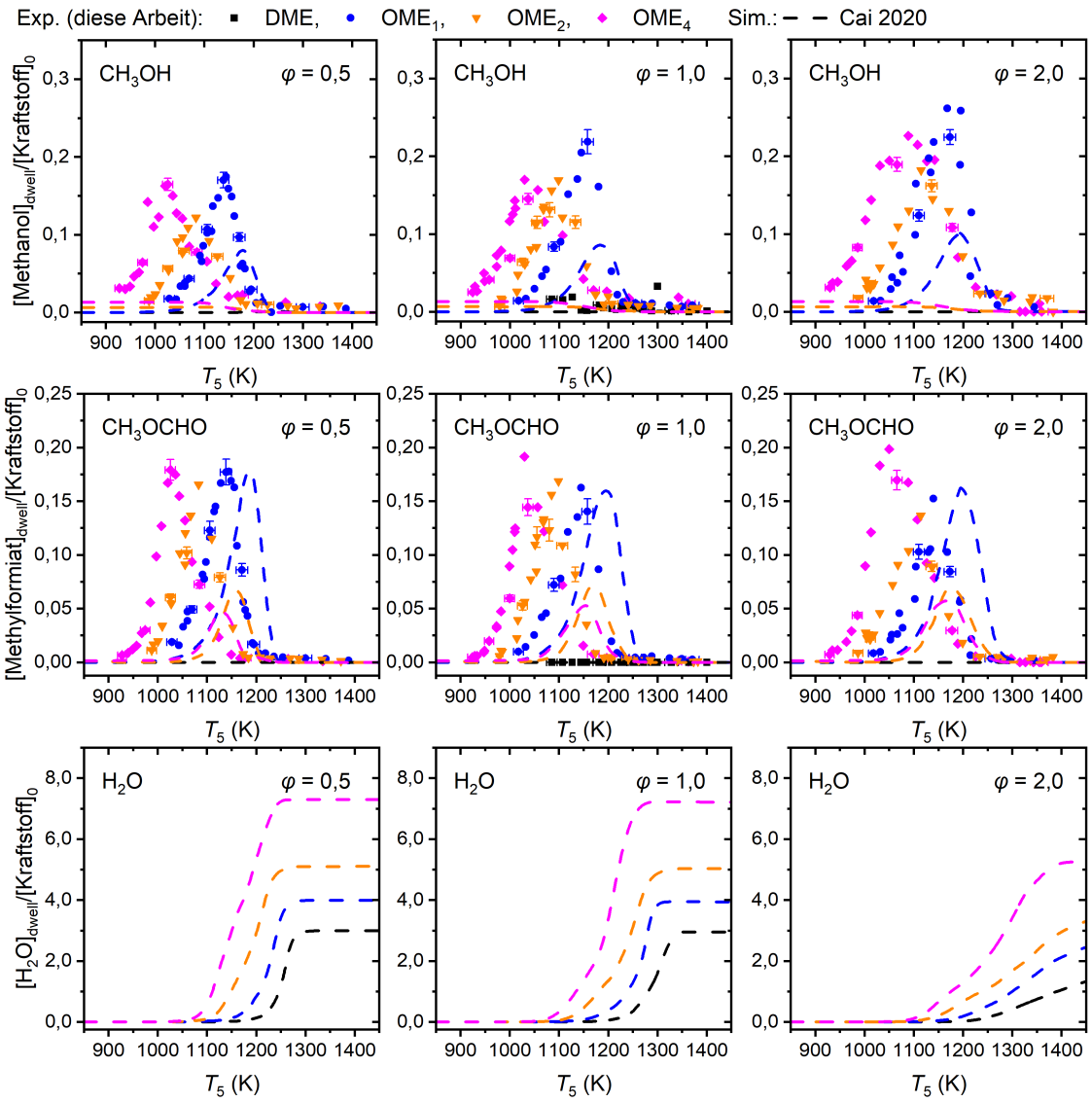


Abbildung A.6. Bildung von Methanol, Methylformiat und Wasser als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2020

mit steigendem Sauerstoffanteil zunehmend besser abgebildet. Für OME_2 und OME_4 werden sie jedoch unter allen Mischungsbedingungen deutlich unterschätzt.

Insgesamt lässt sich sagen, dass der Mechanismus die Speziesprofile für DME und OME_1 gut wiedergibt, während mit zunehmender Kettenlänge größere Abweichungen auftreten. Für höhere OMEs besteht Optimierungspotenzial sowohl bei der Beschreibung der Bildung einzelner Spezies, als auch in der Reaktivität der OMEs selbst.

A.1.2 Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* 2022

A.1.2.1 Pyrolyse

In Abbildung A.7 sind die experimentellen Ergebnisse der Produktgaskonzentrationen von DME, OME_1 und OME_2 im Vergleich zu den Modellvorhersagen des Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* [71] dargestellt. OME_4 ist nicht dargestellt, da es nicht im Mechanismus enthalten ist.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen einen reaktiveren Zerfall, als er vom Mechanismus vorhergesagt wird. Bei einem Abbau von 25% der Anfangskonzentration ergibt sich so eine Abweichung von 10 K für DME, 38 K für OME_1 und 12 K für OME_2. Mit steigender Temperatur nimmt die Abweichung für OME_2 jedoch zu, während sie für OME_1 leicht abnimmt.

Abbildung A.8 zeigt die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile der Zerfallsprodukte aus dem pyrolytischen Zerfall von DME, OME_1 und OME_2.

Der Konzentrationsverlauf von Methan aus dem Zerfall von OME_1 ähnelt jenem von DME, zeigt deutliche Abweichungen hinsichtlich einer Temperaturverschiebung sowie der maximalen Ausbeute. Für OME_2 stimmt der modellierte Verlauf zunächst gut mit den

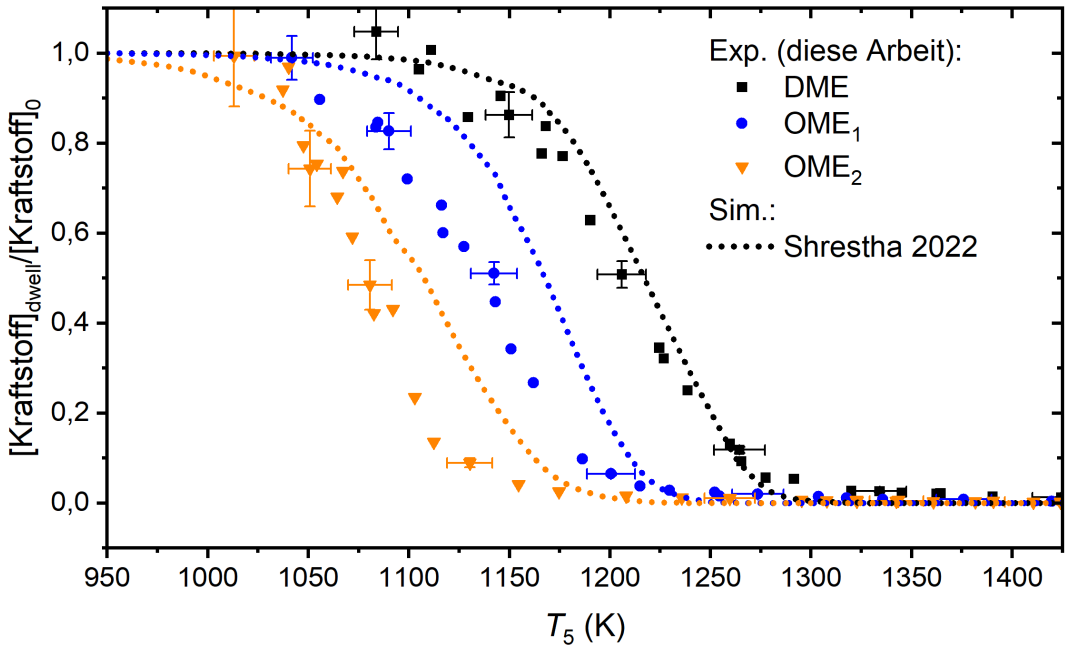


Abbildung A.7. Pyrolytischer Zerfall von DME, OME_1 und OME_2 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* 2022

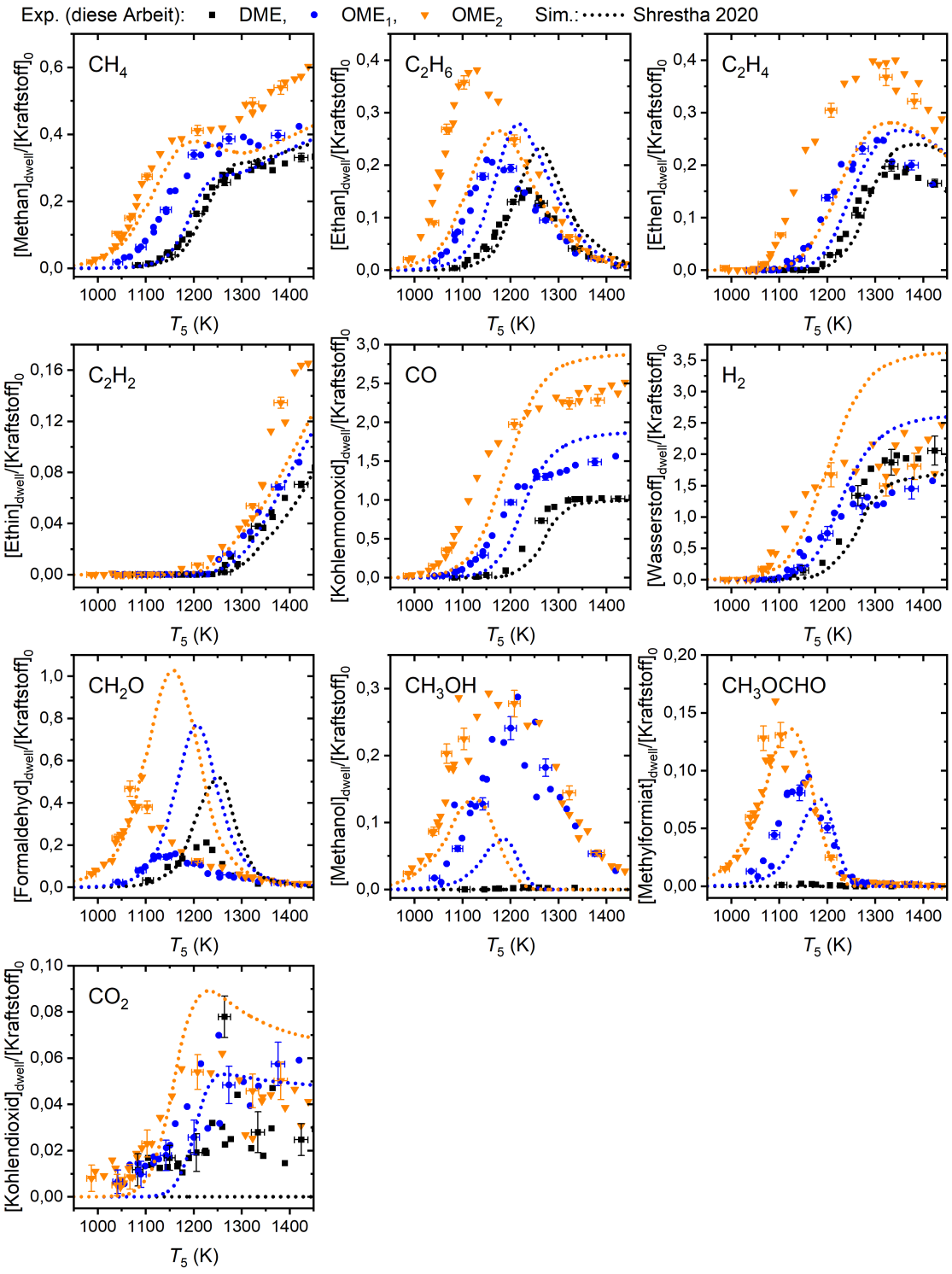


Abbildung A.8. Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von DME, OME_1 und OME_2 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* 2022

experimentellen Daten überein, weicht jedoch ab einer Temperatur von 1200 K zunehmend ab.

Die Konzentrationen von Ethan und Ethen steigen in den Modellierungen mit steigender Kettenlänge, was ebenfalls in den Experimenten beobachtet werden kann. Allerdings wird die erhöhte Ausbeute beider Produkte aus dem Zerfall von OME_2 vom Mechanismus nicht ausreichend wiedergegeben.

Kohlenmonoxid wird für alle OMEs insgesamt gut vorhergesagt. Die Konzentrationen von molekularem Wasserstoff werden hingegen bei DME unterschätzt und bei OME_1 sowie OME_2 überschätzt.

Die modellierten Konzentrationsverläufe von Formaldehyd liegen bei allen OMEs deutlich über den experimentellen Werten. Diese Abweichung wurde in den vorherigen Kapiteln bereits für den Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] beschrieben.

Methanol wir in den Modellierungen sowohl bei OME_1 als auch bei OME_2 in zu geringen Mengen gebildet. Auch dies wurde bereits zuvor diskutiert. Die Bildung von Methylformiat wird vom Mechanismus im Vergleich zu den Experimenten gut wiedergegeben, mit einer geringen Temperaturverschiebung bei OME_1.

A.1.2.2 Oxidation

Abbildung A.9 zeigt die experimentellen Ergebnisse der Produktgaskonzentrationen von DME, OME_1 und OME_2 unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen im Vergleich zu den Modellvorhersagen des Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* [71]. Die dazugehörigen modellierten Konzentrationsprofile für molekularen Sauerstoff sind ebenfalls dargestellt.

Mit steigendem Sauerstoffanteil wächst die Abweichung zwischen experimentellen und modellierten Konzentrationsprofilen, was bereits beim Vergleich der experimentellen Daten mit dem „DLRConcise2024v2.F“ [89] und dem Mechanismus von Cai *et al.* [68] festgestellt wurde. Dies ist besonders bei DME zu erkennen, dessen Modellierungen unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen noch gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen, unter kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen jedoch eine Abweichung von ungefähr 30 K aufweisen.

In den Abbildungen A.10 bis A.12 sind die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile der Zerfallsprodukte von DME, OME_1 und OME_2 unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Mischungsbedingungen dargestellt.

Ein steilerer Anstieg der Methankonzentrationen unter oxidativen Bedingungen im

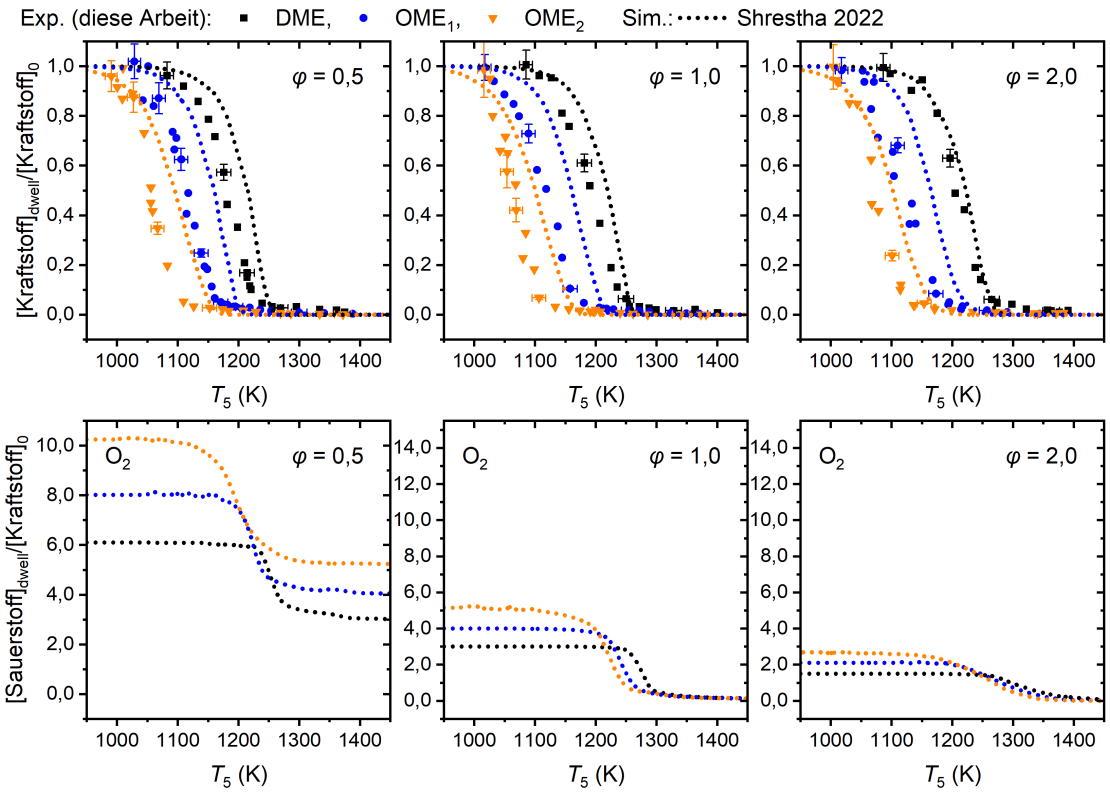


Abbildung A.9. Oxidativer Abbau von DME, OME_1 und OME_2 sowie Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* 2022

Vergleich zur Pyrolyse wurde bereits in vorangegangen Kapiteln diskutiert und kann im Fall von DME und OME_2 beobachtet werden. Abweichungen für OME_1 konnten bereits unter pyrolytischen Bedingungen beobachtet werden und liegen unter oxidativen Bedingungen weiterhin vor.

Die Konzentrationen für Ethan, Ethen und Ethin werden vom Mechanismus etwas überschätzt, jedoch in ihrer Gesamtheit gut wiedergegeben.

