

5 Untersuchungen zur Hochtemperaturpyrolyse von Acetylen

Der thermische Zerfall von Acetylen (C_2H_2) ist schon seit über einem Jahrhundert Gegenstand unzähliger Studien, und kann als eine der am häufigsten studierten Gasphasenprozesse überhaupt bezeichnet werden [79]. Dies ist im wesentlichen darin begründet, daß die bei der Acetylenpyrolyse ablaufenden Reaktionen und die entstehenden Zwischenprodukte in nahezu allen Kohlenwasserstoff-Verbrennungssystemen eine wichtige Rolle spielen [80], als Beispiel sei hier die Rußbildung genannt [81], [82]. Die Acetylenpyrolyse wird daher als ein relativ einfaches Modellsystem zur Untersuchung dieser Reaktionen genutzt. Eine direkte großtechnische Anwendung der Acetylenpyrolyse ist die Herstellung von *Carbon Black*, welches u.a. zur Herstellung von Autoreifen, Druckertinte oder Elektrobatterien benötigt wird [83], [84]. Ein weiteres, über die technische Verbrennung hinausgehendes, aktuelles Gebiet, bei dem C_2H_2 -Pyrolysereaktionen von großem Interesse sind, ist die Bildung von Diamant-Schichten und Pulvern aus der Gasphase [85], [86], [87]. Trotz der zahlreichen Untersuchungen sind die bei der C_2H_2 -Pyrolyse ablaufenden Elementarreaktionen selbst bei hoher Verdünnung keinesfalls vollständig verstanden [80]. Insbesondere zu den primären Zerfallsreaktionen von C_2H_2 bei hohen Temperaturen, die zur Bildung von C_2H und C_2 führen, sowie zu den nachfolgenden Reaktionen der Kohlenstoffradikale C , C_2 und C_3 sind fast keine reaktionskinetischen Daten verfügbar. So findet sich in der Literatur zur Bildung von C_2 bei der C_2H_2 -Pyrolyse nur eine Arbeit von Beck und Mackie [88], bei der C_2 jedoch über seine thermische Emission und damit nicht quantitativ gemessen wurde. Da außerdem für reaktionskinetische Untersuchungen sehr hohe Anfangskonzentrationen von 5 % C_2H_2 in Ar verwendet wurden, müssen die angegebenen Reaktionskoeffizienten als sehr ungenau angesehen werden.

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Ergebnisse von C_2 - sowie ergänzender C - und C_3 -Messungen in hochverdünnten C_2H_2 -Pyrolysesystemen beschrieben. Ein daraus resultierender vereinfachter Mechanismus aus 4 Elementarreaktionen, die Untersuchung der zugehörigen Koeffizienten sowie eine mögliche Modifikation der Enthalpie von C_2 werden diskutiert. Der zweite Teil dieses Kapitels beschreibt Pyrolyse Untersuchungen an Gemischen mit höheren C_2H_2 Ausgangskonzentrationen, bei denen C_2 -Messungen zur Validierung eines komplexen C_2H_2 -Pyrolysemechanismus bestehend aus 60 Ele-

