

3 Die Stoßwellenanlage

Die in den Kapiteln 5 und 6 diskutierten Gasphasenreaktionen von Kohlenstoff- und Kohlenwasserstoffradikalen wurden bei hohen Temperaturen von $T \geq 2500$ K untersucht. Um die verwendeten Testgasgemische isotherm, isobar und störungsfrei auf diese Temperaturen aufzuheizen, wurde die Stoßwellentechnik angewandt. Die hierzu eingesetzte Anlage, bestehend aus einem Stoßwellenrohr und einer Gasmischapparatur, soll in diesem Kapitel beschrieben werden.

Aus mehreren Gründen ist bei der kinetischen Untersuchung von Elementarreaktionen eine extreme Verdünnung der Ausgangsstoffe mit einem Inertgas, hier Argon, bis auf einige ppm von Vorteil. Zum einen wird so der störende Einfluß von Sekundärreaktionen drastisch reduziert, so daß die Konzentrationsänderungen der gemessenen Stoffe auf nur wenige Elementarreaktionen zurückgeführt werden können. Weiterhin wird so der Reaktionsablauf auch bei schnellen Bimolekularreaktionen auf eine meßtechnisch gut auflösbare Zeitskala von einigen hundert μs verlangsamt. Als zusätzlicher Vorteil einer hohen Verdünnung kann die durch die Reaktionsenthalpie verursachte Temperaturänderung vernachlässigt werden, so daß über die gesamte Meßzeit eine konstante Temperatur angenommen werden kann. Die gewünschte hohe Verdünnung bis in den ppm-Bereich erfordert eine hohe Nachweisempfindlichkeit der spektroskopischen Meßtechniken bis in den sub-ppm Bereich und verlangt extrem saubere Versuchsbedingungen. Sowohl das Stoßwellenrohr als auch die Gasmischapparatur müssen daher als Ultra-Hoch-Vakuum(UHV)-Anlage ausgelegt sein. Die komplette, in dieser Arbeit verwendete Stoßwellenanlage ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt.

3.1 Das Stoßwellenrohr

Das in Abb. 3.1 dargestellte Stoßwellenrohr hat einen Innendurchmesser von 8.0 cm und besteht aus einem 3.5 m langen Treibrohr und einem 6 m langen Laufrohr, die durch eine Aluminium-Membran voneinander getrennt sind. Zur Durchführung eines Stoßwellenexperimentes wird die zu untersuchende Testgas Mischung aus dem Mischkessel in das Laufrohr gefüllt. Dann wird die Al-Membran durch Einfüllen von H_2 in das Treibrohr zum Platzen gebracht. Hierdurch bildet sich nach einer kurzen Anlaufstrecke im Laufrohr eine Stoßwelle aus, die in guter Näherung durch die in Kapitel 2.2 diskutierte 1-dimensionale Näherung beschrieben werden kann. Die am Endflansch des