Formaldehyd wird für alle OMEs auch unter oxidativen Bedingungen vom Mechanismus überschätzt, was auf Reaktionsparameter zurückzuführen ist, die dessen Abbau über Wasserstoffabstraktionsreaktionen beschreiben. Infolgedessen steigen ebenfalls die CO-Konzentrationen langsamer als in den Experimenten. Der Beginn des CO-Abbaus wird jedoch für alle OMEs gut wiedergegeben, und auch die daraus resultierenden Konzentrationen für CO_2 stimmen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Methylformiat wird aus dem Zerfall von OME_1 im Vergleich zu den Experimenten unterschätzt, während die Konzentrationen aus dem Zerfall von OME_2 bis zum Maximum

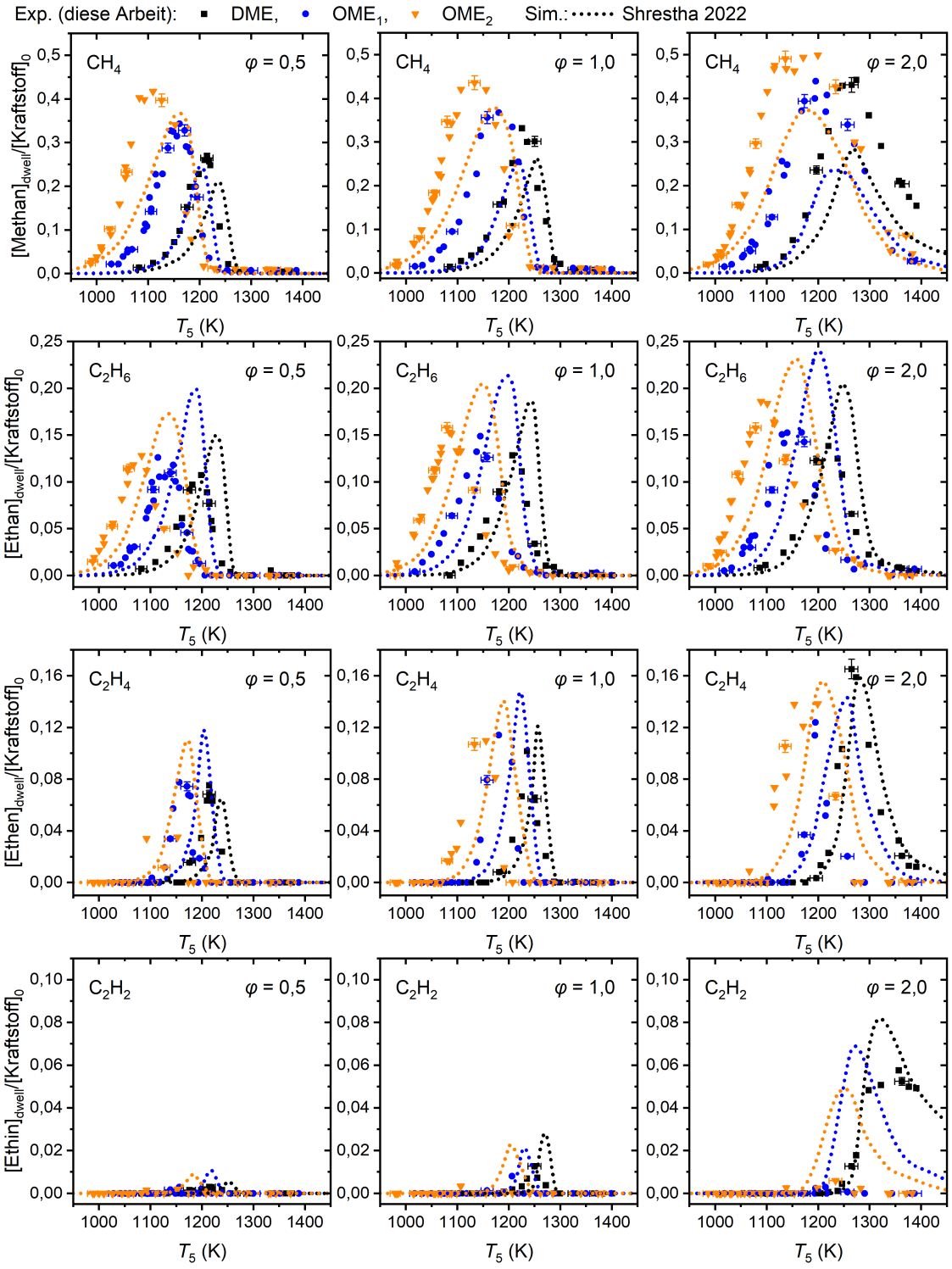


Abbildung A.10. Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Cai *et al.* 2022

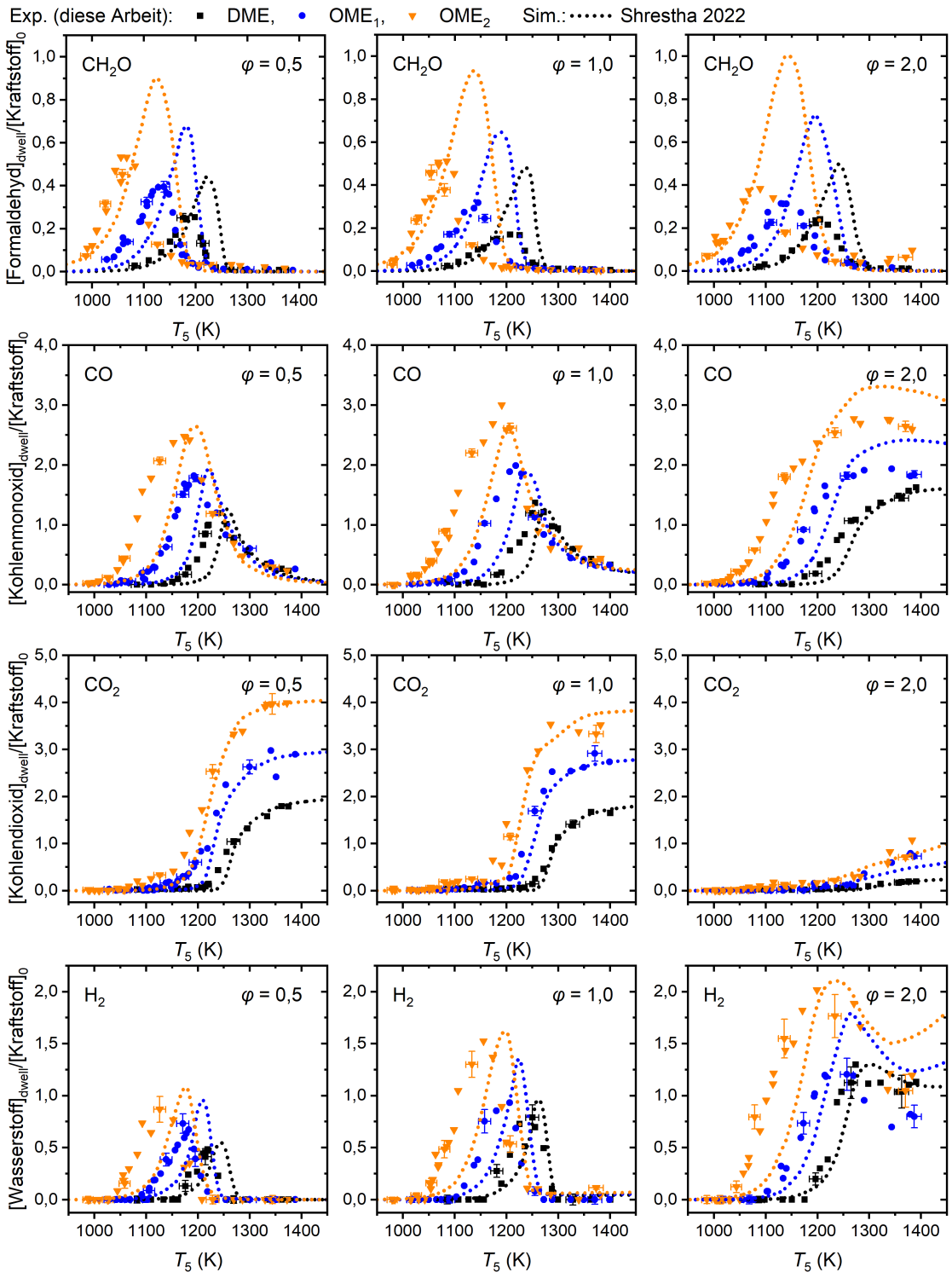


Abbildung A.11. Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1 und OME_2 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* 2022

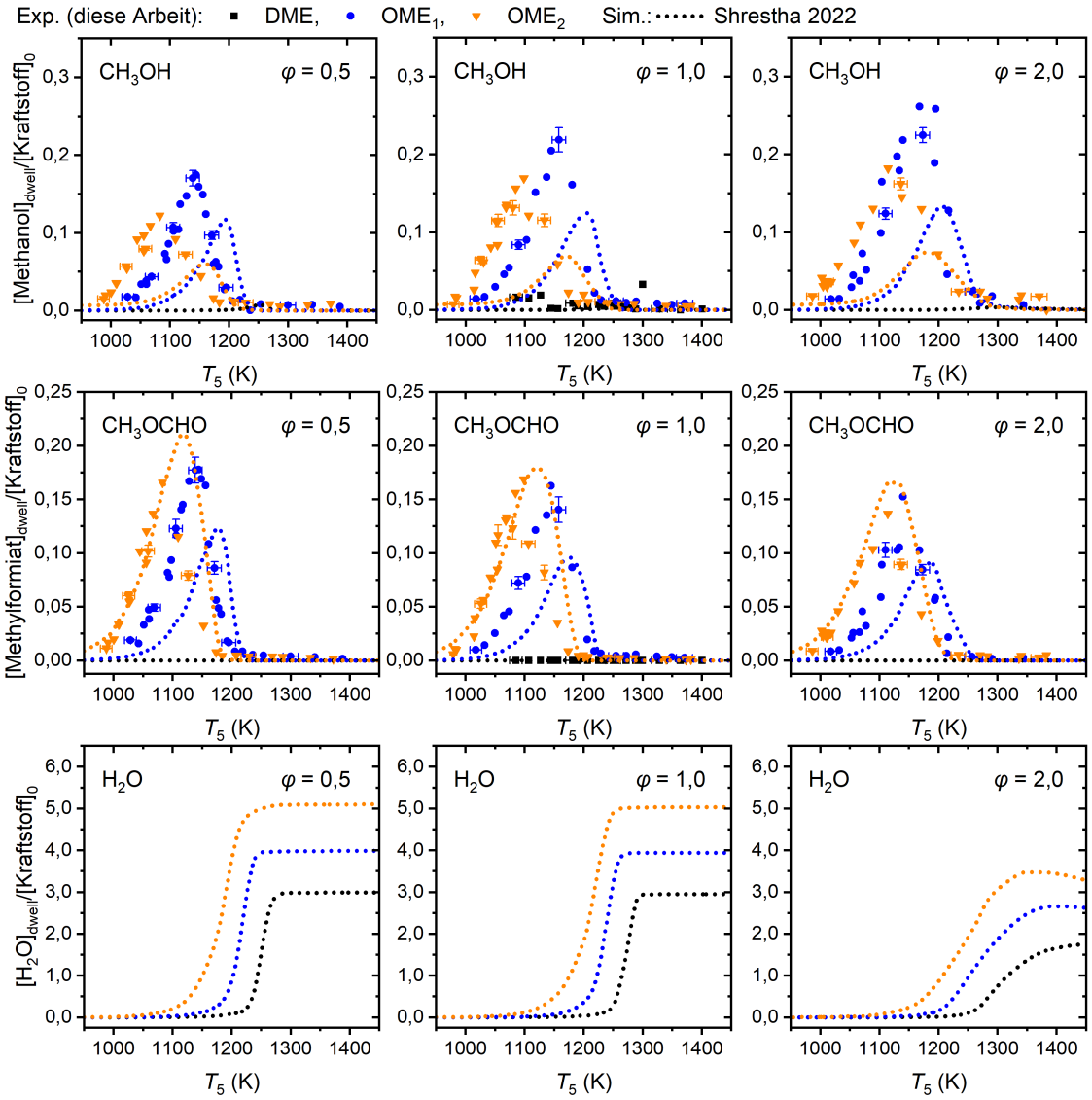


Abbildung A.12. Bildung von Methanol, Methylformiat und Wasser als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1 und OME_2 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Shrestha *et al.* 2022

sehr gut übereinstimmen. Danach verläuft der Abbau in den Experimenten schneller, als er vom Mechanismus vorhergesagt wird.

Insgesamt zeigen die Modellierungen mit dem Mechanismus von Shrestha *et al.* [71] eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Einige Reaktionsparameter könnten gezielt angepasst werden, um die Reaktivität zu erhöhen und so die Übereinstimmung einzelner Spezies weiter zu verbessern.

A.1.3 Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* 2021

A.1.3.1 Pyrolyse

Abbildung A.13 zeigt die experimentellen Ergebnisse der Produktgaskonzentrationen von OME_1, OME_2 und OME_4 im Vergleich zu den Modellvorhersagen des Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* [174] dargestellt. DME ist nicht dargestellt, da es nicht im Mechanismus enthalten ist.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen im Vergleich zum Mechanismus einen deutlich reaktiveren Zerfall. Bei einem Abbau von 25% der Anfangskonzentration ergeben sich so Temperaturabweichungen von 56 K für OME_1, 77 K für OME_2 und 121 K für OME_4.

Der reduzierte Mechanismus von Niu *et al.* [174] basiert auf dem Mechanismus von Cai *et al.* [68], weshalb die Konzentrationsprofile von OME_1 und OME_2 in beiden Mechanismen nahezu identisch sind. Für höhere OMEs wurden jedoch andere Extrapolationsverfahren verwendet, wodurch sich das Konzentrationsprofil von OME_4 gegenüber jenem von Cai *et al.* [68] unterscheidet und eine leicht geringere Reaktivität zeigt.

Abbildung A.14 zeigt die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile der Zerfallsprodukte aus dem pyrolytischen Zerfall von OME_1, OME_2 und OME_4.

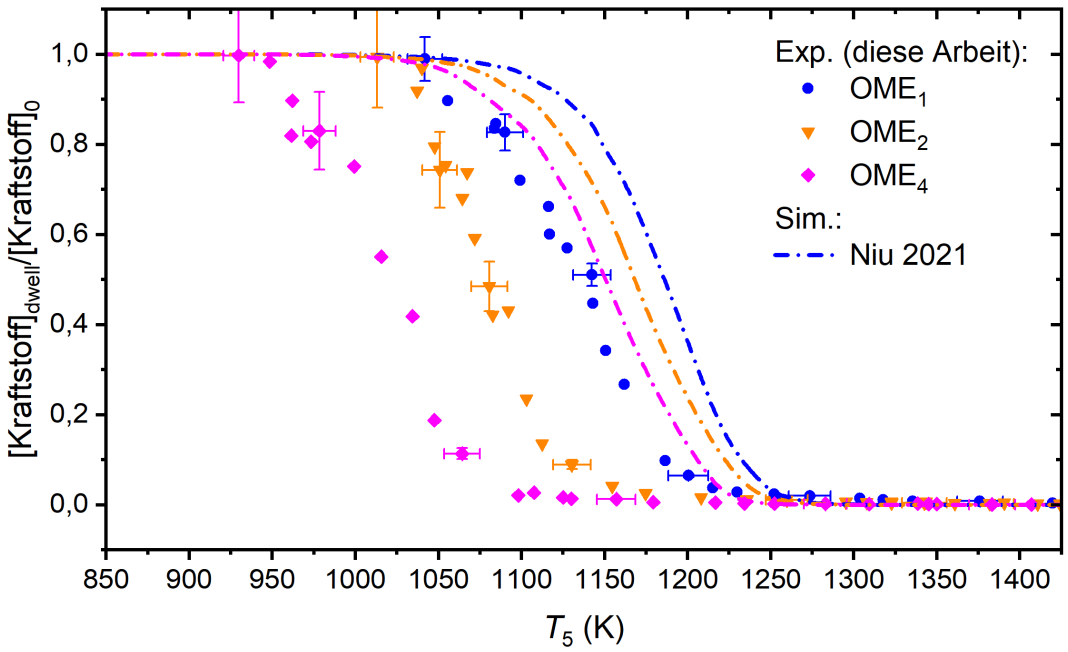


Abbildung A.13. Pyrolytischer Zerfall von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* 2021

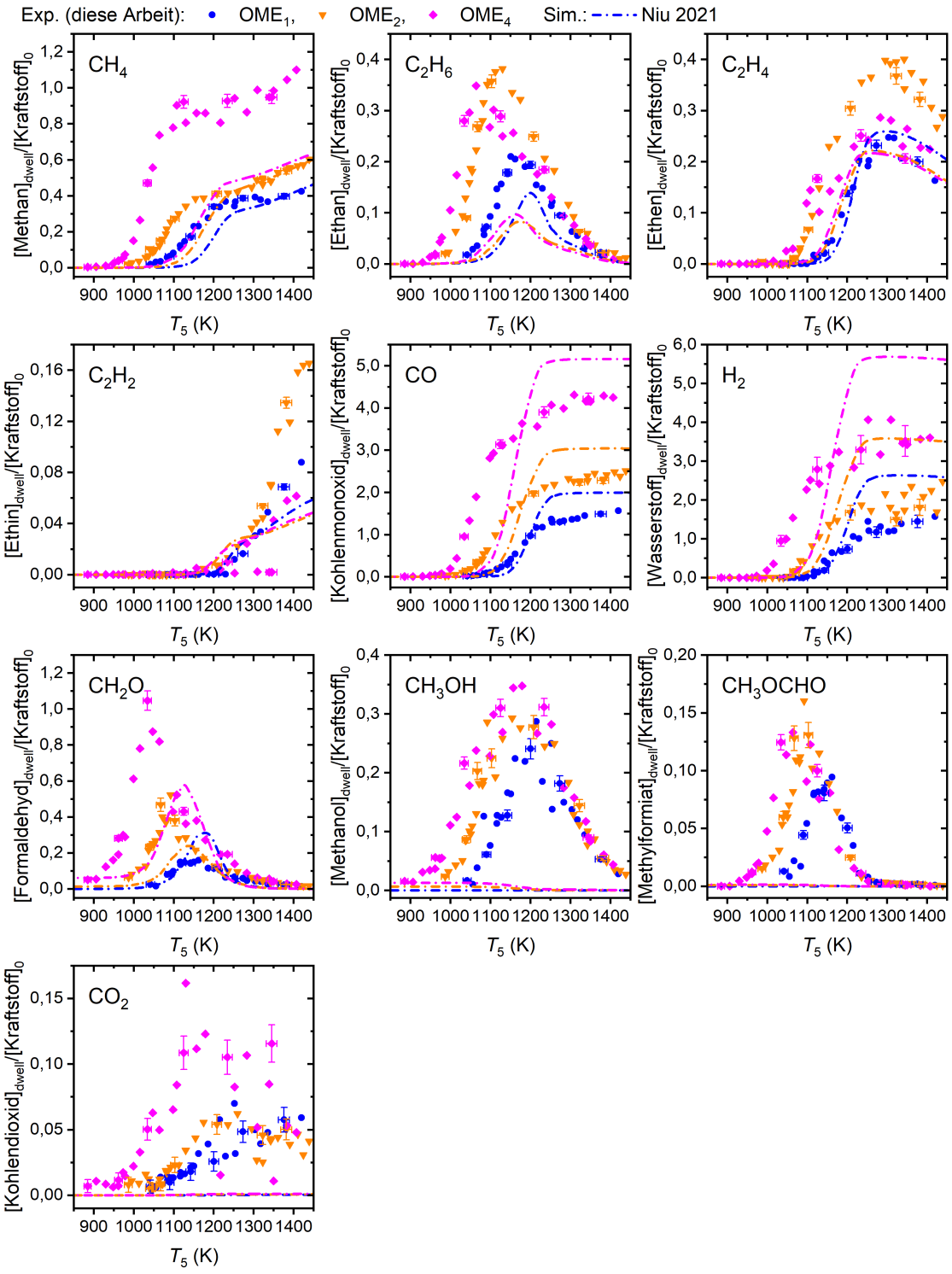


Abbildung A.14. Zerfallsprodukte des pyrolytischen Zerfalls von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* 2021

Wie bereits beim Vergleich der OMEs mit dem „DLRConcise2024v2.F“ [89] in Kapitel 4.8.1 beschrieben, zeigen die Methankonzentrationen für OME_4 deutliche Unterschiede gegenüber jenen kürzerer OMEs, was ein verändertes Zerfallsverhalten höherer OMEs hindeutet. Im Mechanismus von Niu *et al.* [174] ist jedoch kein systematischer Unterschied zwischen den Konzentrationsprofilen von Methan der einzelnen OMEs zu erkennen. Stattdessen steigt lediglich die Ausbeute an Methan mit steigender Kettenlänge, was bei OME_4 zu erhöhten Abweichungen im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen führt.

Die modellierten Konzentrationen von Ethan, Ethen und Formaldehyd unterschätzen die experimentellen Ergebnisse, liegen jedoch in einem ähnlichen Bereich wie vom Mechanismus von Cai *et al.* [68] vorhergesagt.

Kohlenmonoxid und molekularer Wasserstoff werden überschätzt und zeigen erhöhte Abweichungen gegenüber dem Mechanismus von Cai *et al.* [68].

Methanol und Methylformiat werden im Mechanismus von Niu *et al.* [174] unter pyrolytischen Bedingungen nahezu nicht gebildet. Auch Kohlendioxid wird kaum gebildet, da die dafür relevanten Vorläufer, welche teilweise aus Methylformiat gebildet werden, nur in sehr geringen Mengen entstehen (siehe Kapitel 4.7.2).

A.1.3.2 Oxidation

Abbildung A.15 zeigt die experimentellen Ergebnisse der Produktgaskonzentrationen von OME_1, OME_2 und OME_4 unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen im Vergleich zu den Modellvorhersagen des Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* [174]. Die dazugehörigen modellierten Konzentrationsprofile für molekularen Sauerstoff sind ebenfalls dargestellt.

Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Mechanismen zeigt der reduzierte Mechanismus von Niu *et al.* [174] unter oxidativen Bedingungen eine etwas stärkere Reaktivität im Vergleich zur Pyrolyse als in den anderen Mechanismen. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass der Mechanismus gezielt für die Oxidation von OMEs optimiert wurde.

In den Abbildungen A.16 bis A.18 sind die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile der Zerfallsprodukte von OME_1, OME_2 und OME_4 unter kraftstoffreichen (φ = 2,0), stöchiometrischen (φ = 1,0) und kraftstoffarmen (φ = 0,5) Mischungsbedingungen dargestellt.