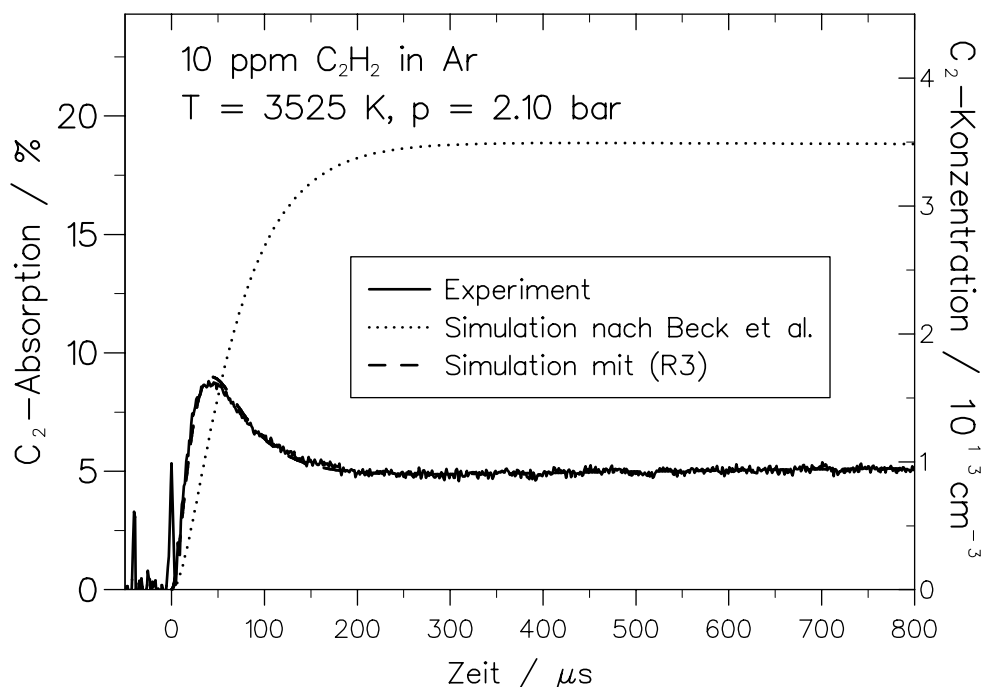
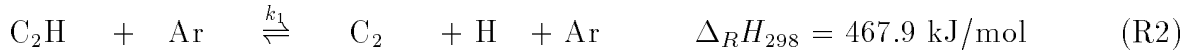
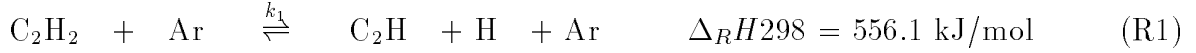


Abbildung 5.1: Während der Acetylenpyrolyse gemessene C_2 -Absorption und Konzentration im Vergleich zu dem nach der Literatur [88] erwarteten Ergebnis.

mentarreaktionen dienen.

5.1 Vereinfachter Reaktionsmechanismus bei dünnen Mischungen

Die hier beschriebenen Experimente wurden mit Gasmischungen von 5 bis 50 ppm C_2H_2 in Ar bei Temperaturen von 2580 bis 4650 K und Drücken um 2 bar durchgeführt. Abb. 5.1 zeigt als Beispiel ein mit dem Farbstoff-Ringlaser-Spektrometer bei einer Frequenz von $\nu = 19355.60 \text{ cm}^{-1}$ gemessenes C_2 -Absorptionsprofil. Die Pyrolysebedingungen waren: 10 ppm C_2H_2 in Ar, Temperatur von 3530 K und Druck 2.1 bar. Die gemessene Absorption wurde in eine C_2 -Konzentration umgerechnet, die an der rechten Achse in Abb. 5.1 abgelesen werden kann. Nach einem schnellen Anstieg der C_2 -Konzentration in den ersten $50 \mu\text{s}$ ist innerhalb von $150 \mu\text{s}$ ein Abfallen auf einen annähernd konstanten Wert von etwa 65 % der Maximalkonzentration zu beobachten. Die schnelle C_2 -Entstehung läßt sich plausibel nur durch die sukzessive Abspaltung zweier H-Atome von C_2H_2 erklären:



Die direkte Entstehung von C_2 in einem Schritt durch die Abspaltung eines H_2 -Moleküls ist mit $\Delta_R H_{298} = 611.1 \text{ kJ/mol}$ zum einen energetisch ungünstiger als die Sequenz (R1), (R2), vor allem jedoch aufgrund der linearen Struktur von Acetylen ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) ist diese Reaktion nicht sehr wahrscheinlich. Während die C_2 -Bildung über (R1) und (R2) in Übereinstimmung mit dem von Beck und Mackie [88] veröffentlichten Mechanismus ist, war die für alle gemessenen C_2 -Profile typische schnelle Rückbildung zunächst völlig unerwartet. Nach [88] sollte, wie in Abb. 5.1 als gepunktete Linie dargestellt, die C_2 -Konzentration kontinuierlich bis zur vollständigen Umwandlung des Acetylens in C_2 und H-Atome ansteigen. Um Verunreinigungen des Acetylens als Ursache für das beobachtete Verhalten auszuschließen, wurde in einigen Experimente das Acetylen vor Zubereitung der Gasmischung durch Aktivkohlefilter gereinigt. Zusätzlich wurden Experimente mit hochreinem C_2H_2 (99.9996 %) durchgeführt, welches bei Temperaturen oberhalb von 2000 K fast instantan in C_2H_2 und zwei H-Atome zerfällt [40]. In allen Fällen wurde jedoch der in Abb. 5.1 gezeigte, charakteristische Verlauf beobachtet. Auch ein spektroskopischer Artefakt, hervorgerufen durch eine anfängliche Nichtgleichgewichtsbesetzung des unteren Schwingungszustandes, wie er z.B. bei CN-Radikalen beobachtet wurde [4], ist sehr unwahrscheinlich, da solche Vorgänge in der Regel in wenigen μs ablaufen.

