

1 Einleitung

Die Verbrennung fossiler, kohlenstoffhaltiger Stoffe wie Erdgas, Öl und Kohle trägt heute mit etwa 90 % zur weltweiten Energieversorgung bei und wird auch in näherer Zukunft nicht wesentlich durch regenerative Energien ersetzt werden können. Um so kritischer wird die damit verbundene Schädigung der Umwelt. Als Beispiel seien hier das Treibhausgas CO_2 oder die unter dem Begriff NO_x zusammengefaßten Gase NO und NO_2 genannt, die neben ihrer direkten toxischen Wirkung zu Smog und Saurem Regen beitragen. Auch die Entstehung von Ruß, dessen genaue toxische Wirkung noch ungeklärt ist, ist bei vielen Verbrennungsvorgängen problematisch.

Ein vorrangiges Ziel bei der Entwicklung moderner Motoren, Gasturbinen oder Triebwerken ist daher die Optimierung des Verbrennungsprozesses im Hinblick auf eine Erhöhung des Wirkungsgrades und eine Minimierung des Schadstoffausstoßes. Hierzu werden, bedingt durch die steigende Rechenleistung moderner Computer, in verstärktem Maße Simulationsrechnungen eingesetzt [1], [2]. Dies erfordert jedoch, neben der Kenntnis der Strömungs- und Mischungsvorgänge, ein detailliertes Verständnis der bei der Verbrennung ablaufenden chemischen Prozesse, d.h der Reaktionsmechanismus bestehend aus Elementarreaktionen und deren Reaktionskoeffizienten müssen möglichst gut bekannt sein.

Mit dem Auffinden von Reaktionsmechanismen sowie der Untersuchung einzelner Elementarreaktionen befaßt sich das Forschungsgebiet der Reaktionskinetik. Ein wichtiges und erprobtes Werkzeug zur Untersuchung der Hochtemperaturkinetik von Gasreaktionen ist die Stoßwellentechnik. In Stoßwellenrohren können Gase ohne Störung durch Strömungs- oder Turbulenzprozesse isotherm - isobar auf Temperaturen von 1000 K bis über 10000 K aufgeheizt werden.

Für die Aufrechterhaltung und Selbstbeschleunigung von Verbrennungsprozessen sind die Reaktionen kurzlebiger, reaktiver Zwischenprodukte entscheidend, die in der Reaktionskinetik als Radikale bezeichnet werden. Dieser Radikalbegriff, der jegliche kurzlebige Spezies (Atom, Molekül oder Ion) umfaßt, geht über die in der Chemie übliche Definition des Radikals als ein Molekül mit ungepaarten Elektronen hinaus. Radikale spielen in der Flammenzone bei der Energie- und Stoffumwandlung eine maßgebliche

Rolle. Bei der Untersuchung von Radikalreaktionen sind optische Meßtechniken, die eine berührungslose und schnelle Beobachtung ohne Beeinflussung des Reaktionsgeschehens erlauben, vorteilhaft. Bei Verwendung atom- und molekülspektroskopischer Methoden ist ein hochselektiver Nachweis von Radikalen bis in den sub-ppm-Bereich möglich. Neben der Emissionsspektroskopie und der Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie (ARAS) hat sich hier in den letzten Jahren, insbesondere zum Nachweis kleiner Moleküle, die schmalbandige Absorption-Spektroskopie mit Hilfe von Ringlasern etabliert. Durch Verbindung dieser spektroskopischen Diagnostiken mit der Stoßwellentechnik konnten in jüngster Zeit einige wichtige Verbrennungsreaktionen, an denen Radikale wie z.B. OH, CH, C und CN beteiligt sind, untersucht werden [3], [4], [5], [6].