Unter oxidativen Bedingungen ist im Mechanismus von Niu *et al.* [174] eine bessere Übereinstimmung vieler Spezies im Vergleich zur Pyrolyse zu beobachten.

Für Methylformiat zeigen sich im Mechanismus von Niu *et al.* [174] zwei Auffälligkeiten: Methylformiat wird unter oxidativen Bedingungen gebildet, jedoch nicht unter

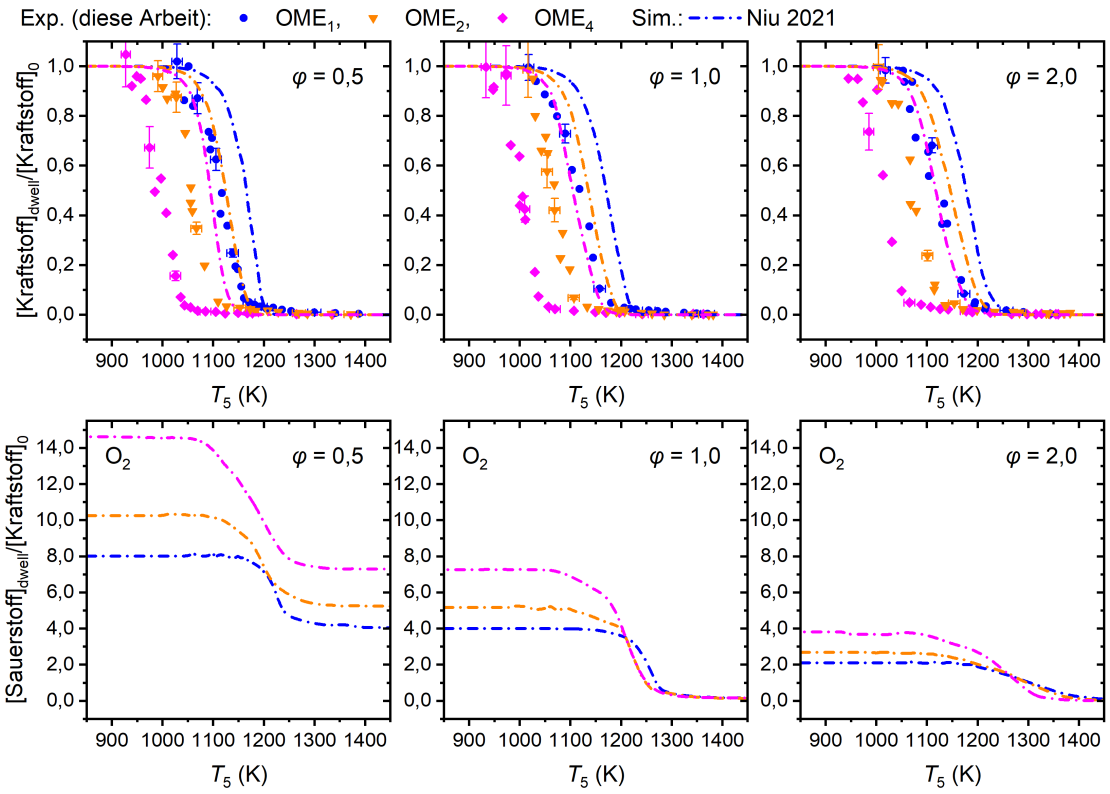


Abbildung A.15. Oxidativer Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 sowie Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* 2021

pyrolytischen. Zudem sagt der Mechanismus unter oxidativen Bedingungen für OME_1 eine nennenswerte Konzentration voraus, während für OME_2 und OME_4 kein Methylformiat vorhergesagt wird.

Nach ROP-Untersuchungen bildet sich Methylformiat im Mechanismus von Niu *et al.* [174] unter oxidativen Bedingungen ausschließlich über die Reaktion $CH_3OCHOCH_3 \rightleftharpoons CH_3 + CH_3OCHO$. Im Mechanismus entsteht $CH_3OCHOCH_3$ jedoch ausschließlich durch Wasserstoffabstraktionsreaktionen von OME_1 am sekundären C-Atom mit OH- und O-Radikalen, sowie mit vernachlässigbarem Durchsatz mit HO_2-Radikalen und O_2-Molekülen. Reaktionen mit H- und CH_3-Radikalen sind im Mechanismus hingegen nicht implementiert. Da diese jedoch die Hauptbestandteile des Radikalmilieus unter pyrolytischen Bedingungen darstellen, kann sich unter diesen Bedingungen weder $CH_3OCHOCH_3$ noch Methylformiat bilden.

Für höhere OMEs wird kein Methylformiat gebildet, da diese im Mechanismus über Reaktionspfade zerfallen, bei denen $CH_3OCHOCH_3$ nicht als Zwischenprodukt entsteht.

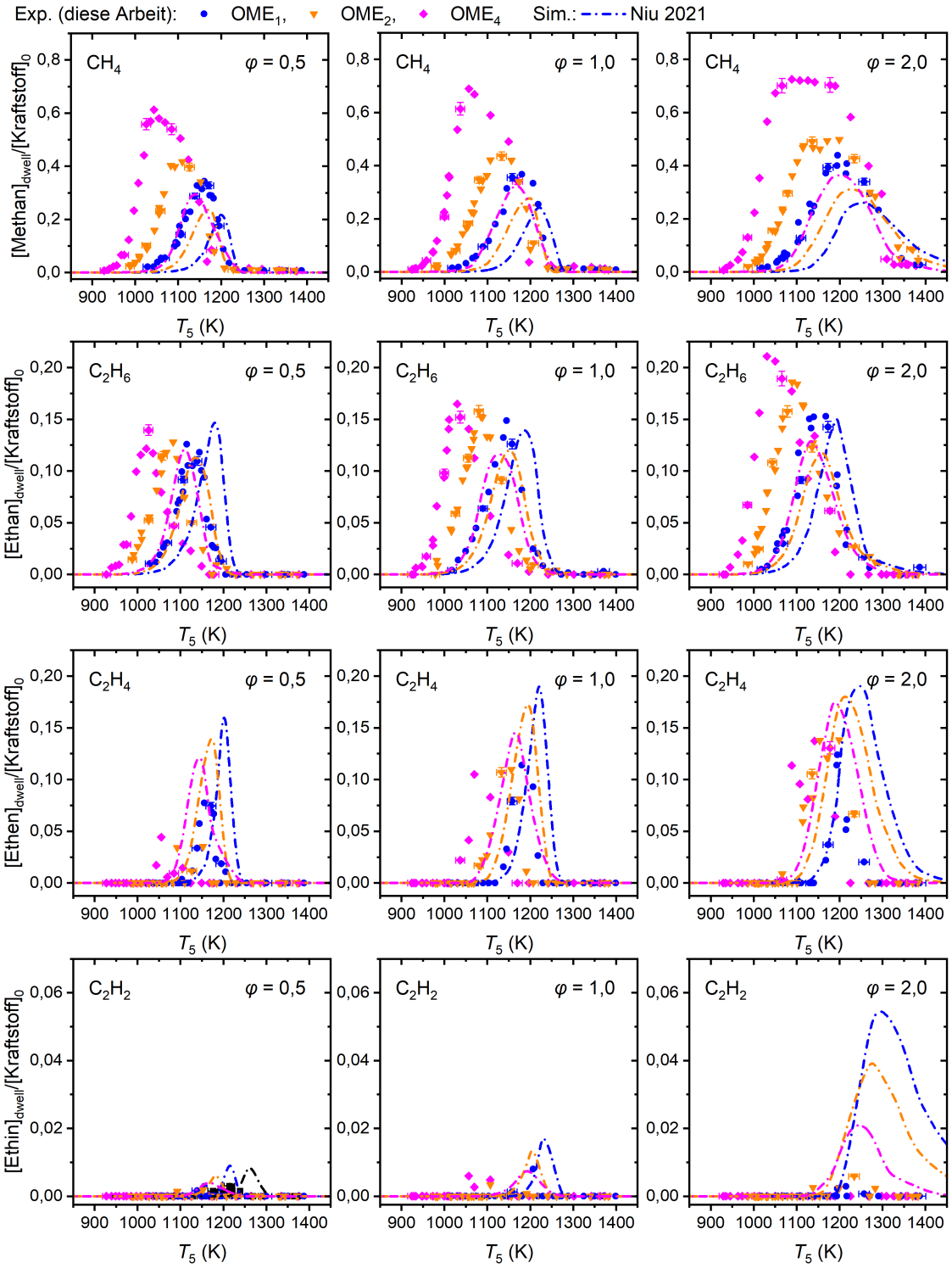


Abbildung A.16. Bildung von Methan, Ethan, Ethen und Ethin als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* 2021

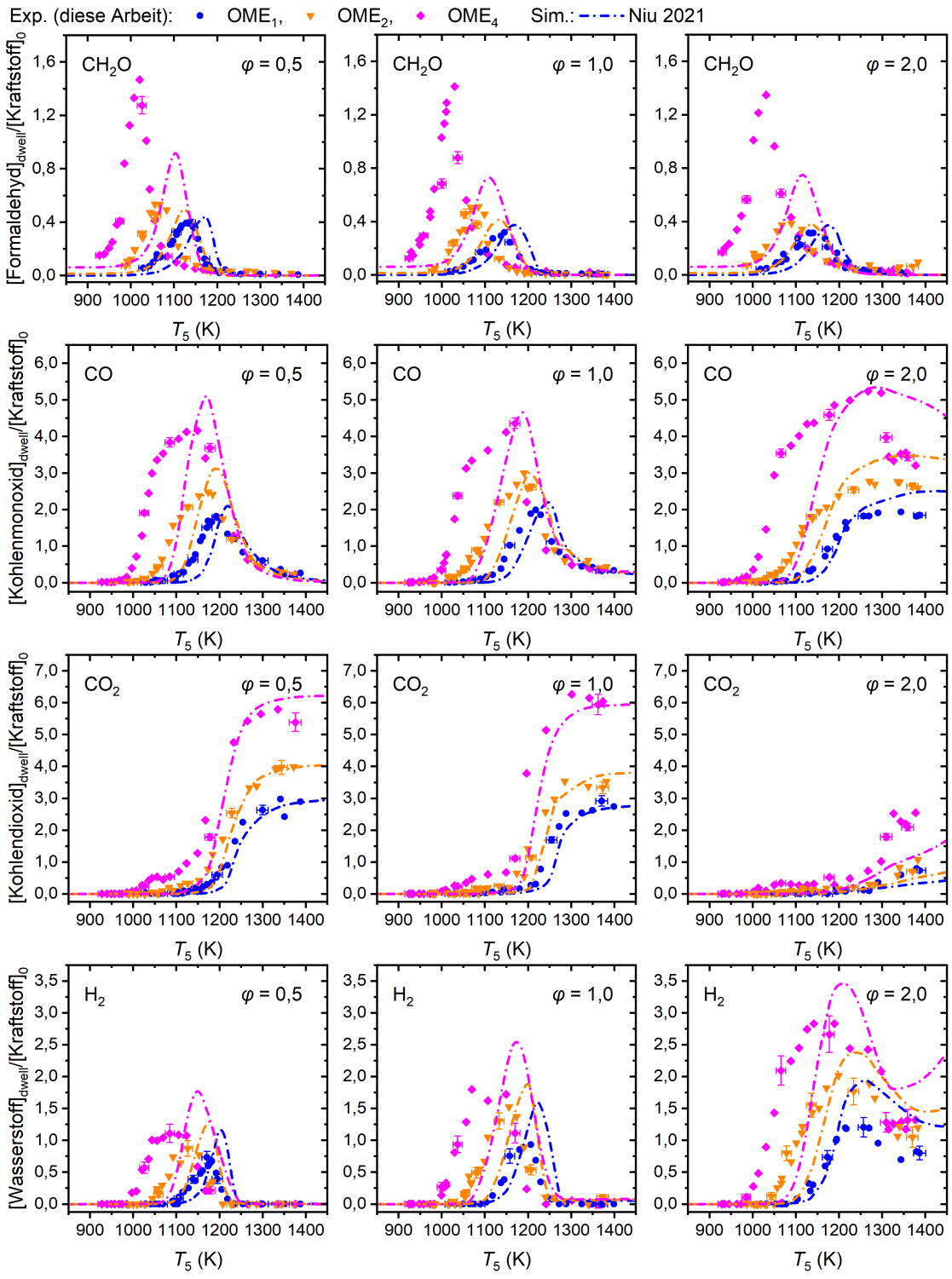


Abbildung A.17. Bildung von Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* 2021

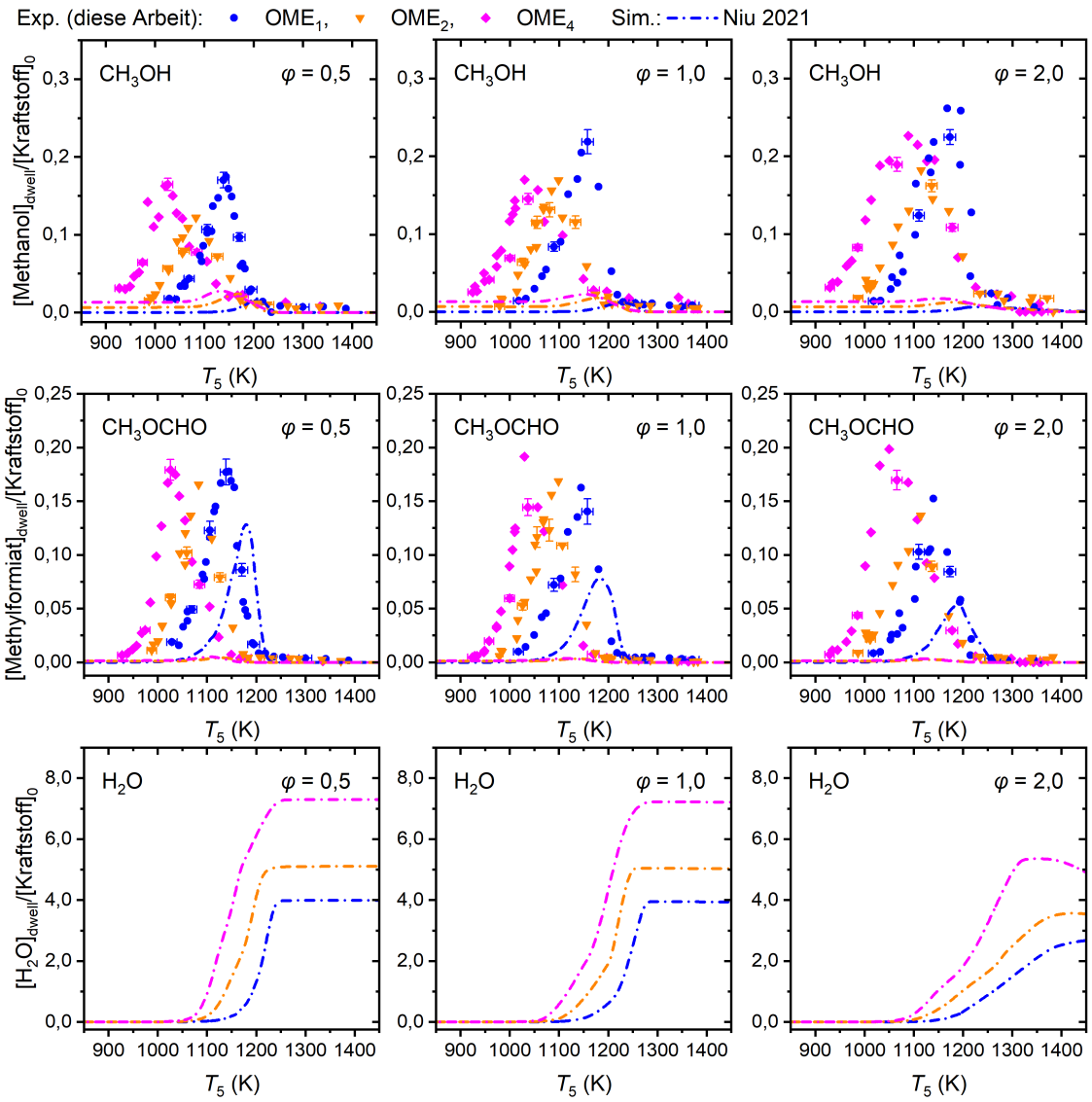


Abbildung A.18. Bildung von Methanol, Methylformiat und Wasser als Zerfallsprodukte aus dem oxidativen Abbau von DME, OME_1, OME_2 und OME_4 mit Sauerstoff verdünnt in Argon/Xenon bei Drücken um 16 bar – Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Reaktionsmechanismus von Niu *et al.* 2021

Insgesamt zeigt der reduzierte Mechanismus von Niu *et al.* [174] für einige Spezies erhöhte Abweichungen, während er andere sogar gar nicht vorhersagt. Allerdings lässt er sich nicht nach den Maßstäben eines detaillierten Reaktionsmechanismus bewerten, da er durch verschiedene Verfahren reduziert wurde. Dennoch stimmen viele der vorhergesagten Speziesprofile überraschend gut mit denen des detaillierten Mechanismus von Cai *et al.* [68] überein, trotz der Reduktion von 322 auf 92 Spezies und 1611 auf 389 Reaktionen.