Der gemessene C_2 -Konzentrationsverlauf ließe sich jedoch zwanglos durch die Annahme einer schnellen Bimolekularreaktion zwischen den C_2 -Radikalen erklären.



Mit der Einführung von (R3) kann das gemessene C_2 -Profil wie in Abb. 5.1 anhand der gestrichelten Linie zu erkennen ist, fast perfekt beschrieben werden. Die Rückreaktion von (R3) ist hierbei für die Ausbildung des C_2 -Plateaus zu späteren Reaktionszeiten verantwortlich. Für die gezeigte Simulationsrechnung wurde die Gleichgewichtskonstante $K_{c,3}$ von (R3), aus der sich der Koeffizient k_{-3} der Rückreaktion bestimmen läßt, an die gemessene Plateauhöhe angepaßt. Hierzu wurde, wie in Kapitel 5.1.3 näher diskutiert wird, die in [24] angegebenen Enthalpiewerte von C_2 um 23 kJ/mol abgesenkt.

Um die Hypothese der neu eingeführten Reaktion (R3) zu überprüfen, wurden zusätzlich C-Atomen und C₃-Radikale während der Acetylenpyrolyse gemessen. C-Atomen wurden mit der in Kap. 4.3 beschriebenen ARAS-Technik bei 156.1 nm gemessen und über die dort in Abb. 4.4 gezeigte Kalibrierkurve in Konzentrationsprofile umgerechnet. C₃-Radikale konnten mit dem in Kap. 4.2 beschriebenen CCD-Kamera-Spektrometer gemessen werden. Als Beispiel ist ein solches Spektrum in Abb. 5.2 dargestellt. Es zeigt für die gesamte Meßzeit von 1000 μ s die während der Pyrolyse von 10 ppm C₂H₂ bei 3450 K ausgestrahlte Emission im Wellenlängenbereich von 360 bis 590 nm. Die Wellenlänge λ ist auf der horizontalen und die Zeit t auf der vertikalen Achse dargestellt. Die Intensität der zu einem Punkt in der λ, t -Ebene gehörigen Emission ist durch eine Farbcodierung von schwarz (unbelichtet) über blau, grün, gelb bis rot (hohe Intensität) dargestellt, wobei sich diese Abfolge bei weiter steigender Intensität wiederholt. Zusätzlich zu dem CCD-Kamera-Spektrum sind in Abb. 5.2 Schnittbilder dargestellt, die aus dem Gesamtspektrum erhalten wurden. Das Wellenlängenspektrum im unteren Teil des Bildes zeigt die Emission bei 200 μ s, während die zwei Profile ganz rechts den Zeitverlauf der Emission bei 405 nm sowie bei 516 nm verdeutlichen. Man erkennt, daß sich unmittelbar nach dem Durchlauf der reflektierten Stoßwelle durch die Meßebeine bei $t = 0$ oben im Bild starke Emissionsbanden mit Intensitätsmaxima bei 438, 473, 516 und 556 nm ausbilden. Diese Banden lassen sich eindeutig dem C₂-Radikal zuordnen, sie entsprechen den $\Delta\nu = 2, 1, 0$ und -1 Sequenzen des $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ -Swan-Systems. Dies zeigt der Vergleich mit dem berechneten Emissionsspektrum für das C₂-Radikal von Abb. 2.4. Die schwarze, gestrichelte Linie im unteren Teil von Abb. 5.2 zeigt das berechnete C₂-Spektrum aus Abb. 2.4, bei dem zusätzlich die experimentelle Auflösung des CCD-Kamera-Spektrographen von 1.3 nm durch eine Faltung berücksichtigt wurde. Im Wellenlängenbereich zwischen 425 und 580 nm stimmt die gemessene Emission sehr gut mit der theoretisch vorhergesagten C₂-Emission überein.