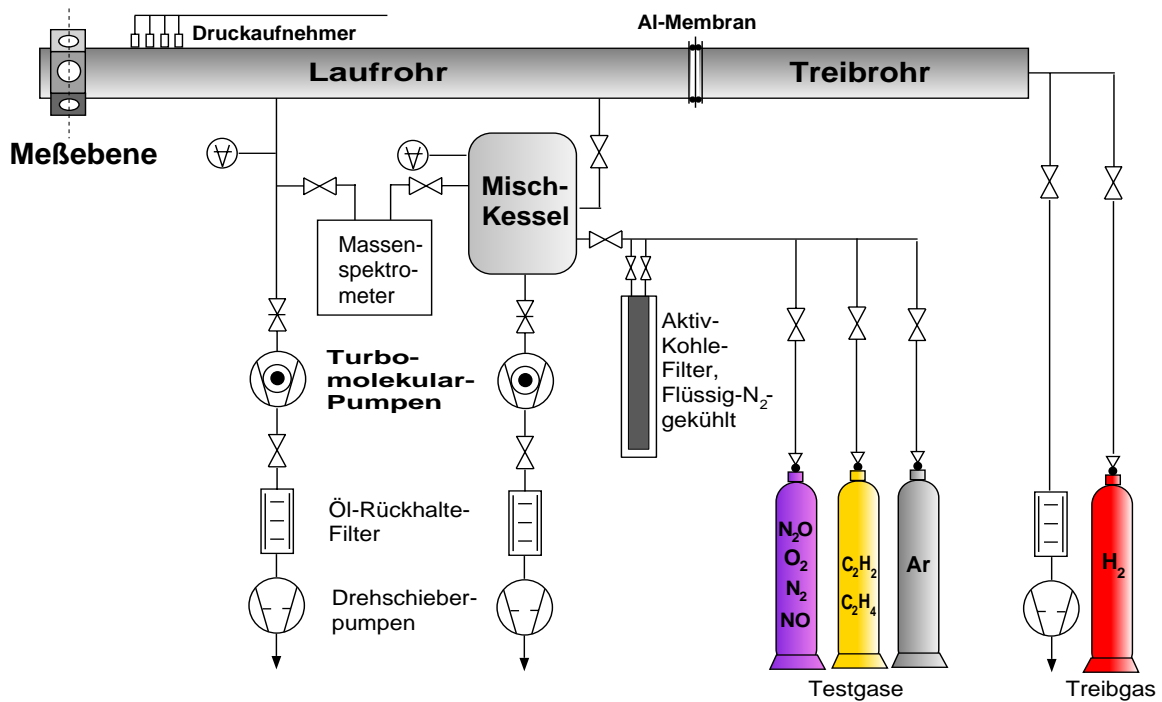


Abbildung 3.1: Verwendeten UHV-Anlage: Stoßwellenrohr und Gasmischapparat.

Stoßrohres reflektierte Stoßwelle läuft in das schon auf die Temperatur T_2 erwärmte Testgas zurück, wodurch dieses zur Ruhe kommt und eine weitere Temperaturerhöhung auf T_5 erfährt. Durch die Reflexion der rücklaufenden Stoßwelle an der Kontaktfläche des nachströmenden Treibgases ist die Meßzeit bei der vorliegenden Geometrie auf etwa $1000 \mu\text{s}$ begrenzt. Druck und Temperatur hinter der einfallenden (p_2, T_2) und der reflektierten Stoßwelle (p_5, T_5) lassen sich nach den früher angegebenen Gleichungen aus dem Einfülldruck p_1 des Testgases und der Geschwindigkeit ω_s der einfallenden Stoßwelle berechnen. Die Experimente dieser Arbeit wurden ausschließlich hinter reflektierten Stoßwellen durchgeführt, wobei durch Variation der Membrandicke zwischen $20 \mu\text{m} \leq d \leq 90 \mu\text{m}$ und des Einfülldruckes zwischen $5 \text{ mbar} \leq p_1 \leq 40 \text{ mbar}$ Drücke von $1.0 \text{ bar} \leq p_5 \leq 3.0 \text{ bar}$ sowie Temperaturen von $2500 \text{ K} \leq T_5 \leq 6000 \text{ K}$ eingestellt wurden. Der Einfülldruck p_1 wird vor dem Experiment mit einem kalibrierten Membran-Druckaufnehmer gemessen. Die Geschwindigkeit ω_s der einfallenden Stoßwelle wird anhand des Druckanstieges mit 4, jeweils im Abstand von 150 mm am Ende des Stoßrohrs angebrachten, piezoelektrischen Druckaufnehmern gemessen. Es kann abgeschätzt werden, daß Druck und Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle mit einer Genauigkeit von etwa 2 % bestimmt werden können.

Am Kopfende des Stoßrohrs, 15 mm vor dem Endflansch, befindet sich die Meße-bene mit 5 Fensteröffnungen von 8 mm Durchmesser für die optischen Meßtechniken. Die computergestützte Datenaufnahme der optischen Meßsignale wird durch die Span-nungsflanke eines der 4 Druckaufnehmer ausgelöst.