A.2 Anhang chemisches Thermometer

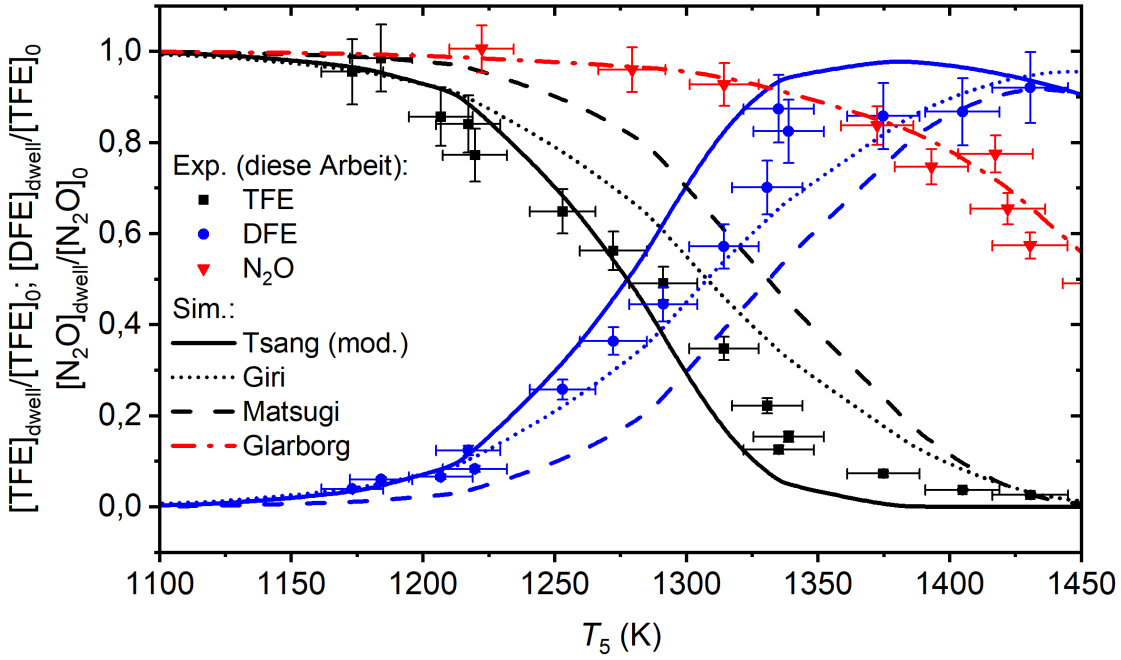


Abbildung A.19. Vergleich der Konzentrationsprofile der thermischen Zerfälle von TFE und N_2O verdünnt in Argon bei Drücken um 16 bar

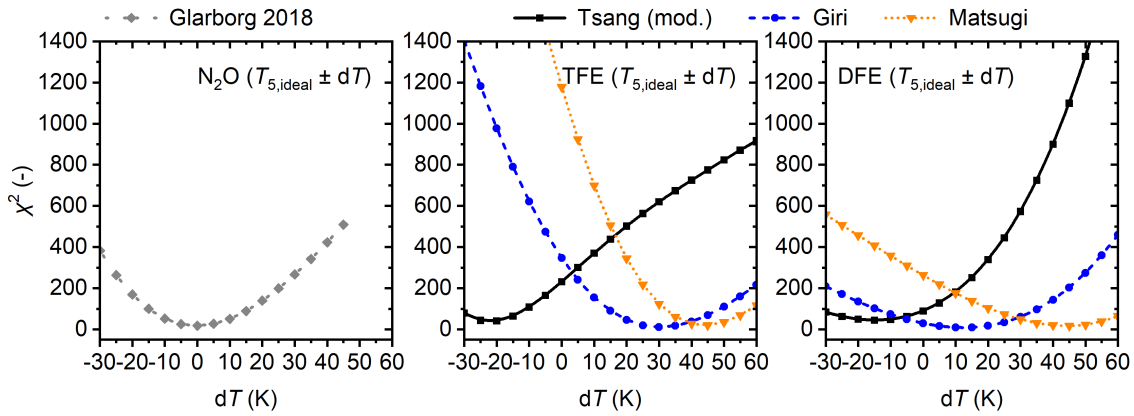


Abbildung A.20. Ergebnisse der χ^2-Berechnungen von N_2O, TFE und DFE

A.3 Messung der Stoßwellengeschwindigkeit

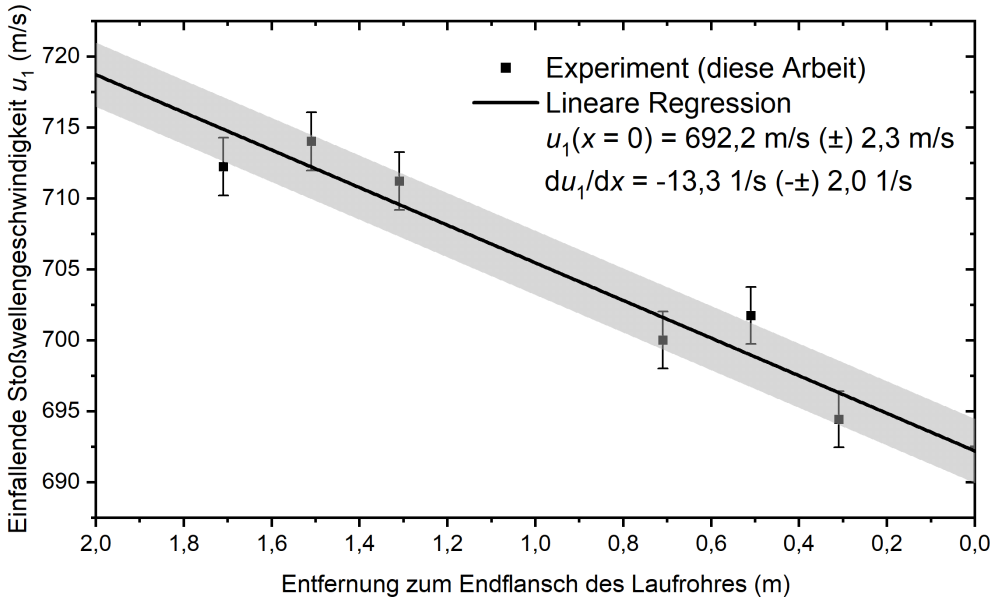


Abbildung A.21. Messung der einfallenden Stoßwellengeschwindigkeit am Beispiel einer Mischung von 489 ppm OME_2 verdünnt in Argon mit 4950 ppm Xenon. Schussnummer: 684

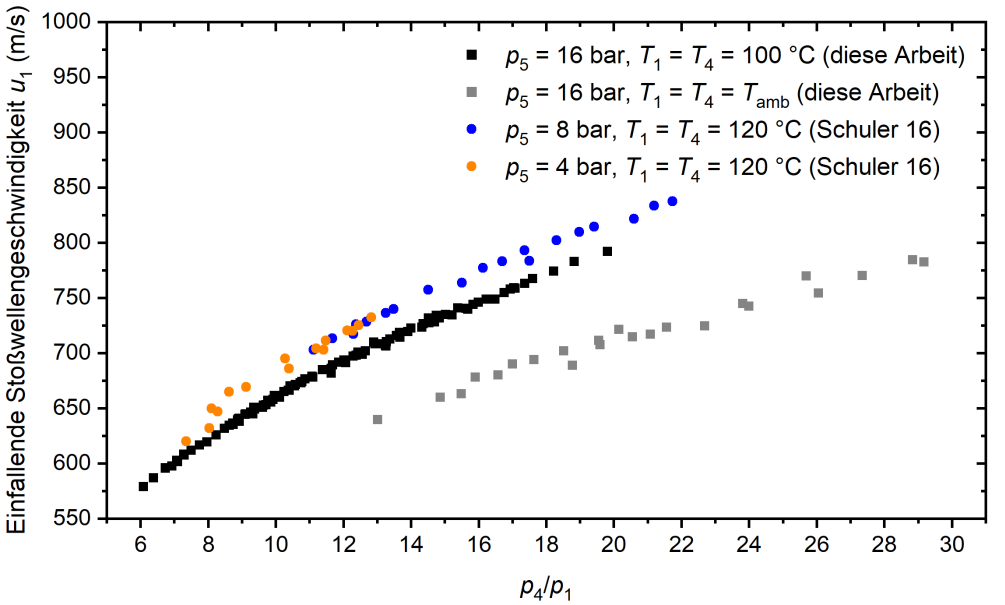


Abbildung A.22. Gemessene Stoßwellengeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Verhältnis der Einfülldrücke im Treibrohr (p_4) und im Laufrohr (p_1)

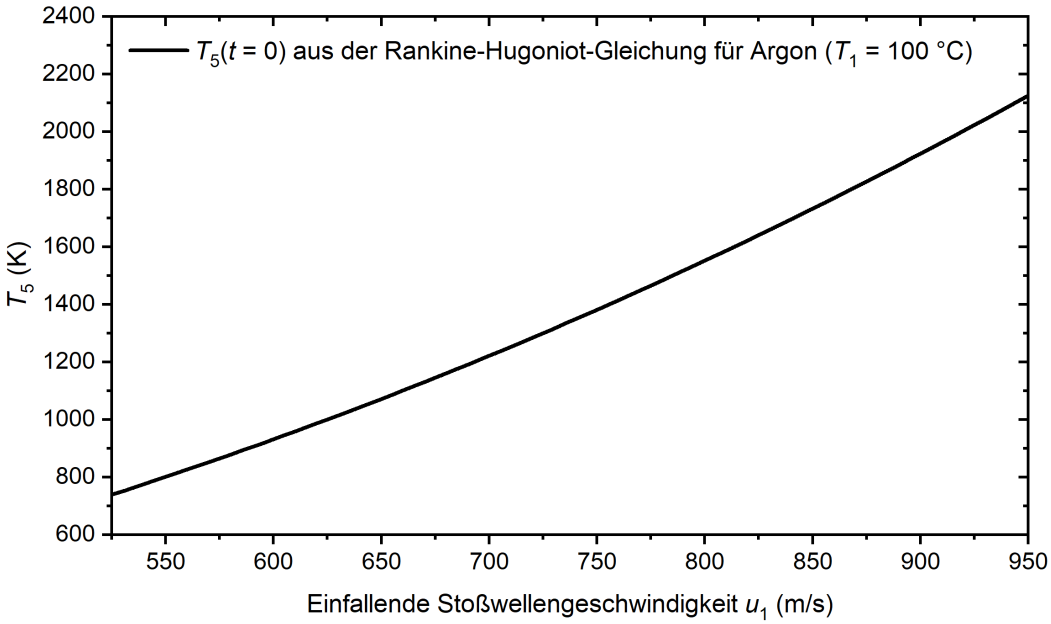


Abbildung A.23. Berechnete Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle aus der Rankine-Hugoniot-Gleichung in Abhängigkeit von der einfallenden Stoßwellengeschwindigkeit

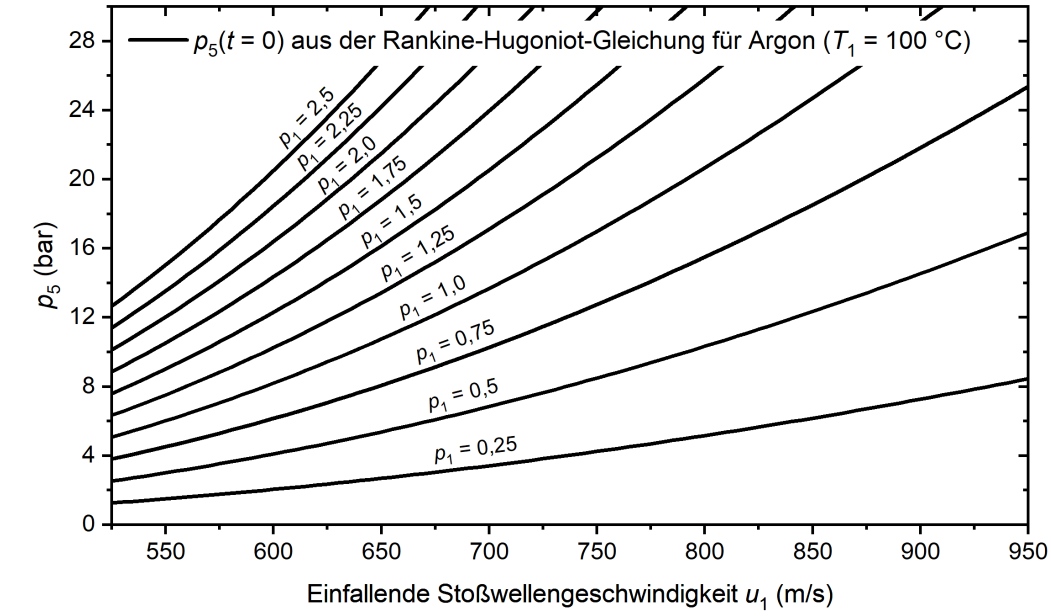


Abbildung A.24. Berechneter Druck hinter der reflektierten Stoßwelle aus der Rankine-Hugoniot-Gleichung in Abhängigkeit von der einfallenden Stoßwellengeschwindigkeit

A.4 Druck- und Temperaturprofile

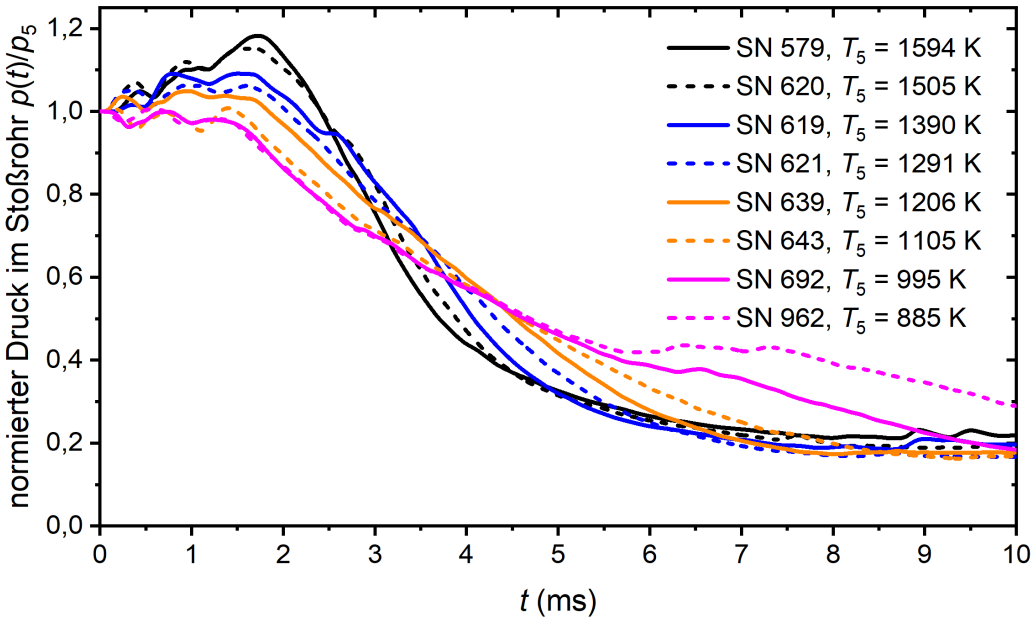


Abbildung A.25. Korrelation zwischen dem Druckprofil $p(t)$ und der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle T_5 bei Drücken um 16 bar. SN = Schussnummer

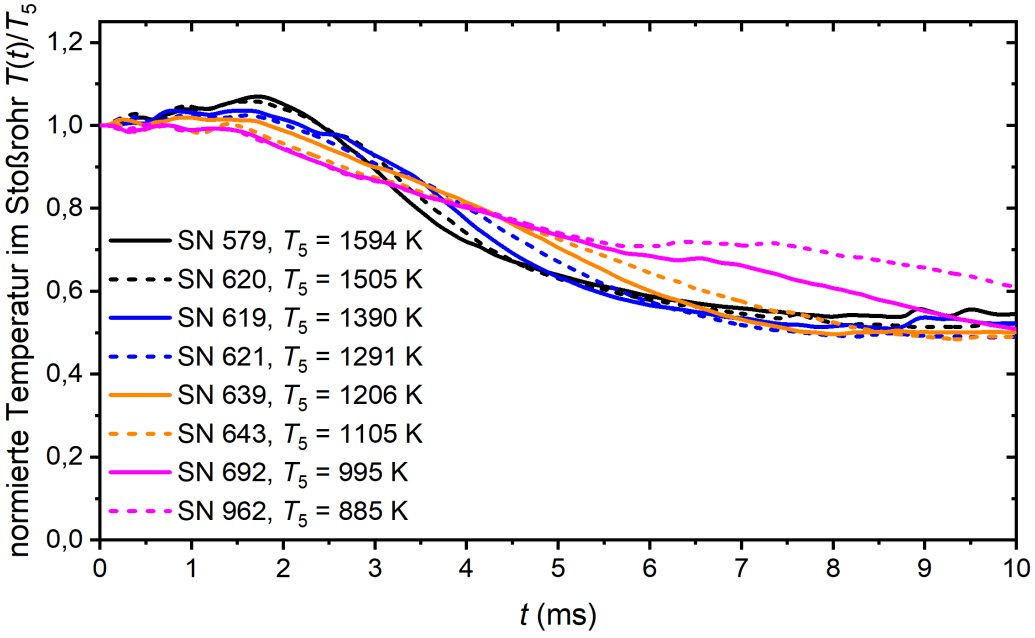


Abbildung A.26. Korrelation zwischen dem Temperaturprofil $T(t)$ und der Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle T_5 bei Drücken um 16 bar. SN = Schussnummer

Tabelle A.1. Daten der dargestellten Druckprofile

SN	579	620	619	621	639	643	692	962
T_5 (K)	1594	1505	1390	1291	1206	1105	995	885
p_5 (bar)	15,8	16,8	16,4	16,7	16,3	16,3	16,0	16,4
t (ms)	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$
0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,10	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,20	1,00	1,04	1,00	1,05	1,04	1,01	0,99	0,97
0,30	1,03	1,06	1,02	1,05	1,03	0,98	0,95	0,98
0,40	1,05	1,08	1,02	1,05	1,02	0,94	0,97	0,99
0,50	1,05	1,05	1,00	1,04	0,99	0,98	0,97	1,01
0,60	1,02	1,02	1,04	1,01	1,02	0,98	1,00	1,00
0,70	1,07	1,08	1,09	1,04	1,02	1,00	1,00	1,01
0,80	1,08	1,10	1,09	1,05	1,04	0,99	1,00	0,98
0,90	1,10	1,12	1,09	1,07	1,05	0,98	0,98	0,97
1,00	1,10	1,12	1,08	1,06	1,05	0,97	0,97	0,97
1,10	1,11	1,10	1,07	1,06	1,04	0,95	0,98	0,98
1,20	1,10	1,10	1,06	1,05	1,03	0,97	0,98	0,98
1,30	1,12	1,12	1,08	1,04	1,04	1,00	0,98	0,98
1,40	1,14	1,14	1,09	1,05	1,04	1,01	0,98	0,98
1,50	1,16	1,15	1,09	1,06	1,03	1,00	0,97	0,97
1,60	1,18	1,15	1,09	1,06	1,03	0,98	0,95	0,94
1,70	1,18	1,15	1,09	1,06	1,03	0,96	0,94	0,92
1,80	1,18	1,14	1,07	1,05	1,01	0,93	0,91	0,90
1,90	1,16	1,12	1,05	1,03	0,99	0,91	0,89	0,89
2,00	1,13	1,10	1,04	1,01	0,97	0,90	0,86	0,87
2,10	1,11	1,09	1,02	0,99	0,95	0,87	0,84	0,85
2,20	1,08	1,06	1,00	0,97	0,93	0,85	0,82	0,83
2,30	1,04	1,03	0,97	0,95	0,91	0,84	0,80	0,81
2,40	1,00	1,01	0,95	0,93	0,89	0,82	0,79	0,79
2,50	0,96	0,97	0,95	0,90	0,86	0,80	0,77	0,77
2,60	0,92	0,94	0,95	0,88	0,84	0,78	0,75	0,74
2,70	0,87	0,93	0,92	0,85	0,83	0,76	0,73	0,73
2,80	0,84	0,90	0,89	0,83	0,80	0,74	0,72	0,71
2,90	0,80	0,87	0,86	0,81	0,78	0,72	0,72	0,71
3,00	0,76	0,83	0,83	0,78	0,76	0,72	0,70	0,69

SN = Schussnummer

Tabelle A.2. 1. Fortsetzung der Daten der dargestellten Druckprofile

t (ms)	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$
3,10	0,71	0,78	0,80	0,76	0,76	0,70	0,69	0,69
3,20	0,66	0,73	0,78	0,75	0,74	0,69	0,68	0,67
3,30	0,63	0,69	0,75	0,73	0,72	0,68	0,66	0,66
3,40	0,59	0,65	0,73	0,71	0,71	0,66	0,65	0,65
3,50	0,56	0,62	0,70	0,70	0,69	0,65	0,63	0,63
3,60	0,53	0,58	0,66	0,67	0,67	0,63	0,62	0,61
3,70	0,50	0,55	0,62	0,65	0,65	0,62	0,61	0,61
3,80	0,48	0,53	0,59	0,63	0,63	0,61	0,60	0,60
3,90	0,46	0,50	0,56	0,60	0,62	0,59	0,58	0,59
4,00	0,44	0,47	0,53	0,57	0,60	0,58	0,57	0,58
4,10	0,43	0,45	0,49	0,55	0,58	0,57	0,56	0,57
4,20	0,41	0,42	0,47	0,53	0,56	0,56	0,55	0,56
4,30	0,39	0,40	0,44	0,50	0,55	0,54	0,54	0,55
4,40	0,38	0,39	0,42	0,48	0,53	0,53	0,53	0,53
4,50	0,37	0,37	0,40	0,46	0,51	0,51	0,52	0,52
4,60	0,36	0,36	0,38	0,44	0,49	0,50	0,50	0,51
4,70	0,35	0,34	0,36	0,42	0,47	0,49	0,49	0,50
4,80	0,34	0,33	0,35	0,40	0,45	0,47	0,48	0,49
4,90	0,33	0,32	0,33	0,38	0,44	0,46	0,47	0,48
5,00	0,33	0,31	0,32	0,37	0,42	0,45	0,46	0,47
5,10	0,32	0,31	0,31	0,35	0,40	0,44	0,45	0,46
5,20	0,31	0,30	0,30	0,34	0,39	0,42	0,44	0,45
5,30	0,30	0,29	0,29	0,33	0,37	0,41	0,43	0,45
5,40	0,30	0,29	0,28	0,31	0,36	0,40	0,42	0,44
5,50	0,29	0,28	0,27	0,30	0,34	0,39	0,41	0,43
5,60	0,29	0,28	0,26	0,29	0,33	0,38	0,41	0,43
5,70	0,28	0,27	0,26	0,28	0,31	0,37	0,40	0,42
5,80	0,28	0,26	0,25	0,27	0,30	0,36	0,39	0,42
5,90	0,27	0,26	0,25	0,26	0,29	0,34	0,39	0,42
6,00	0,27	0,25	0,24	0,25	0,28	0,33	0,39	0,42
6,10	0,26	0,25	0,24	0,24	0,27	0,32	0,38	0,42
6,20	0,26	0,25	0,23	0,23	0,26	0,31	0,38	0,43
6,30	0,25	0,24	0,23	0,23	0,25	0,31	0,37	0,44
6,40	0,25	0,24	0,23	0,22	0,25	0,30	0,37	0,44
6,50	0,25	0,24	0,22	0,22	0,24	0,28	0,38	0,43