Ein Vergleich zwischen dem Zeitverlauf der C₂-Emission im Bandenkopf der (0,0)-Bande bei 516 nm, im rechten Seitenbild von Abb. 5.2 als rote Linie dargestellt, und der C₂-Absorption in Abb. 5.1 zeigt, daß beide das gleiche Profil aufweisen. Hiermit läßt sich eine Nichtgleichgewichts-Besetzung des unteren Schwingungsniveaus als Ursache für das schnell abfallende Maximum in der C₂-Absorption eindeutig ausschließen, da sich in einem solchen Fall Emissions- und Absorptionsverlauf genau gegensätzlich

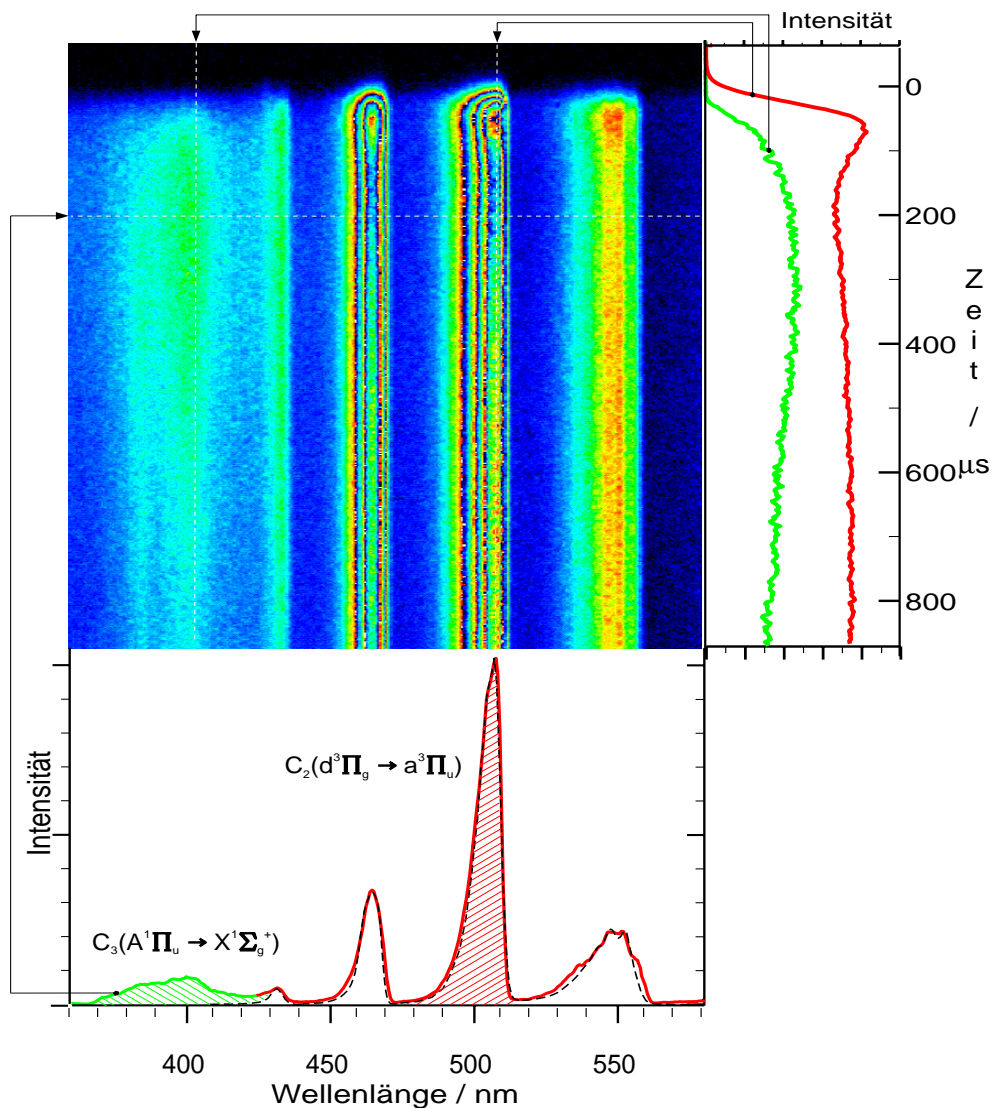


Abbildung 5.2: Bei der Pyrolyse von 10 ppm C_2H_2 in Ar gemessenes, zeit- und wellenlängen-aufgelöstes Emissionsspektrum; $T = 3450$ K, $p = 2.2$ bar. Zusätzlich sind ein Wellenlängenschnitt bei $200 \mu s$ und zwei Zeitschnitte bei 405 nm und 516 nm dargestellt.

verhalten müßten.