Um Störeinflüsse von Verunreinigungen auszuschließen, wird das Laufrohr vor jedem Experiment über einen Turbomolekularpumpstand auf einen Enddruck von $p_0 < 5 \cdot 10^{-7}$ mbar, gemessen mit einem Kaltkathoden-Ionisations-Vakuometer (Pen-ningröhre), evakuiert. Genauso wichtig wie ein niedriger Enddruck ist die geringe Leck-rate des Laufrohrs von $q \approx 5 \cdot 10^{-7}$ mbar l s⁻¹. Bei einer typischen Zeitspanne von ca. 2 Minuten zwischen Abtrennung des Laufrohrs ($V = 30$ l) von der Turbomolekularpum-pe und Durchführung des Experimentes stellt sich mit dieser Leckrate ein maximaler Partialdruck an Verunreinigungen von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar ein. Bei einem typischen Einfüll-druck von $p_1 = 20$ mbar entspricht dies einem Verunreinigungsanteil von 0.1 ppm. Diese Abschätzung zeigt, daß die angegebene Leckrate erforderlich ist, um für die kinetischen Untersuchungen dieser Arbeit, bei denen die Ausgangsstoffe bis auf 5 ppm verdünnt wurden, Fremdgaseinflüsse ausschließen zu können. Die Restgaszusammensetzung in dem Laufrohr kann mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers untersucht wer-den. Zusätzlich ist in Verbindung mit dem Massenspektrometer die Möglichkeit einer UHV-Lecksuche mit Helium als Prüfgas gegeben.

3.2 Die Gasmischapparatur

Zur Herstellung und Aufbewahrung der untersuchten Gasgemische wird ein Edelstahl-Mischkessel mit einem Volumen von 35 l verwendet, der bei einer Leckrate von $q < 1 \cdot 10^{-6}$ mbar l s⁻¹ mit einem Turbomolekularpumpstand auf einen Enddruck von $p_0 \approx 10^{-8}$ mbar abgepumpt werden kann. Auch an dem Mischkessel kann das Massen-spektrometer zur Restgasanalyse und zur Helium-Lecksuche eingesetzt werden.

Die Zubereitung und die Verdünnung der Testgasgemische mit Argon erfolgt in mehreren Schritten nach der Partialdruckmethode, wobei die Drücke über zwei kali-brierte Membran-Druckaufnehmer mit unterschiedlichen Meßbereichen von 0 - 35 mbar und 0 - 1000 mbar mit einer Genauigkeit von etwa 0.2 % bestimmt wurden. Um eine vollständige Durchmischung der Gase durch Diffusion zu gewährleisten, empfiehlt es

sich, nach jedem Mischungsschritt ca. 30 min zu warten. Zur Mischungszubereitung wurden ausschließlich kommerziell erhältliche, unverdünnte Flaschengase verwendet, die mit der vom Hersteller (Messer Griesheim) garantierten Reinheit in Tabelle 3.1 aufgelistet sind.

Tabelle 3.1: Reinheit der verwendeten Gase nach Herstellerangaben.

| Gas | Ar | C ₂ H ₂ | C ₂ H ₄ | H ₂ | N ₂ O | O ₂ | N ₂ | NO |
|--------------|---------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|------------------|----------------|----------------|------|
| Reinheit / % | 99.9999 | 99.6 | 99.9995 | 99.9999 | 99.0 | 99.998 | 99.9995 | 99.5 |

Die Gase könne zur Nachreinigung durch ein mit Flüssigstickstoff gekühltes Aktivkohlefilter geleitet werden, wo eventuell noch vorhandene Verunreinigungen durch Tieftemperaturdestillation entfernt werden. Dieses Verfahren wurde bei NO und N₂O sowie in einigen Experimenten bei C₂H₂ angewandt.

Um anlagenbedingte systematische Fehler auszuschließen, wurden einige entscheidende Experimente an zwei anderen, in ihrem Aufbau ähnlichen Stoßwellenanlagen, die z.B. in [58], [57] und [16] und [17] beschrieben sind, wiederholt. Die erzielten Meßergebnisse zeigten jedoch keinerlei Abhängigkeit von der verwendeten Anlage.