Tabelle A.3. 2. Fortsetzung der Daten der dargestellten Druckprofile

t (ms)	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$	$p(t)/p_5$
6,60	0,24	0,23	0,22	0,21	0,23	0,28	0,38	0,43
6,70	0,24	0,23	0,22	0,21	0,22	0,27	0,37	0,43
6,80	0,24	0,23	0,21	0,20	0,21	0,26	0,36	0,43
6,90	0,24	0,22	0,21	0,20	0,21	0,26	0,36	0,43
7,00	0,23	0,22	0,21	0,19	0,21	0,25	0,36	0,42
7,10	0,23	0,22	0,21	0,19	0,20	0,24	0,35	0,42
7,20	0,23	0,21	0,20	0,19	0,20	0,24	0,34	0,43
7,30	0,22	0,21	0,20	0,18	0,19	0,23	0,33	0,43
7,40	0,23	0,21	0,20	0,18	0,19	0,22	0,33	0,43
7,50	0,22	0,21	0,19	0,18	0,19	0,22	0,32	0,42
7,60	0,22	0,22	0,19	0,18	0,18	0,22	0,31	0,42
7,70	0,22	0,21	0,19	0,18	0,18	0,21	0,30	0,41
7,80	0,22	0,21	0,19	0,17	0,18	0,21	0,30	0,40
7,90	0,21	0,20	0,19	0,17	0,17	0,20	0,29	0,40
8,00	0,21	0,20	0,19	0,17	0,17	0,20	0,29	0,39
8,10	0,21	0,19	0,19	0,17	0,17	0,19	0,28	0,38
8,20	0,22	0,19	0,19	0,17	0,18	0,19	0,27	0,38
8,30	0,22	0,20	0,19	0,17	0,18	0,19	0,27	0,38
8,40	0,21	0,19	0,19	0,17	0,18	0,18	0,26	0,37
8,50	0,22	0,19	0,19	0,17	0,18	0,18	0,25	0,37
8,60	0,21	0,19	0,18	0,18	0,18	0,18	0,25	0,36
8,70	0,21	0,19	0,18	0,17	0,18	0,17	0,24	0,36
8,80	0,21	0,19	0,19	0,17	0,18	0,17	0,24	0,35
8,90	0,23	0,19	0,21	0,17	0,18	0,17	0,23	0,35
9,00	0,23	0,19	0,21	0,17	0,18	0,17	0,22	0,35
9,10	0,22	0,19	0,21	0,17	0,18	0,17	0,22	0,34
9,20	0,22	0,19	0,21	0,17	0,18	0,17	0,21	0,34
9,30	0,21	0,19	0,21	0,17	0,18	0,16	0,21	0,33
9,40	0,22	0,19	0,21	0,17	0,18	0,16	0,20	0,33
9,50	0,23	0,19	0,20	0,17	0,18	0,17	0,20	0,32
9,60	0,23	0,19	0,20	0,17	0,18	0,17	0,20	0,31
9,70	0,22	0,19	0,20	0,17	0,18	0,17	0,19	0,31
9,80	0,22	0,19	0,20	0,17	0,18	0,17	0,19	0,30
9,90	0,22	0,20	0,20	0,17	0,18	0,17	0,19	0,29
10,00	0,22	0,20	0,20	0,17	0,18	0,17	0,18	0,29

Tabelle A.4. Daten der dargestellten Temperaturprofile

SN	579	620	619	621	639	643	692	962
T_5 (K)	1594	1505	1390	1291	1206	1105	995	885
p_5 (bar)	15,8	16,8	16,4	16,7	16,3	16,3	16,0	16,4
t (ms)	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$
0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,10	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,20	1,00	1,01	1,00	1,02	1,02	1,00	1,00	0,99
0,30	1,01	1,02	1,01	1,02	1,01	0,99	0,98	0,99
0,40	1,02	1,03	1,01	1,02	1,01	0,98	0,99	1,00
0,50	1,02	1,02	1,00	1,01	1,00	0,99	0,99	1,00
0,60	1,01	1,01	1,02	1,00	1,01	0,99	1,00	1,00
0,70	1,03	1,03	1,03	1,02	1,01	1,00	1,00	1,00
0,80	1,03	1,04	1,04	1,02	1,02	1,00	1,00	0,99
0,90	1,04	1,05	1,03	1,03	1,02	0,99	0,99	0,99
1,00	1,04	1,05	1,03	1,02	1,02	0,99	0,99	0,99
1,10	1,04	1,04	1,03	1,02	1,02	0,98	0,99	0,99
1,20	1,04	1,04	1,02	1,02	1,01	0,99	0,99	0,99
1,30	1,05	1,05	1,03	1,02	1,01	1,00	0,99	0,99
1,40	1,05	1,05	1,03	1,02	1,02	1,00	0,99	0,99
1,50	1,06	1,06	1,04	1,02	1,01	1,00	0,99	0,99
1,60	1,07	1,06	1,03	1,03	1,01	0,99	0,98	0,98
1,70	1,07	1,06	1,04	1,02	1,01	0,98	0,97	0,97
1,80	1,07	1,06	1,03	1,02	1,00	0,97	0,96	0,96
1,90	1,06	1,05	1,02	1,01	1,00	0,96	0,95	0,95
2,00	1,05	1,04	1,02	1,00	0,99	0,96	0,94	0,95
2,10	1,04	1,03	1,01	0,99	0,98	0,95	0,94	0,94
2,20	1,03	1,02	1,00	0,99	0,97	0,94	0,93	0,93
2,30	1,02	1,01	0,99	0,98	0,96	0,93	0,92	0,92
2,40	1,00	1,00	0,98	0,97	0,95	0,92	0,91	0,91
2,50	0,98	0,99	0,98	0,96	0,94	0,91	0,90	0,90
2,60	0,97	0,98	0,98	0,95	0,93	0,90	0,89	0,89
2,70	0,95	0,97	0,97	0,94	0,93	0,90	0,88	0,88
2,80	0,93	0,96	0,95	0,93	0,92	0,89	0,88	0,87
2,90	0,91	0,94	0,94	0,92	0,91	0,88	0,88	0,87
3,00	0,89	0,93	0,93	0,91	0,90	0,88	0,87	0,87

SN = Schussnummer

Tabelle A.5. 1. Fortsetzung der Daten der dargestellten Temperaturprofile

t (ms)	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$
3,10	0,87	0,91	0,92	0,90	0,90	0,87	0,86	0,86
3,20	0,85	0,88	0,91	0,89	0,89	0,86	0,86	0,86
3,30	0,83	0,86	0,89	0,88	0,88	0,86	0,85	0,85
3,40	0,81	0,84	0,88	0,87	0,87	0,85	0,84	0,84
3,50	0,79	0,83	0,87	0,87	0,86	0,84	0,83	0,83
3,60	0,78	0,81	0,85	0,85	0,85	0,83	0,82	0,82
3,70	0,76	0,79	0,83	0,84	0,84	0,82	0,82	0,82
3,80	0,74	0,77	0,81	0,83	0,83	0,82	0,81	0,82
3,90	0,73	0,76	0,79	0,81	0,83	0,81	0,81	0,81
4,00	0,72	0,74	0,77	0,80	0,81	0,81	0,80	0,81
4,10	0,71	0,72	0,75	0,79	0,81	0,80	0,80	0,80
4,20	0,70	0,71	0,74	0,78	0,80	0,79	0,79	0,79
4,30	0,69	0,70	0,72	0,76	0,79	0,78	0,78	0,79
4,40	0,68	0,69	0,71	0,75	0,77	0,78	0,78	0,78
4,50	0,67	0,67	0,69	0,73	0,76	0,77	0,77	0,77
4,60	0,67	0,66	0,68	0,72	0,75	0,76	0,76	0,77
4,70	0,66	0,65	0,67	0,71	0,74	0,75	0,75	0,76
4,80	0,65	0,65	0,66	0,70	0,73	0,74	0,75	0,75
4,90	0,65	0,64	0,64	0,68	0,72	0,73	0,74	0,75
5,00	0,64	0,63	0,63	0,67	0,70	0,73	0,74	0,74
5,10	0,63	0,62	0,63	0,66	0,69	0,72	0,73	0,73
5,20	0,63	0,62	0,62	0,65	0,68	0,71	0,72	0,73
5,30	0,62	0,61	0,61	0,64	0,67	0,70	0,72	0,73
5,40	0,62	0,61	0,60	0,63	0,66	0,69	0,71	0,72
5,50	0,61	0,60	0,59	0,62	0,65	0,69	0,70	0,72
5,60	0,61	0,60	0,59	0,61	0,64	0,68	0,70	0,71
5,70	0,60	0,59	0,58	0,60	0,63	0,67	0,69	0,71
5,80	0,60	0,59	0,58	0,59	0,62	0,66	0,69	0,71
5,90	0,59	0,58	0,57	0,58	0,61	0,65	0,69	0,71
6,00	0,59	0,58	0,57	0,57	0,60	0,64	0,69	0,71
6,10	0,58	0,58	0,56	0,57	0,59	0,64	0,68	0,71
6,20	0,58	0,57	0,56	0,56	0,58	0,63	0,68	0,71
6,30	0,58	0,57	0,56	0,55	0,58	0,62	0,67	0,72
6,40	0,58	0,57	0,55	0,55	0,57	0,62	0,68	0,72
6,50	0,57	0,56	0,55	0,54	0,56	0,61	0,68	0,72

Tabelle A.6. 2. Fortsetzung der Daten der dargestellten Temperaturprofile

t (ms)	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$	$T(t)/T_5$
6,60	0,57	0,56	0,55	0,54	0,56	0,60	0,68	0,72
6,70	0,57	0,56	0,54	0,53	0,55	0,59	0,67	0,72
6,80	0,56	0,55	0,54	0,53	0,54	0,59	0,67	0,71
6,90	0,56	0,55	0,54	0,52	0,54	0,58	0,67	0,71
7,00	0,56	0,55	0,54	0,52	0,53	0,58	0,66	0,71
7,10	0,56	0,54	0,53	0,51	0,53	0,57	0,66	0,71
7,20	0,55	0,54	0,53	0,51	0,52	0,56	0,65	0,71
7,30	0,55	0,54	0,52	0,51	0,52	0,55	0,65	0,72
7,40	0,55	0,53	0,52	0,51	0,51	0,55	0,64	0,71
7,50	0,55	0,54	0,52	0,50	0,51	0,55	0,63	0,71
7,60	0,55	0,55	0,52	0,50	0,50	0,55	0,63	0,71
7,70	0,54	0,54	0,52	0,50	0,50	0,54	0,62	0,70
7,80	0,54	0,53	0,51	0,50	0,50	0,54	0,62	0,70
7,90	0,54	0,53	0,51	0,49	0,50	0,53	0,61	0,70
8,00	0,54	0,52	0,52	0,49	0,50	0,53	0,61	0,69
8,10	0,54	0,52	0,52	0,49	0,50	0,52	0,60	0,68
8,20	0,54	0,52	0,52	0,49	0,50	0,51	0,60	0,68
8,30	0,54	0,52	0,51	0,49	0,50	0,51	0,59	0,68
8,40	0,54	0,52	0,51	0,49	0,50	0,51	0,59	0,68
8,50	0,54	0,52	0,51	0,50	0,50	0,50	0,58	0,67
8,60	0,54	0,52	0,51	0,50	0,50	0,50	0,58	0,67
8,70	0,54	0,52	0,51	0,50	0,51	0,50	0,57	0,67
8,80	0,54	0,52	0,52	0,50	0,50	0,49	0,56	0,66
8,90	0,56	0,51	0,53	0,49	0,50	0,49	0,56	0,66
9,00	0,56	0,51	0,54	0,49	0,50	0,49	0,55	0,66
9,10	0,55	0,51	0,53	0,49	0,50	0,49	0,55	0,65
9,20	0,54	0,52	0,53	0,49	0,50	0,49	0,54	0,65
9,30	0,54	0,51	0,53	0,49	0,50	0,48	0,54	0,64
9,40	0,55	0,51	0,53	0,49	0,50	0,48	0,53	0,64
9,50	0,56	0,51	0,53	0,49	0,50	0,49	0,53	0,64
9,60	0,55	0,52	0,52	0,49	0,50	0,49	0,52	0,63
9,70	0,55	0,52	0,52	0,49	0,50	0,49	0,52	0,63
9,80	0,54	0,52	0,52	0,49	0,50	0,49	0,52	0,62
9,90	0,54	0,52	0,52	0,49	0,50	0,49	0,51	0,61
10,00	0,55	0,52	0,52	0,49	0,50	0,49	0,51	0,61

A.5 Rohdaten der Experimente

Die experimentellen Ergebnisse zu DME, OME_1 und OME_2 sowie 1,1,1-Trifluorethan (TFE) und Distickstoffmonoxid (N_2O) wurden bereits in der Fachzeitschrift *Combustion and Flame* als Open-Access-Publikation veröffentlicht [196]. Für die entsprechenden Rohdaten wird auf den Anhang dieser Publikation verwiesen.

Die experimentellen Daten zu OME_4 wurden bislang nicht veröffentlicht. Tabelle A.7 zeigt daher einen Überblick über die Zusammensetzung der verschiedenen Gasmischungen, die in den durchgeführten OME_4-Experimenten verwendet wurden. Die Messergebnisse der Produktgase unter pyrolytischen sowie unter oxidativen Bedingungen (kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5)) sind in Tabelle A.8 bis A.11 aufgeführt. Für vergleichbare Druck- und Temperaturprofile wird auf Anhang A.4 verwiesen.

Tabelle A.7. Überblick der Mischungen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit OME_4 – Konzentrationen in ppm

MN	OME_4	OME_3	OME_2	OME_1	Formaldehyd	Methanol	Methylformiat	Xe	Ar	O_2
Pyrolyse										
45	479,2	8,1	4,0	10,0	29,0	6,2	0,7	4997,3	994465,3	–
46	479,2	8,1	4,0	10,0	29,0	6,2	0,7	4997,3	994465,3	–
47	479,2	8,1	4,0	10,0	29,0	6,2	0,7	4997,3	994465,3	–
Kraftstoffreiche (φ = 2,0) Bedingungen										
53	479,2	8,1	4,0	10,0	29,0	6,2	0,7	4988,5	992711,9	1762,2
54	479,2	8,1	4,0	10,0	29,0	6,2	0,7	4988,2	992650,3	1824,1
55	469,4	8,1	4,0	10,0	29,0	6,2	0,7	4988,1	992624,0	1860,4
56	479,4	8,1	4,0	10,0	29,0	6,2	0,7	4988,1	992638,4	1835,9
Stöchiometrische (φ = 1,0) Bedingungen										
48	479,2	8,1	4,0	10,0	29,0	6,2	0,7	4979,9	990991,7	3491,1
49	479,2	8,1	4,0	10,0	29,0	6,2	0,7	4979,9	991001,9	3480,8
50	479,2	8,1	4,0	10,0	29,0	6,2	0,7	4979,9	990993,3	3489,5
Kraftstoffarme (φ = 0,5) Bedingungen										
51	479,2	8,1	4,0	10,0	29,0	6,2	0,7	4962,4	987526,0	6974,2
52	479,2	8,1	4,0	10,0	29,0	6,2	0,7	4962,3	987499,2	7001,2

MN = Mischungsnummer

Tabelle A.8. Experimentelle Gaskonzentrationen von OME_4 und dessen Reaktionsprodukte unter pyrolytischen Bedingungen

Versuchsangaben				Spezieskonzentrationen (normiert auf die Anfangskonzentration von OME_4)												
SN	MN	T_5 (K)	p_5 (bar)	Methan	Ethan	Ethen	Ethin	CO_2	H_2	CO	Formaldehyd	Methanol	Methylformiat	OME_1	OME_2	OME_3	OME_4
962	47	885	16,4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,05	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	–
961	47	906	16,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,05	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	–
954	46	930	16,5	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,12	0,03	0,00	0,02	0,01	0,01	1,00
953	46	948	16,4	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,16	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,98
955	46	962	16,3	0,04	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,04	0,19	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01	0,82
963	47	962	16,4	0,04	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,04	0,28	0,06	0,01	0,04	0,01	0,01	0,90
952	46	974	16,3	0,06	0,04	0,00	0,00	0,02	0,05	0,06	0,30	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01	0,81
964	47	978	16,6	0,07	0,05	0,00	0,00	0,01	0,00	0,07	0,29	0,06	0,02	0,02	0,01	0,01	0,83
951	46	999	16,2	0,15	0,11	0,00	0,00	0,02	0,19	0,19	0,61	0,11	0,05	0,02	0,01	0,01	0,75
956	46	1016	16,2	0,26	0,17	0,01	0,00	0,03	0,35	0,44	0,78	0,12	0,08	0,02	0,01	0,01	0,55
946	45	1034	16,3	0,47	0,28	0,00	0,00	0,05	0,95	0,96	1,05	0,22	0,12	0,01	0,00	0,01	0,42
957	46	1048	16,2	0,56	0,30	0,03	0,00	0,06	0,99	1,33	0,87	0,18	0,11	0,01	0,00	0,01	0,19
945	45	1064	16,1	0,74	0,35	0,03	0,00	0,05	1,54	1,90	0,82	0,24	0,13	0,01	0,00	0,01	0,11
958	46	1098	15,6	0,78	0,27	0,12	0,00	0,07	2,27	2,81	0,43	0,23	0,09	0,00	0,00	0,00	0,02
942	45	1108	16,2	0,90	0,30	0,14	0,00	0,08	2,52	2,93	0,52	0,30	0,12	0,00	0,00	0,00	0,03
947	45	1125	16,1	0,92	0,29	0,17	0,00	0,11	2,79	3,14	0,43	0,31	0,10	0,00	0,00	0,00	0,02
965	47	1130	16,0	0,81	0,25	0,10	0,00	–	2,42	3,12	0,36	0,27	0,08	0,00	0,00	0,00	0,01
943	45	1157	16,3	0,86	0,26	0,14	0,01	0,11	2,88	3,28	0,38	0,34	0,08	0,00	0,00	0,00	0,01
944	45	1179	15,7	0,86	0,21	0,17	0,00	0,12	3,23	3,63	0,27	0,35	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01
966	47	1217	16,2	0,81	0,18	0,23	0,00	–	2,84	3,56	0,19	0,27	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
948	45	1234	16,2	0,93	0,18	0,25	0,01	0,11	3,29	3,90	0,19	0,31	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
949	45	1252	16,0	0,94	0,13	0,24	0,00	0,08	4,07	4,07	0,14	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
967	47	1283	16,3	0,86	0,09	0,29	0,02	0,11	3,17	3,99	0,09	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
950	45	1309	16,3	0,99	0,08	0,28	0,00	0,05	4,06	4,31	0,06	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
959	46	1339	16,3	0,95	0,05	0,23	0,00	0,08	3,46	4,16	0,05	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
960	46	1345	15,6	0,95	0,04	0,21	0,00	0,12	3,52	4,21	0,04	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
970	47	1350	16,1	0,98	0,04	0,26	0,04	–	3,43	4,15	0,04	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
969	47	1383	16,4	1,05	0,01	0,23	0,06	0,05	3,57	4,29	0,03	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
968	47	1407	16,4	1,10	0,01	0,22	0,06	0,05	3,60	4,25	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

SN = Schussnummer, MN = Mischungsnummer

Tabelle A.9. Experimentelle Gaskonzentrationen von OME_4 und dessen Reaktionsprodukte unter kraftstoffreichen (φ = 2,0) Bedingungen