Als ein weiteres charakteristisches Merkmal des Emissionsspektrums ist links in Abb. 5.2 eine breitbandige Emission zwischen 370 und 425 nm zu erkennen, die deutlich langsamer als die C_2 -Emission ansteigt. Diese Emission mit einem Maximum um 405 nm kann eindeutig dem $A^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergang des C_3 -Radikals zugeordnet werden. Zwar konnte eine exakte Berechnung des C_3 -Emissionsspektrums aufgrund unzureichender spektroskopischer Daten nicht durchgeführt werden, doch finden sich in der Literatur experimentelle Emissionsspektren des C_3 -Radikals [89], welche die gleiche Charakteristik aufweisen, wie die im unteren Teil von Abb. 5.2 als grüne Linie einge-

zeichnete Emission zwischen 370 und 425 nm. Das Zeitverhalten der C₃-Konzentration läßt sich somit anhand der Emission bei 405 nm, im rechten Seitenbild als grüne Linie dargestellt, ablesen.

Durch eine genauere Auswertung des Emissionsspektrums zu einer festen Zeit τ sowie durch die Einbeziehung der simultan über die Laserabsorption gemessenen C₂-Konzentration kann die C₃-Konzentration quantitativ bestimmt werden. Hierzu wurde die in Abb. 5.2 als grün schraffierte Fläche dargestellte Gesamtintensität $I_{C_3}^{(\tau)}$ der C₃(A¹Π_u → X¹Σ_g⁺) Emission und die rot schraffiert dargestellte Intensität $I_{C_2}^{(\tau)}$ der Δν = 0-Sequenz der C₂(d³Π_g → a³Π_u)-Emission bei der festen Zeit $\tau = 200 \mu\text{s}$ berechnet. Die Emissionsintensitäten wurden hierbei als das Integral des Emissionssignals $\epsilon(\lambda)$ über dem jeweiligen Wellenlängenbereich definiert:

$$I_{C_2}^{(\tau)} = \int_{480\text{nm}}^{522\text{nm}} \epsilon^{(\tau)}(\lambda) d\lambda \quad I_{C_3}^{(\tau)} = \int_{370\text{nm}}^{425\text{nm}} \epsilon^{(\tau)}(\lambda) d\lambda \quad (5.1)$$

Die so bestimmten Emissionsintensitäten sind nach Gl. 2.42 proportional zur C₃- bzw. C₂-Konzentration, einem temperaturabhängigen Faktor, der aus bekannten spektroskopischen Konstanten berechnet werden kann, sowie zu einem unbekanntem, geräteabhängigen Faktor. Bildet man nun das Verhältnis der C₃ und C₂ Emissionsintensitäten, so fällt der geräteabhängige Faktor heraus und es läßt sich über die folgende Gleichung das Verhältnis zwischen der C₃ und der C₂-Konzentrationen berechnen:

$$\frac{I_{C_3}^{(\tau)}}{I_{C_2}^{(\tau)}} = \frac{[C_3]^{(\tau)}}{[C_2]^{(\tau)}} \cdot \frac{f_{el,C_3} \cdot \nu_{C_3}^3 \cdot \exp(-hc\nu_{C_3}/kT)}{\sum_i f_{ii,C_2} \cdot \nu_{ii,C_2}^3 \cdot \exp(-E_{i,C_2}/kT)} \quad (5.2)$$

Hierbei wurde für die elektronische Oszillatorstärke von C₃ der von Becker et al. [90] gemessene Wert $f_{el,C_3} = 0.0246$ verwendet und für ν_{C_3} die Mittenwellenlänge von 405 nm. Die Summe zur Berechnung der Intensität der Δν = 0 Sequenz der C₂-Emission wurde bis $i = 9$ durchgeführt, wobei die Werte für f_{ii,C_2} aus der in dieser Arbeit bestimmten elektronischen Oszillatorstärke $f_{el} = 0.049$ und den Franck-Condon Faktoren $q_{i,i}$ aus [51] berechnet wurden. Die Bandenfrequenzen ν_{ii,C_2} sowie die Energien des jeweiligen oberen Schwingungszustandes E_{i,C_2} wurden aus [54] entnommen.