Ein weiteres wichtiges Zwischenprodukt bei fast allen Kohlenwasserstoff-Verbrennungsprozessen ist das Kohlenstoffradikal C_2 . Insbesondere bei überstöchiometrischen Reaktionsbedingungen, d.h. in fetten Vormisch-Flammen oder auf der brennstoffreichen Seite der Reaktionszone von Diffusionsflammen, liegt es in sehr hohen Konzentrationen vor und übersteigt die Konzentrationen anderer Radikale wie CH oder OH zum Teil deutlich [7] [8]. Laserinduzierte Fluoreszenzmessungen von C_2 werden z.B. zur genauen Lokalisierung der Flammenfront bei turbulenten Verbrennungsvorgängen genutzt [9], [10]. In vielen technischen Flammen, wie beim Schweiß- oder Bunsenbrenner, macht sich C_2 deutlich durch ein hellblaues Leuchten bemerkbar. Auch bei der motorischen Verbrennung wird C_2 in zum Teil hohen Konzentrationen gebildet. So wird bei der Zündung und Verbrennung von n-Heptan, insbesondere für $\lambda < 1$, eine starke C_2 -Emission beobachtet [11]. Bei am Institut für Verbrennung und Gasdynamik durchgeführten, zeitaufgelösten Emissionsmessungen im Brennraum eines Dieselmotor zeigten sich kurz nach dem Zündzeitpunkt ebenfalls deutlich C_2 -Emissionsbanden [12].

Der Reaktion von C_2 mit Stickstoff wird eine wichtige Rolle bei der Stickoxid-Bildung in technischen Verbrennungssystemen zugeschrieben [13]. Auch bei dem umgekehrten Prozeß, der NO-Rückbildung, spielen C_2 -Reaktionen möglicherweise eine Rolle [14]. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen, z.B. in heißen Acetylen/Sauerstoff-Flammen, wird ein direkter Zusammenhang zwischen C_2 - und Ruß-Konzentration registriert [15]. Weiterhin ist C_2 eines der Hauptprodukte bei der Hochtemperaturpyrolyse von Acetylen (C_2H_2), die für das Studium der Kohlenwasserstoffverbrennung Modellcharakter hat.

Zwei aktuelle, über die technische Verbrennung hinausgehende Forschungsgebiete, bei denen C_2 ebenfalls von Interesse ist, sind Fullerene sowie die Diamantbildung aus der Gasphase. So ist C_2 das primäre Zerfallsprodukt von C_{60} - und C_{70} -Fullerenen und kann daher zur Untersuchung der thermischen Stabilität dieser hochinteressanten, neuentdeckten Kohlenstoffform genutzt werden [16], [17]. Bei der Diamantabscheidung aus Acetylen/Sauerstoff-Flammen scheint C_2 wesentlich zum Schichtwachstum beizutragen [18]. Auch bei der Plasma-induzierten Diamantabscheidung wird eine starke Korrelation zwischen der C_2 -Konzentration und der Qualität und Wachstumsgeschwindigkeit der Diamantschicht beobachtet [19].

Obwohl die angeführten Beispiele den Bedarf an kinetischen Daten zu Elementarreaktionen des C_2 -Radikals verdeutlichen, finden sich hierzu in der Literatur keine systematischen Studien bei Verbrennungstemperaturen.

In dieser Arbeit soll mit einem am Institut für Verbrennung und Gasdynamik vorhandenen Farbstoff-Ringlaser-Spektrometer eine Diagnostik zum quantitativen Nachweis von C_2 bis in den sub-ppm Bereich entwickelt und kalibriert werden. Diese Meßtechnik soll dann an einem Stoßwellenrohr in Verbindung mit einem CCD-Kameraspektrometer und der ARAS-Technik zu reaktionskinetischen Untersuchungen eingesetzt werden. Zunächst wird die Hochtemperaturpyrolyse von Acetylen in hochverdünnten C_2H_2/Ar -Mischungen im Hinblick auf die Bildung von C_2 durch primäre Zerfallsreaktionen sowie die Entstehung und die Nachfolgereaktionen der Kohlenstoffradikale C , C_2 und C_3 untersucht. Anhand von C_2 -Messungen in C_2H_2/Ar -Mischungen mit relativ hohen Ausgangskonzentrationen soll dann ein komplexer Reaktionsmechanismus zur Acetylenpyrolyse überprüft und mögliche Modifikationen diskutiert werden. Unter Ausnutzung der hierbei gewonnen Ergebnisse soll im letzten Teil der Arbeit die Hochtemperaturpyrolyse von hochverdünnten C_2H_2/Ar -Mischungen als definierte C_2 -Quelle genutzt werden, um die nur unzureichend bekannten Reaktionen von C_2 mit den verbrennungsrelevanten Stoffen H_2 , O_2 , O , N_2 und NO zu untersuchen.