Versuchsangaben				Spezieskonzentrationen (normiert auf die Anfangskonzentration von OME_4)													
SN	MN	T_5 (K)	p_5 (bar)	Methan	Ethan	Ethen	Ethin	CO_2	H_2	CO	Formaldehyd	Methanol	Methylformiat	OME_1	OME_2	OME_3	OME_4
1032	54	929,2	16,5	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,17	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	–
1031	54	934,6	16,3	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,20	0,04	0,01	0,03	0,01	0,02	–
1030	53	944,9	16,2	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,23	0,04	0,01	0,04	0,02	0,02	0,95
1029	53	963,0	16,4	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,34	0,06	0,02	0,05	0,02	0,02	0,95
1028	53	973,5	16,3	0,07	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,44	0,07	0,03	0,04	0,02	0,02	0,86
1027	53	985,4	16,2	0,13	0,07	0,00	0,00	0,02	0,11	0,16	0,56	0,08	0,04	0,04	0,01	0,02	0,74
1026	53	1001,3	16,3	0,22	0,11	0,00	0,00	0,06	0,27	0,35	1,01	0,12	0,09	0,02	0,01	0,02	0,90
1025	53	1012,9	16,1	0,35	0,16	0,00	0,00	0,18	0,48	0,71	1,21	0,14	0,12	0,02	0,01	0,01	0,56
1024	53	1030,7	16,2	0,57	0,21	0,00	0,00	0,09	0,89	1,46	1,35	0,19	0,18	0,01	0,01	0,01	0,29
1033	54	1049,8	16,2	0,67	0,21	0,00	0,00	0,28	1,43	2,94	0,96	0,19	0,20	0,01	0,00	0,00	0,10
1034	54	1065,7	16,2	0,70	0,19	0,00	0,00	0,34	2,09	3,54	0,61	0,19	0,17	0,00	0,00	0,00	0,05
1035	54	1088,4	16,3	0,72	0,18	0,11	0,00	0,30	2,24	3,75	0,43	0,23	0,17	0,00	0,00	0,00	0,04
1036	54	1107,2	16,2	0,72	0,13	0,10	0,00	0,27	2,45	4,02	0,30	0,21	0,13	0,00	0,00	0,00	0,03
1037	54	1126,1	16,1	0,72	0,09	0,08	0,00	0,27	2,74	4,34	0,20	0,19	0,09	0,00	0,00	0,00	0,02
1038	54	1141,6	15,9	0,71	0,13	0,14	0,00	0,31	2,83	4,37	0,16	0,20	0,08	0,00	0,00	0,00	0,02
1039	54	1177,6	16,2	0,70	0,06	0,13	0,00	0,52	2,66	4,59	0,10	0,11	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01
1040	54	1189,5	15,8	0,70	0,02	0,06	0,00	0,28	2,83	4,86	0,08	0,07	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
1041	54	1225,2	16,0	0,58	0,00	0,00	0,00	0,48	2,44	4,99	0,06	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
1042	54	1267,2	16,3	0,40	0,00	0,00	0,00	0,72	2,42	5,23	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1043	54	1297,7	16,2	0,29	0,00	0,00	0,00	1,02	2,08	5,19	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1047	55	1309,6	16,1	0,05	0,00	0,00	0,00	1,78	1,28	3,97	–	–	–	–	–	–	–
1048	56	1315,0	16,3	–	–	–	–	–	1,17	3,44	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1049	56	1326,7	16,1	0,03	0,00	0,00	0,00	2,52	1,25	3,33	0,04	0,00	0,00	0,00	–	–	0,00
1044	55	1342,9	16,4	0,03	0,00	0,00	0,00	2,28	1,28	3,52	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1046	55	1354,7	16,3	0,03	0,00	0,00	0,00	2,19	1,17	3,55	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1045	55	1359,3	16,0	0,03	0,00	0,00	0,00	2,10	1,32	3,44	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1050	56	1377,6	16,3	0,02	0,00	0,00	0,00	2,54	1,32	3,20	–	–	–	–	–	–	–

SN = Schussnummer, MN = Mischungsnummer

Tabelle A.10. Experimentelle Gaskonzentrationen von OME_4 und dessen Reaktionsprodukte unter stöchiometrischen (φ = 1,0) Bedingungen

Versuchsangaben				Spezieskonzentrationen (normiert auf die Anfangskonzentration von OME_4)												
SN	MN	T_5 (K)	p_5 (bar)	Methan	Ethan	Ethen	Ethin	CO_2	H_2	CO	Formaldehyd	Methanol	Methylformiat	OME_1	OME_2	OME_3	OME_4
979	49	924	16,4	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,13	0,03	0,00	0,02	0,01	0,02	–
985	49	929	16,5	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,17	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	–
975	48	933	16,4	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,15	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	1,00
980	49	947	16,3	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,26	0,05	0,01	0,03	0,02	0,02	0,91
984	49	948	16,4	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,23	0,04	0,01	0,03	0,01	0,02	0,92
981	49	958	16,3	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,29	0,04	0,02	0,02	0,01	0,02	–
974	48	973	16,3	0,07	0,03	0,00	0,00	–	0,00	0,08	0,43	0,06	0,03	0,02	0,01	0,02	0,97
983	49	973	16,3	0,08	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,48	0,07	0,03	0,04	0,01	0,02	0,96
982	49	982	16,1	0,12	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,64	0,08	0,05	0,03	0,01	0,02	0,68
992	50	999	16,0	0,23	0,09	0,00	0,00	0,07	0,14	0,37	1,03	0,12	0,09	0,02	0,01	0,01	0,64
973	48	1000	16,2	0,21	0,10	0,00	0,00	0,07	0,27	0,34	0,68	0,07	0,06	0,01	0,01	0,01	0,44
993	50	1006	16,2	0,29	0,12	0,00	0,00	0,10	0,26	0,55	1,13	0,13	0,10	0,02	0,01	0,01	0,47
991	50	1010	16,2	0,36	0,14	0,00	0,00	0,12	0,33	0,75	1,22	0,14	0,12	0,01	0,01	0,01	0,42
986	49	1011	16,1	0,36	0,15	0,00	0,00	0,10	0,29	0,77	1,29	0,13	0,12	0,02	0,01	0,01	0,38
972	48	1030	16,2	0,54	0,16	0,00	0,00	0,26	0,81	1,74	1,41	0,17	0,19	0,01	0,00	0,01	0,17
987	49	1037	15,9	0,61	0,15	0,02	0,00	0,24	0,94	2,38	0,88	0,15	0,14	0,01	0,00	0,00	0,07
988	49	1057	16,2	0,69	0,14	0,04	0,01	0,35	1,29	3,13	0,56	0,16	0,14	0,01	0,00	0,00	0,03
971	48	1070	16,3	0,67	0,11	0,10	0,00	0,47	1,80	3,34	0,36	0,12	0,12	0,00	0,00	0,00	0,02
977	48	1107	16,2	0,59	0,06	0,08	0,00	0,61	1,62	3,62	0,15	0,10	0,07	0,00	0,00	0,00	0,02
978	48	1149	16,2	0,49	0,02	0,03	0,00	0,67	1,72	4,11	0,08	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
989	49	1170	16,1	0,34	0,01	0,00	0,00	1,11	1,11	4,36	0,06	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
976	48	1197	16,1	0,04	0,00	0,00	0,00	3,78	0,23	2,20	0,05	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
990	49	1242	15,8	0,02	0,00	0,00	0,00	5,14	0,00	0,89	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
996	50	1301	16,3	0,02	0,00	0,00	0,00	6,26	0,05	0,49	–	–	–	–	–	–	–
994	50	1342	16,4	0,02	0,00	0,00	0,00	6,14	0,00	0,39	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
995	50	1363	16,4	0,01	0,00	0,00	0,00	5,94	0,00	0,35	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
997	50	1373	16,3	0,01	0,00	0,00	0,00	6,04	0,00	0,35	–	–	–	–	–	–	–

SN = Schussnummer, MN = Mischungsnummer

Tabelle A.11. Experimentelle Gaskonzentrationen von OME_4 und dessen Reaktionsprodukte unter kraftstoffarmen (φ = 0,5) Bedingungen

Versuchsangaben				Spezieskonzentrationen (normiert auf die Anfangskonzentration von OME_4)												
SN	MN	T_5 (K)	p_5 (bar)	Methan	Ethan	Ethen	Ethin	CO_2	H_2	CO	Formaldehyd	Methanol	Methylformiat	OME_1	OME_2	OME_3	OME_4
1013	52	928	16,5	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,15	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	1,05
1012	52	939	16,5	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,16	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,92
1011	52	949	16,4	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,21	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,96
1010	52	957	16,3	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,25	0,05	0,02	0,03	0,01	0,02	0,95
1002	51	967	16,2	0,07	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,38	0,05	0,03	0,02	0,01	0,02	0,86
1014	52	975	16,2	0,07	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,41	0,06	0,03	0,03	0,01	0,02	0,67
1001	51	985	16,3	0,12	0,06	0,00	0,00	0,04	0,00	0,15	0,84	0,14	0,06	0,05	0,02	0,02	0,49
1000	51	997	16,2	0,23	0,10	0,00	0,00	0,08	0,18	0,40	1,12	0,11	0,10	0,02	0,01	0,01	0,55
999	51	1007	16,0	0,34	0,12	0,00	0,00	0,10	0,20	0,72	1,33	0,12	0,13	0,01	0,01	0,01	0,41
1015	52	1020	16,2	0,44	0,12	0,00	0,00	0,26	0,54	1,28	1,47	0,16	0,17	0,01	0,01	0,01	0,24
998	51	1026	16,1	0,56	0,14	0,00	0,00	0,24	0,57	1,91	1,27	0,16	0,18	0,01	0,00	0,01	0,16
1016	52	1036	16,1	0,57	0,12	0,00	0,00	0,42	0,70	2,44	1,01	0,15	0,17	0,01	0,00	0,00	0,07
1003	51	1044	16,1	0,61	0,10	0,02	0,00	0,49	1,00	2,99	0,65	0,13	0,15	0,01	0,00	0,00	0,04
1017	52	1055	16,2	0,58	0,08	0,04	0,00	0,54	0,99	3,36	0,41	0,12	0,13	0,00	0,00	0,00	0,03
1004	51	1069	16,3	0,57	0,06	0,01	0,00	0,44	1,04	3,53	0,22	0,08	0,09	0,00	0,00	0,00	0,02
1005	51	1085	16,2	0,54	0,05	0,01	0,00	0,54	1,11	3,84	0,14	0,08	0,07	0,00	0,00	0,00	0,01
1006	51	1105	16,2	0,50	0,03	0,01	0,00	0,70	1,08	3,93	0,10	0,07	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01
1007	51	1124	16,1	0,42	0,02	0,00	0,00	0,96	1,07	4,12	0,07	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
1008	51	1149	16,2	0,27	0,01	0,00	0,00	1,28	0,58	4,16	0,05	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
1018	52	1167	16,0	0,04	0,00	0,00	0,00	2,31	0,21	3,40	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
1019	52	1178	15,6	0,09	0,00	0,00	0,00	1,78	0,21	3,68	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
1020	52	1233	16,3	0,02	0,00	0,00	0,00	4,76	0,00	1,28	–	–	–	–	–	–	–
1021	52	1265	16,3	0,02	0,00	0,00	0,00	5,42	0,00	0,63	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1022	52	1296	16,2	0,01	0,00	0,00	0,00	5,64	0,00	0,42	–	–	–	–	–	–	–
1009	51	1335	16,3	0,01	0,00	0,00	0,00	5,79	0,00	0,28	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1023	52	1376	16,4	0,01	0,00	0,00	0,00	5,38	0,00	0,22	–	–	–	–	–	–	–

SN = Schussnummer, MN = Mischungsnummer

A.6 Summe der Elemente

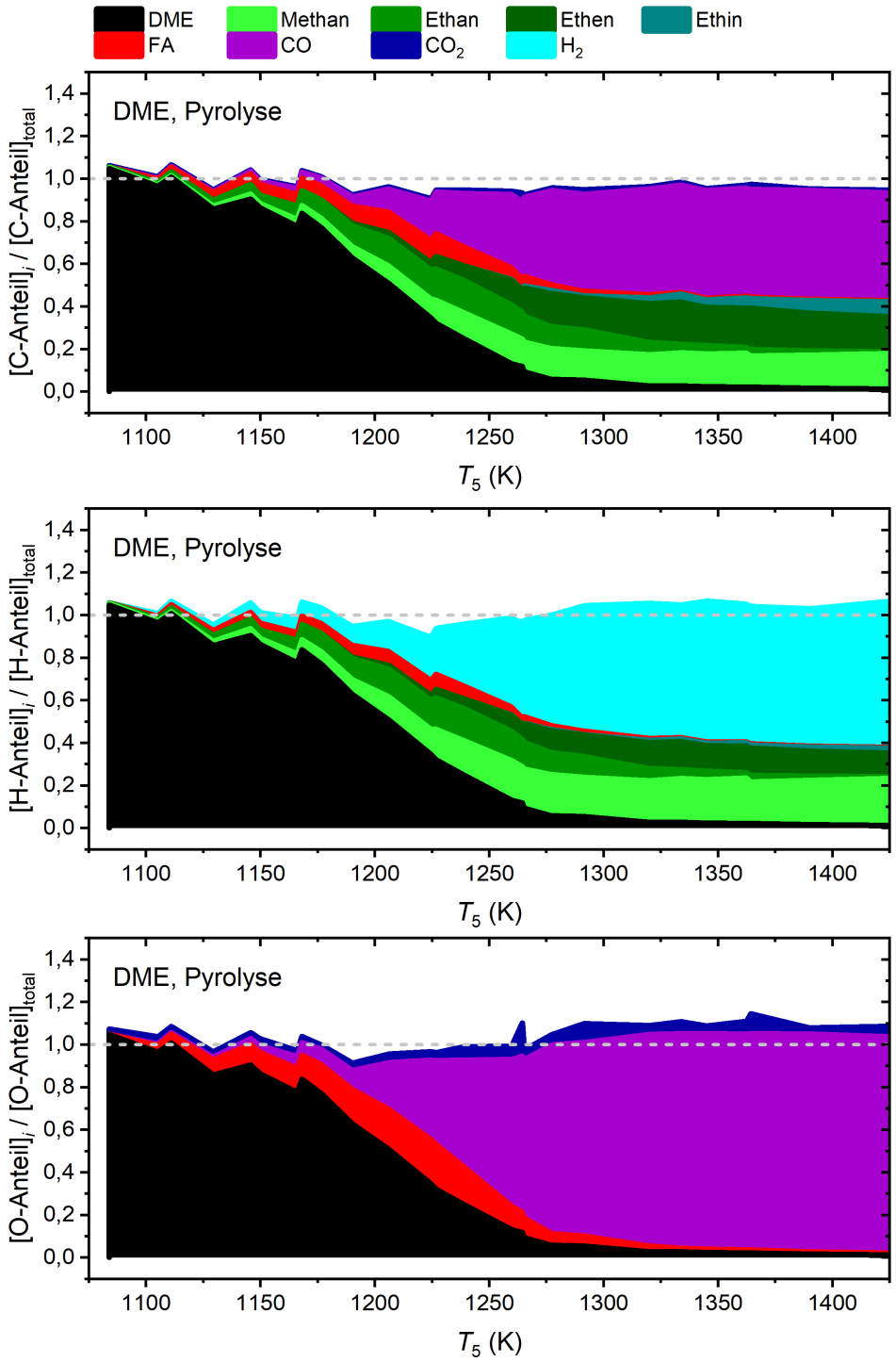


Abbildung A.27. C-, H- und O-Anteile der gemessenen Spezies aus dem pyrolytischen Zerfall von DME, normiert auf die C-, H- und O-Anteile von DME

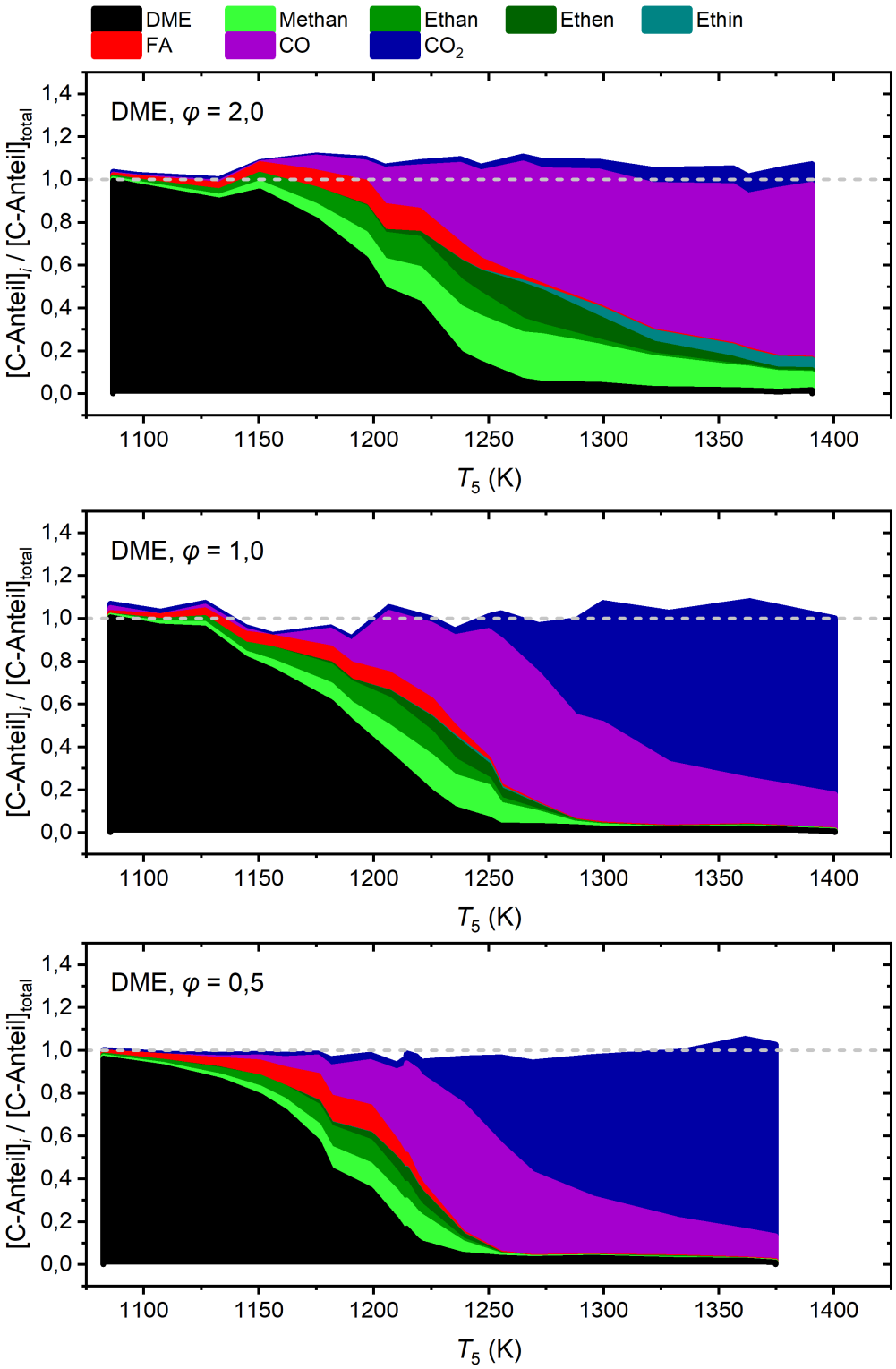


Abbildung A.28. C-Anteile der gemessenen Spezies aus dem Zerfall von DME unter oxidativen Mischungsbedingungen (kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5)), normiert auf den C-Anteil von DME

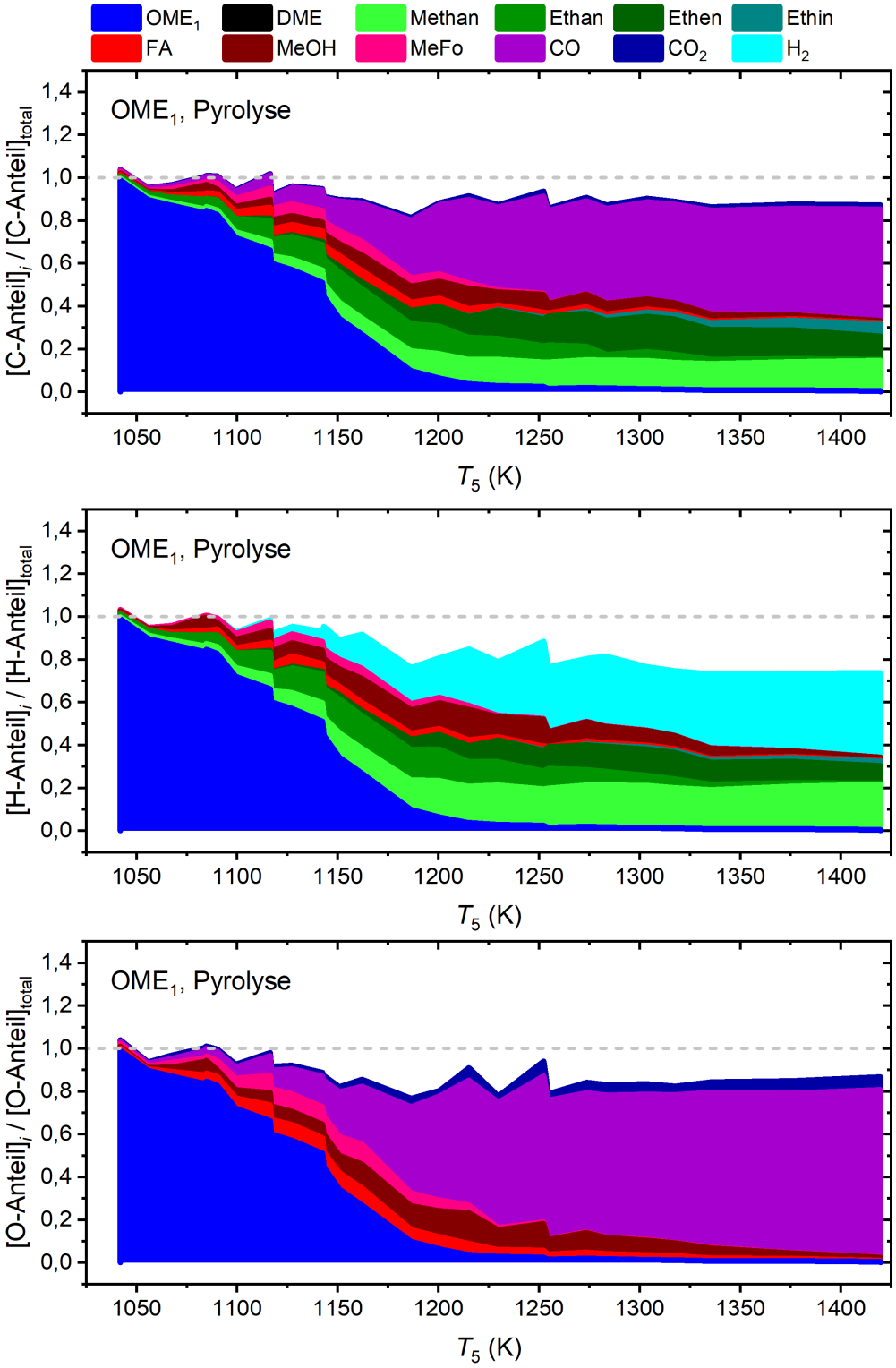


Abbildung A.29. C-, H- und O-Anteile der gemessenen Spezies aus dem pyrolytischen Zerfall von OME_1, normiert auf die C-, H- und O-Anteile von OME_1

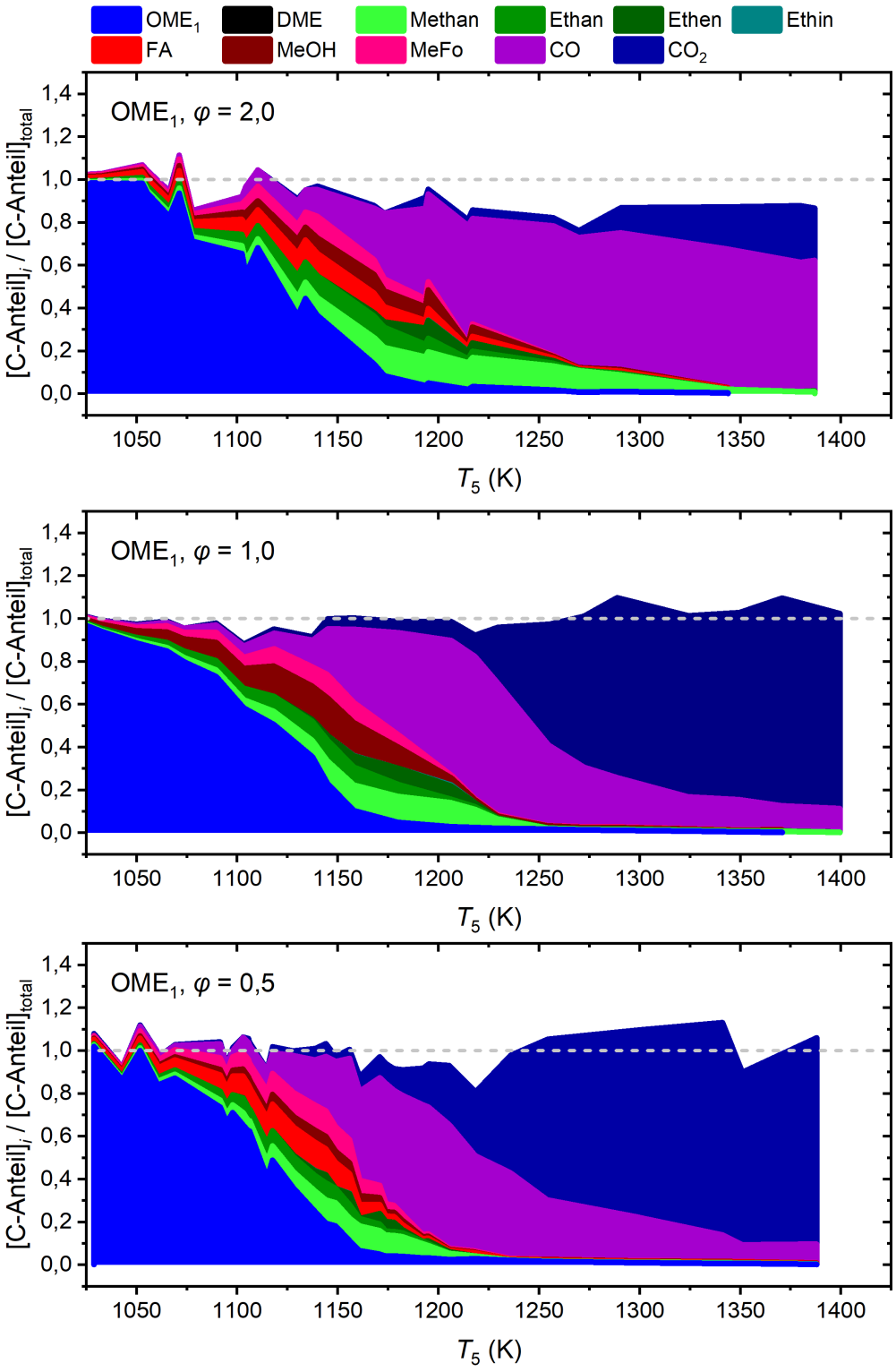


Abbildung A.30. C-Anteile der gemessenen Spezies aus dem Zerfall von OME_1 unter oxidativen Mischungsbedingungen (kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5)), normiert auf den C-Anteil von OME_1

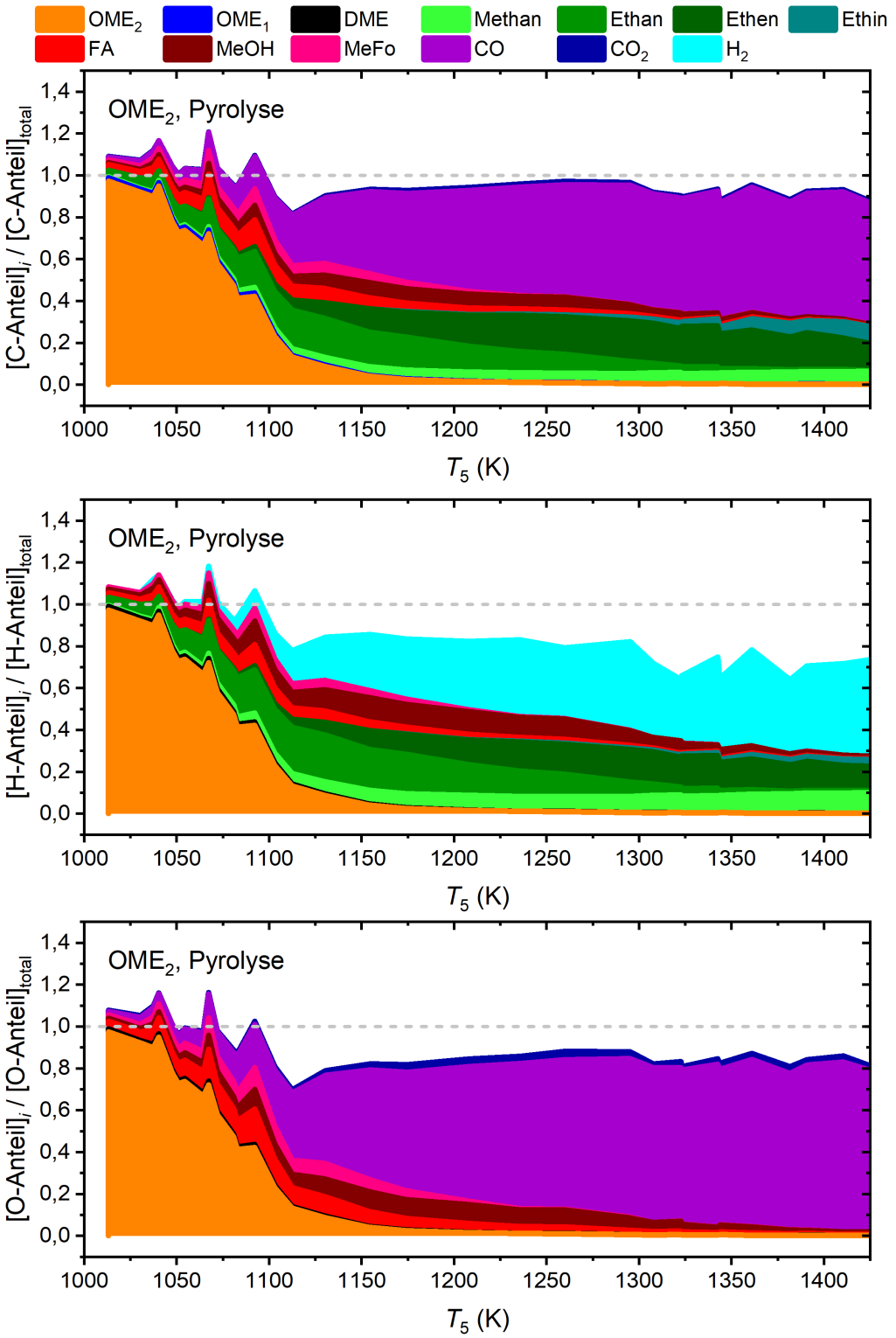


Abbildung A.31. C-, H- und O-Anteile der gemessenen Spezies aus dem pyrolytischen Zerfall von OME_2, normiert auf die C-, H- und O-Anteile von OME_2, ergänzt durch die C-Anteile der bereits vor der Messung vorhandenen Zersetzungsprodukte

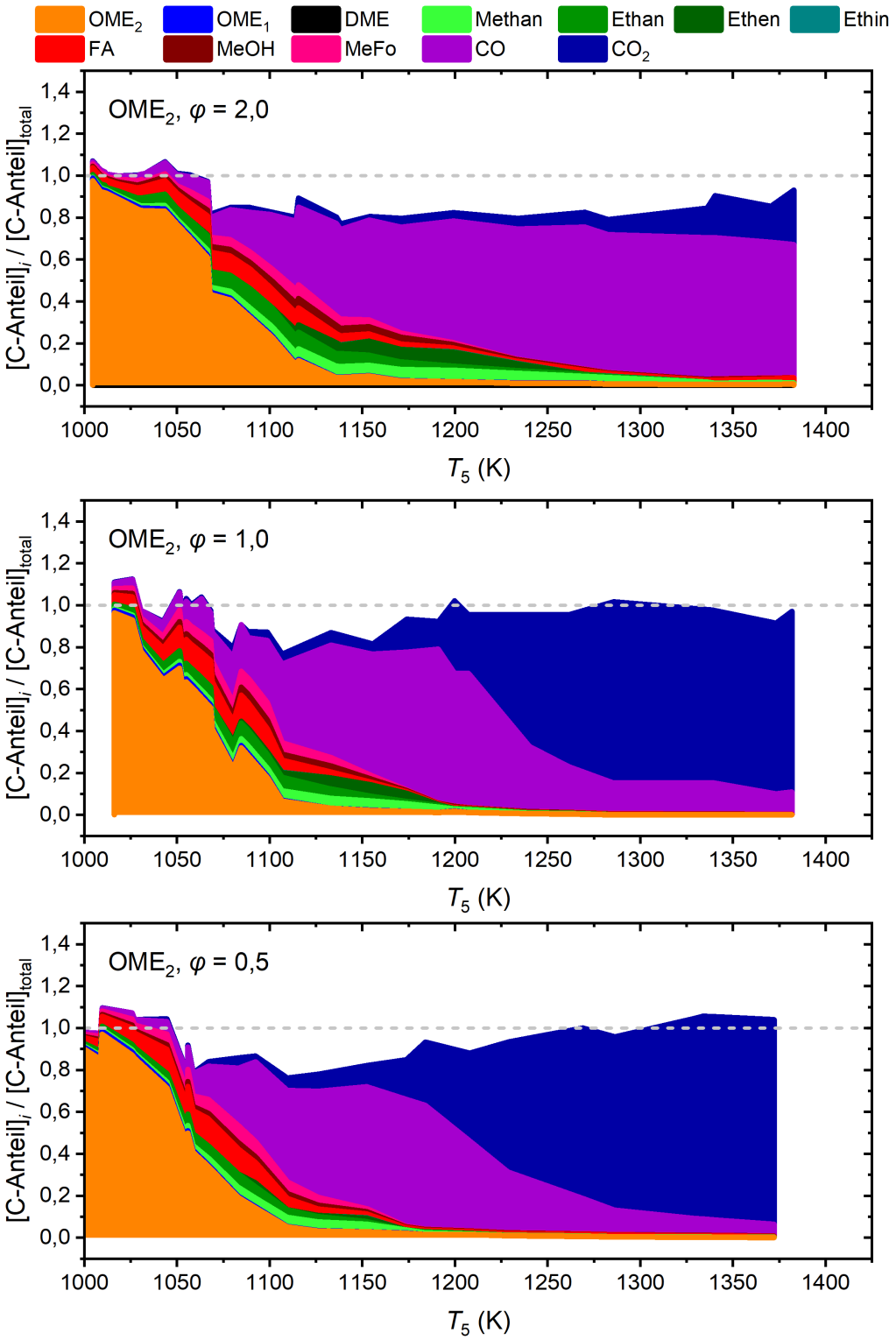


Abbildung A.32. C-Anteile der gemessenen Spezies aus dem Zerfall von OME_2 unter oxidativen Mischungsbedingungen (kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5)), normiert auf die C-Anteile von OME_2, ergänzt durch die C-Anteile der bereits vor der Messung vorhandenen Zersetzungsprodukte

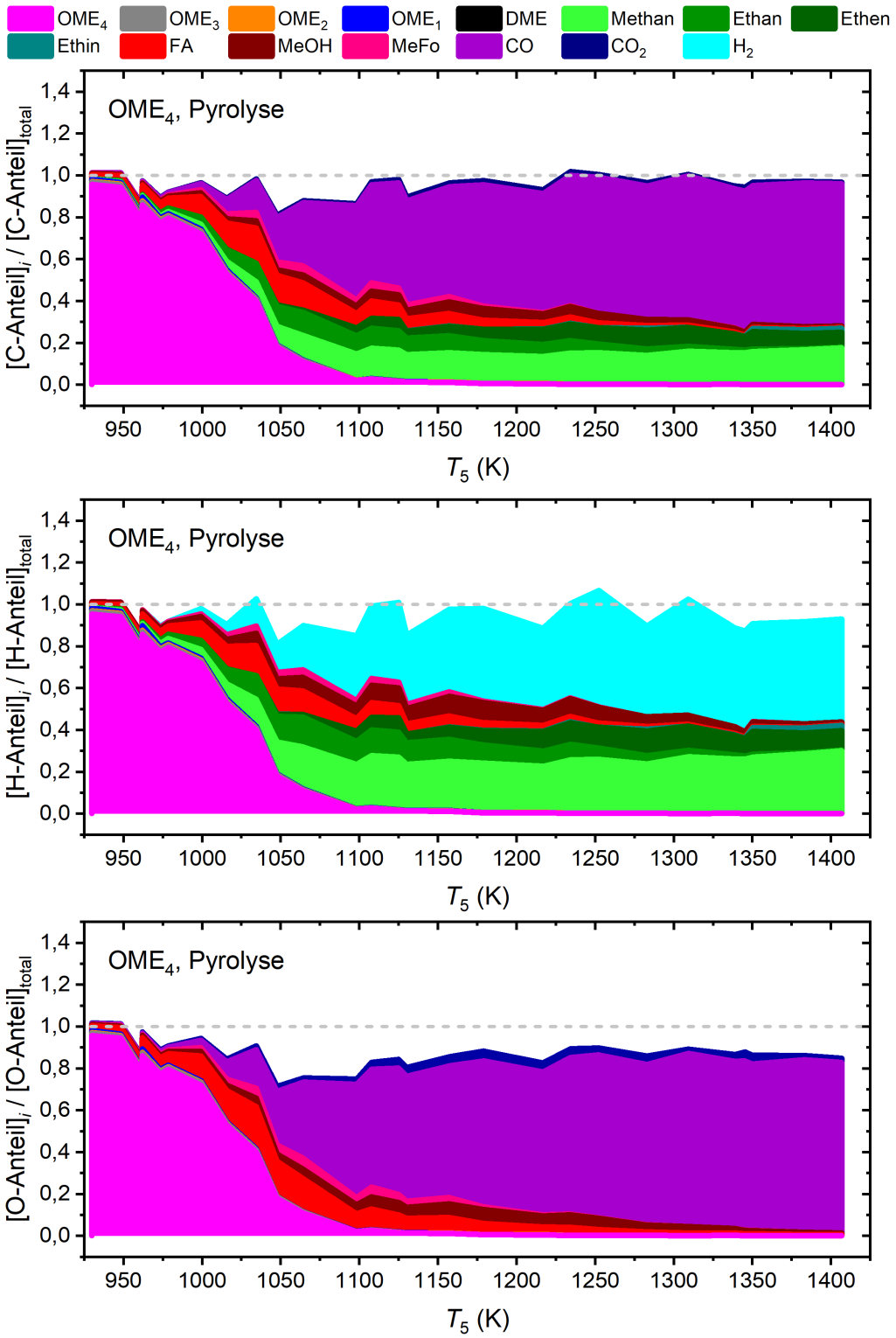


Abbildung A.33. C-, H- und O-Anteile der gemessenen Spezies aus dem pyrolytischen Zerfall von OME_4, normiert auf die C-, H- und O-Anteile von OME_4, ergänzt durch die C-Anteile der bereits vor der Messung vorhandenen Zersetzungsprodukte

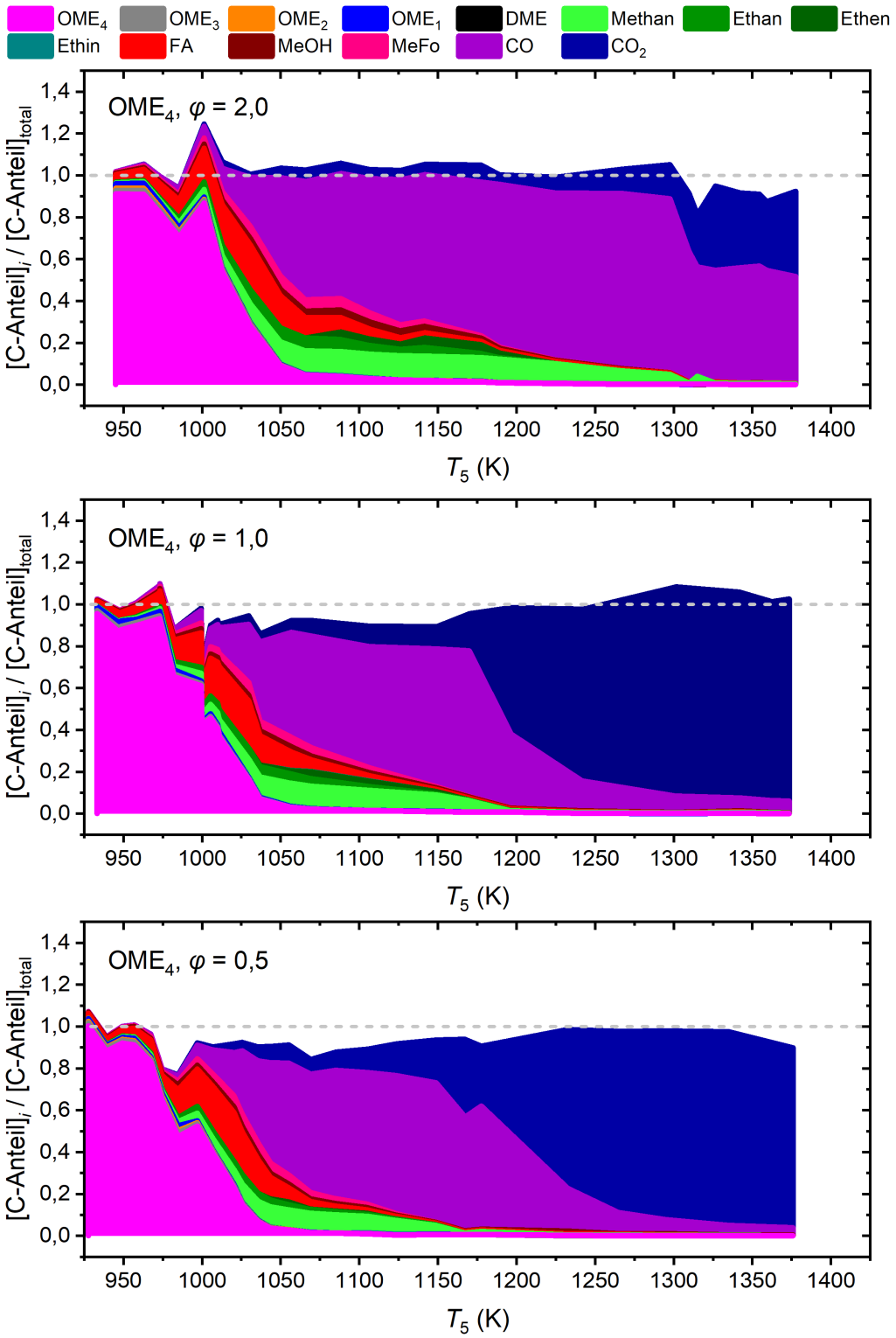


Abbildung A.34. C-Anteile der gemessenen Spezies aus dem Zerfall von OME_4 unter oxidativen Mischungsbedingungen (kraftstoffreich (φ = 2,0), stöchiometrisch (φ = 1,0) und kraftstoffarm (φ = 0,5)), normiert auf die C-Anteile von OME_4, ergänzt durch die C-Anteile der bereits vor der Messung vorhandenen Zersetzungsprodukte

A.7 Ergänzende Chromatogramme

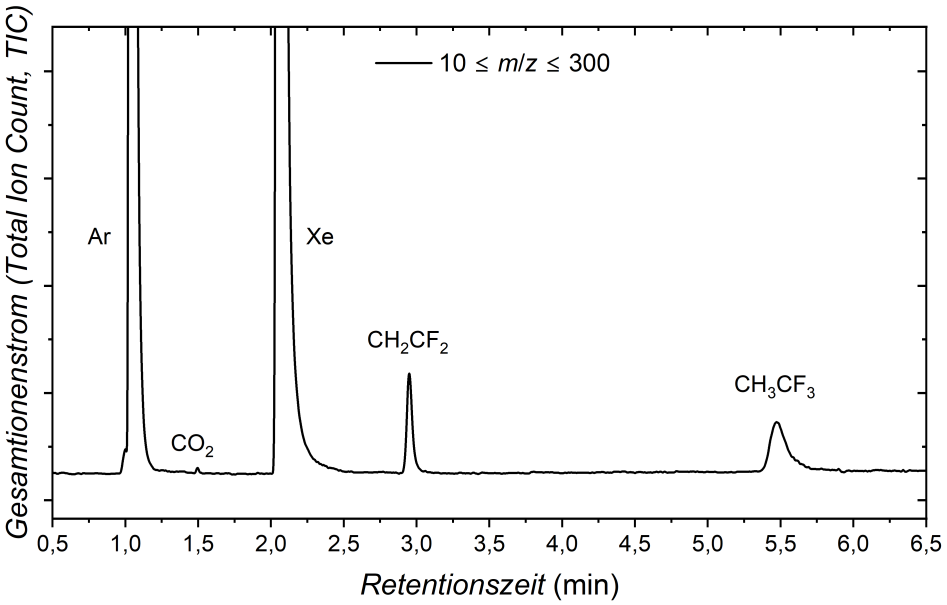


Abbildung A.35. Chromatogramm nach der unvollständigen Pyrolyse von TFE (Schussnummer: 607). Verwendete Trennsäule: Rt®-Q-BOND PLOT, 30 m, 0,25 mmID, 8 µm von Restek

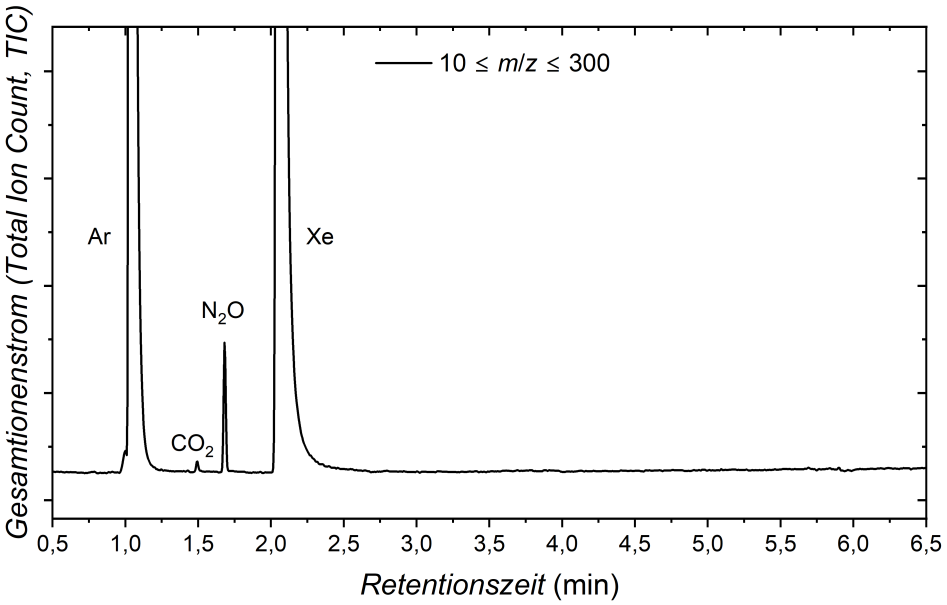


Abbildung A.36. Chromatogramm nach der unvollständigen Pyrolyse von N_2O (Schussnummer: 578). Verwendete Trennsäule: Rt®-Q-BOND PLOT, 30 m, 0,25 mmID, 8 µm von Restek

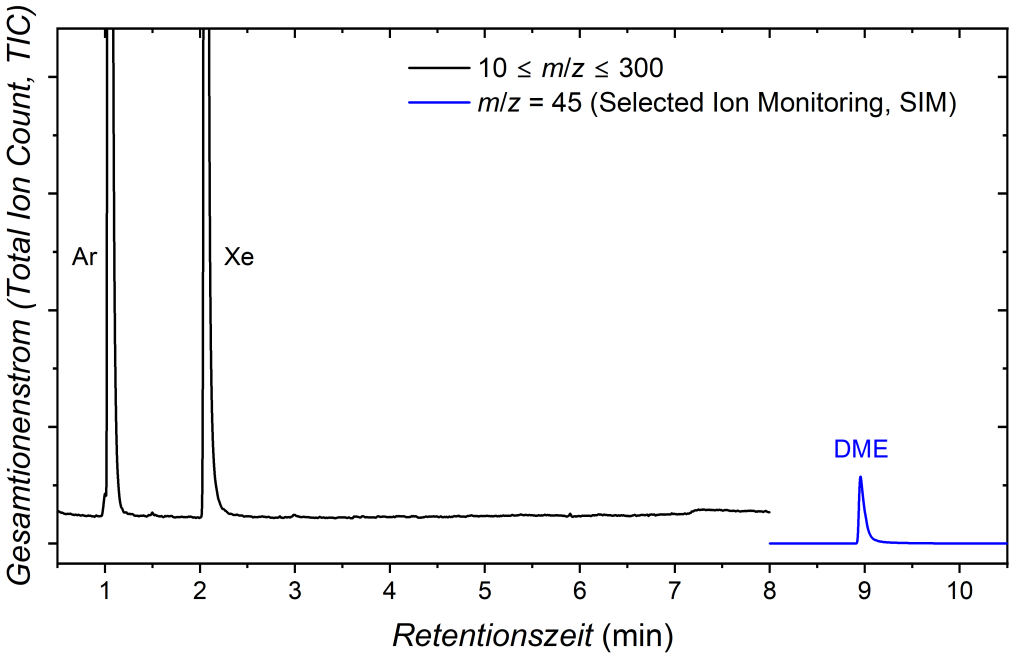


Abbildung A.37. Chromatogramm nach der unvollständigen Pyrolyse von DME (Schussnummer: 643). Verwendete Trennsäule: Rt®-Q-BOND PLOT, 30 m, 0,25 mmID, 8 µm von Restek

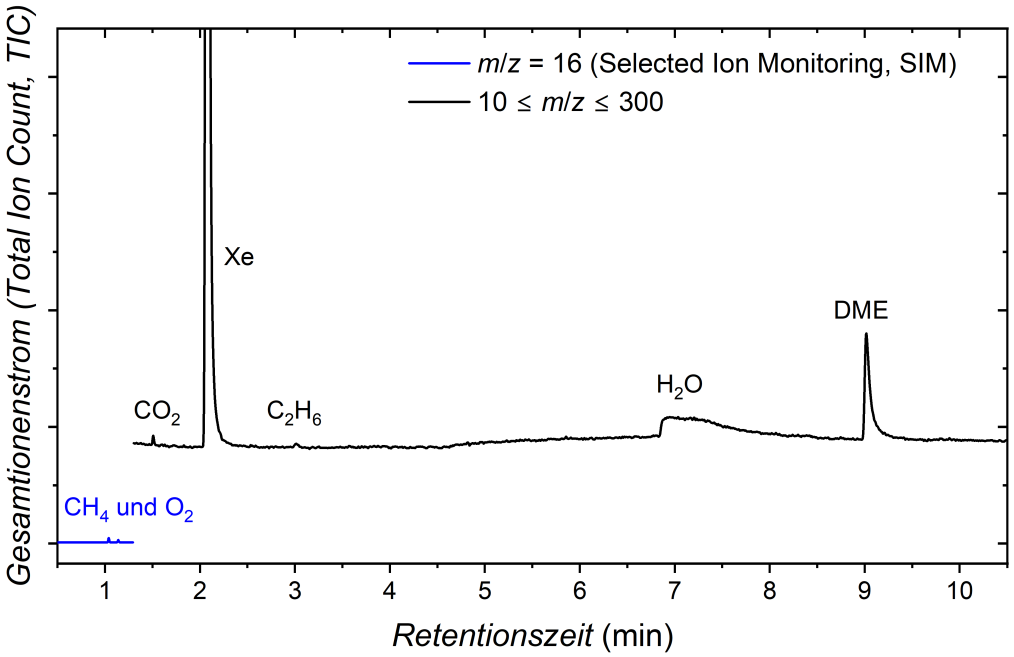


Abbildung A.38. Chromatogramm des unvollständigen Zerfalls von DME unter oxidativen Bedingungen (Schussnummer: 715). Verwendete Trennsäule: Rt®-Q-BOND PLOT, 30 m, 0,25 mmID, 8 µm von Restek

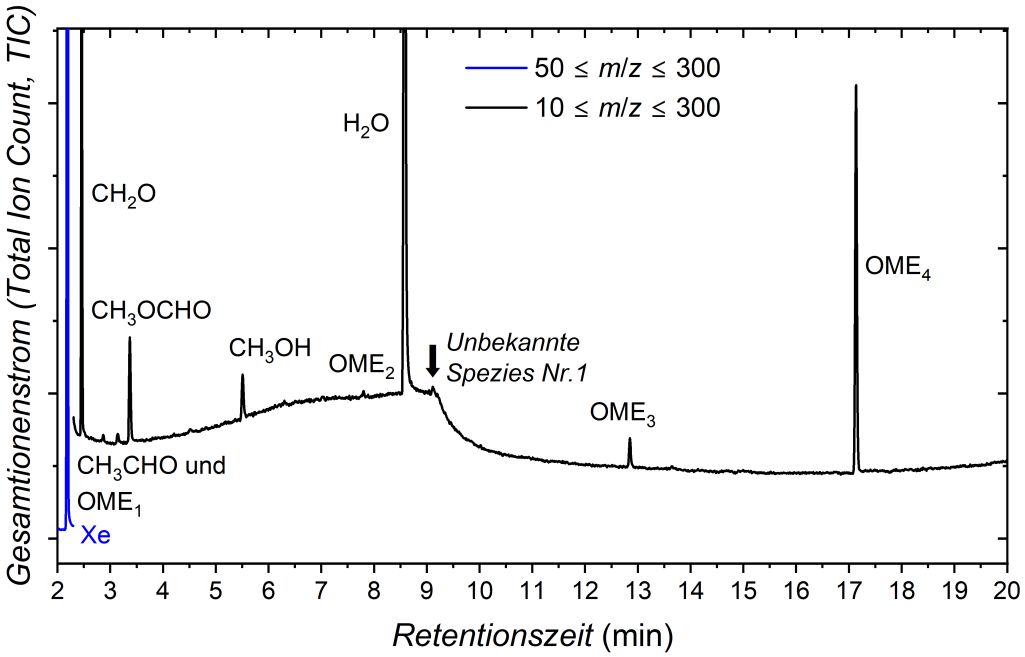


Abbildung A.39. Chromatogramm nach der unvollständigen Pyrolyse von OME_4 (Schussnummer: 957). Verwendete Trennsäule: Zebron™ ZB-WAXplus™, 60 m, 0,32 mmID, 0,5 µm von Phenomenex

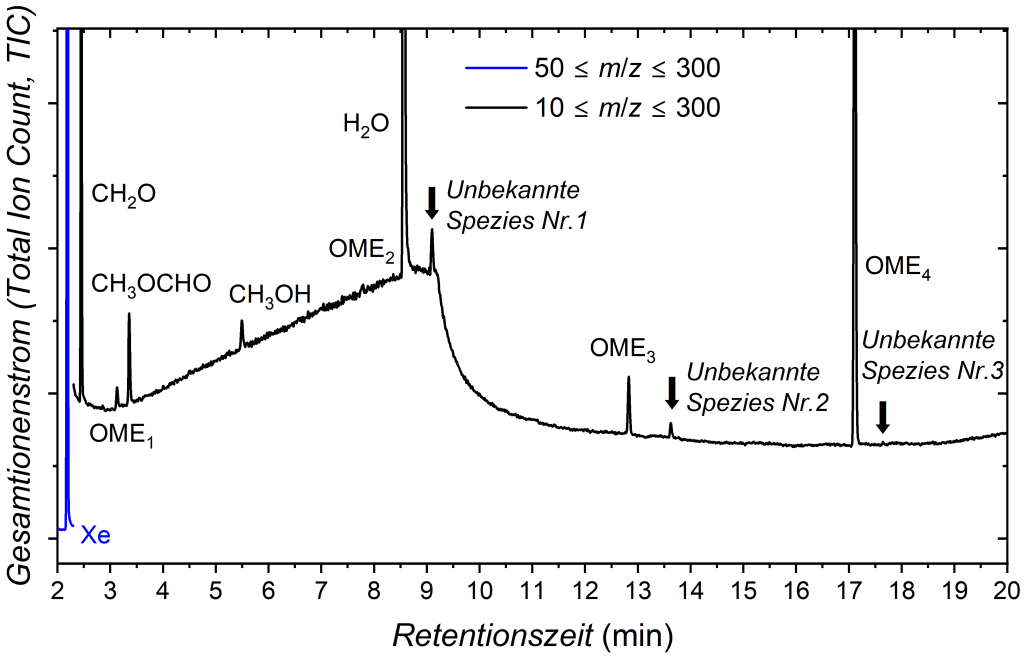


Abbildung A.40. Chromatogramm des unvollständigen Zerfalls von OME_4 unter oxidativen Bedingungen (Schussnummer: 993). Verwendete Trennsäule: Zebron™ ZB-WAXplus™, 60 m, 0,32 mmID, 0,5 µm von Phenomenex

A.8 Verwendete Chemikalien

Tabelle A.12. Auflistung aller verwendeten Chemikalien mit Reinheits- und Herstelleranga-ben

Substanz/Mischung	Reinheit	Hersteller
1,1,1-Trifluorethan	99,5%	Westfalen AG
1,1-Difluorethen	99,0%	Sigma Aldrich
Gasgemisch aus Alkanen[a)] *in Stickstoff*		Linde
Ethan (519 ppm)	99,95%	
Methan (529 ppm)	99,9995%	
Gasgemisch aus Alkenen[b)] *in Stickstoff*		Linde
Ethen (505 ppm)	99,95%	
Gasgemisch aus Alkinen[c)] *in Stickstoff*		Linde
Ethin (492 ppm)	99,6%	
Argon	99,9999%	Linde
Dimethylether	99,9%	Linde
Distickstoffmonoxid	99,999%	Linde
Helium (Treibergas Stoßrohr)	99,996%	Linde
Helium (Trägergas GC)	99,9999%	Linde
Kohlendioxid	99,9993%	Linde
Kohlenmonoxid	99,997%	Linde
Methanol	99,8%	Merck
Methylformiat	99%	Sigma Aldrich

[a)] Ethan (519 ppm), Hexan (510 ppm), Isobutan (508 ppm), Methan (529 ppm), Pentan (535 ppm) und Propan (516 ppm)

[b)] 1-Buten (511 ppm), 1-Hexen (536 ppm), 1-Penten (524 ppm), Cis-2-Buten (515 ppm), Ethen (505 ppm), Isobuten (502 ppm), Propadien (521 ppm), Propen (530 ppm), Trans-2-Buten (504 ppm) und Vinylacetylen (421 ppm)

[c)] 1-Pentin (494 ppm), 2-Butin (492 ppm), Ethin (492 ppm) und Propin (485 ppm)

Tabelle A.13. Fortsetzung der Auflistung aller verwendeten Chemikalien mit Reinheits- und Herstellerangaben

Substanz/Mischung	Reinheit	Hersteller
OME_1	99,0%	Sigma Aldrich
OME_2	96,0%	Analytik-Service
OME_3	70,5%	Analytik-Service
OME_4	89,2%	Analytik-Service
Paraformaldehyd	96,0%	Thermo Scientific
Sauerstoff	99,9999%	Linde
Wasserstoff	99,999%	Linde
Xenon (4950 ppm in Argon)	99,998% (Xe), 99,9999% (Ar)	Linde
Xenon (5000 ppm in Argon)	99,998% (Xe), 99,9999% (Ar)	Linde
Xenon (30000 ppm in Helium)	99,99% (Xe), 99,9993% (He)	Linde