Da die C₂-Konzentration aus der simultan durchgeführten Ringlaser Absorptionsmessung bekannt ist, kann aus dem mit obiger Gleichung bestimmten Verhältnis $[C_3]/[C_2]$ die C₃-Konzentration zu einer festen Zeit τ quantitativ berechnet werden.

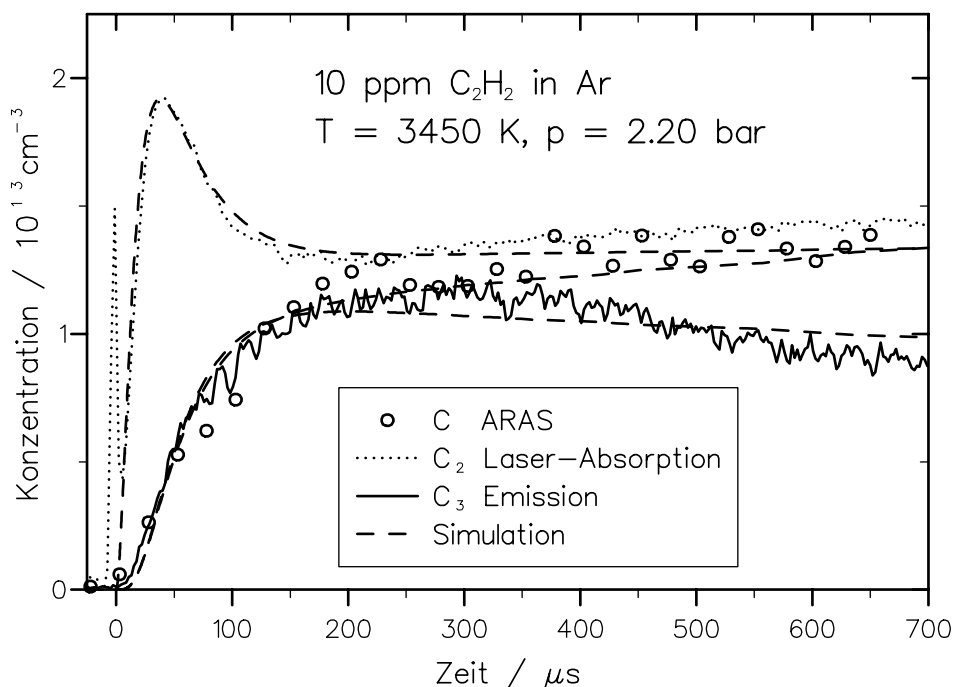


Abbildung 5.3: Bei der Acetylenpyrolyse simultan gemessene Konzentrationsprofile von C, C₂ und C₃-Radikalen.

Auf diese Weise ist der Proportionalitätsfaktor zwischen C₃-Konzentration und Emission für dieses Experiment bekannt, so daß die C₃-Konzentration für den gesamten Zeitverlauf bestimmt werden kann. Das so erhaltene C₃-Konzentrationsprofil ist zusammen mit dem simultan über ARAS gemessenen C-Atom Konzentrationsprofil und dem C₂-Konzentrationsprofil in Abb. 5.3 dargestellt. Man erkennt, daß die Abnahme der C₂-Konzentration von einem gleichzeitigen Anstieg der C- und C₃-Konzentration begleitet ist. Dies ist eine eindeutige Bestätigung der vermuteten, zur Bildung von C und C₃ führenden, Bimolekularreaktion (R3), wie auch die unter Einbeziehung von (R1), (R2) und (R3) durchgeführte Computersimulation zeigt. Das Simulationsergebnis von Abb. 5.3 (gestrichelte Linien) läßt erkennen, daß die berechneten und die gemessenen C-, C₂- und C₃-Profile sehr gut übereinstimmen. Für die Computersimulation wurde zwar der in Tabelle 5.1 aufgelistete, komplexere Mechanismus verwendet, doch ist die C₂- sowie die nachfolgende C- und C₃-Bildung fast ausschließlich durch die drei Elementarreaktionen (R1) bis (R3) bestimmt. Bei Temperatur über 3500 K muß zusätzlich noch der thermische Zerfall des C₂-Radikals in zwei C-Atome berücksichtigt werden:

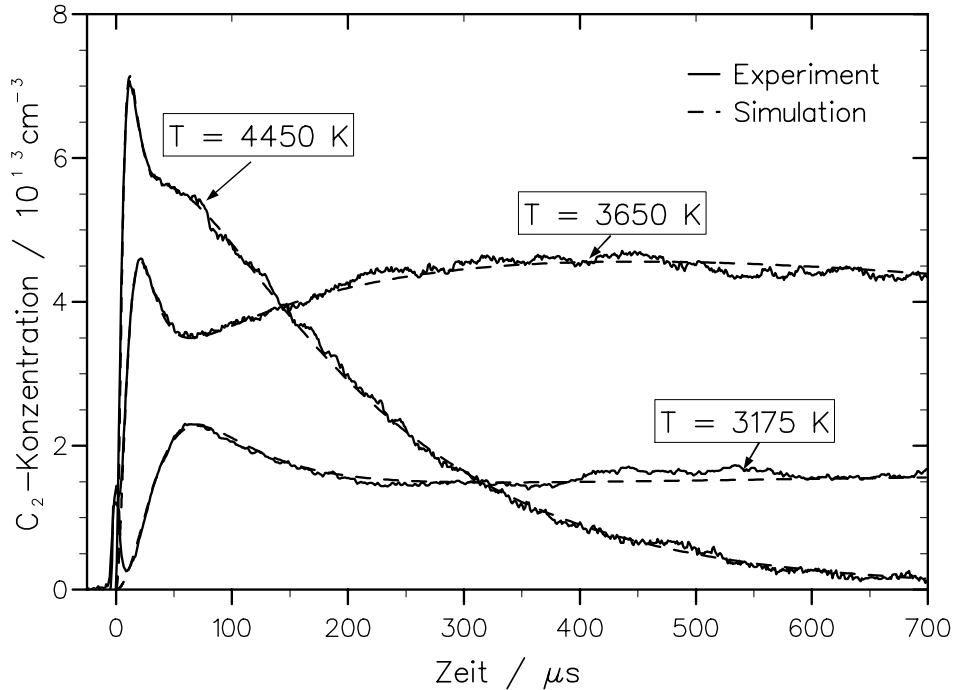


Abbildung 5.4: Bei drei unterschiedlichen Temperaturen gemessene C_2 -Profile während der Pyrolyse von 50 ppm C_2H_2 .



Ein leichter Einfluß von (R4) ist schon bei dem in Abb. 5.3 gezeigten Experiment erkennbar, (R4) ist für den leichten Anstieg der C-Konzentration und, über die Rückreaktion von (R3), für den gleichzeitigen Rückgang der C_3 -Konzentration zu späteren Reaktionszeiten verantwortlich.

Mit dem hier vorgestellten vereinfachten Reaktionsmechanismus bestehend aus den Elementarreaktionen (R1) - (R4) läßt sich die C-, C_2 - und C_3 -Bildung bei der Acetylenpyrolyse für Anfangskonzentration $[C_2H_2]_0 \leq 50$ ppm im gesamten untersuchten Temperaturbereich $2580 \text{ K} \leq T \leq 4650 \text{ K}$ gut beschreiben. Der Einfluß der Temperatur auf den C_2 -Konzentrationsverlauf ist anhand von drei Experimenten mit Anfangskonzentrationen von $[C_2H_2]_0 = 50$ ppm in Abb. 5.4 dargestellt. Die C_2 -Bildung über (R1) und (R2), die C_2 -Rückbildung durch (R3) sowie bei $T = 4450 \text{ K}$ der C_2 -Zerfall durch (R4) zeigen sich jeweils zu deutlich unterschiedlichen, aufeinander folgenden Zeitabschnitten. Aufgrund dieser zeitlichen Entkopplung des Einflusses von (R1) - (R4) auf die gemessenen C_2 -Profile lassen sich, wie in den folgenden Unterkapiteln näher be-

schrieben, die Reaktionskoeffizienten dieser vier Elementarreaktionen über einen weiten Temperaturbereich getrennt bestimmen.

5.1.1 Untersuchung der primären Zerfallsreaktionen von Acetylen

Bei den hier vorliegenden hohen Temperaturen und den extrem verdünnten Ausgangskonzentrationen laufen die elementaren Zerfallsreaktionen des Acetylens durch sukzessive H-Atom Abspaltungen nahezu ungestört von Sekundärreaktionen ab. Wie hier diskutiert werden soll, können daher beide Reaktionen anhand der gemessenen C₂-Profile sehr genau untersucht werden.

Bei kleinen Molekülen wie C₂H₂ und C₂H mit einer geringen Anzahl intramolekularer Anregungszustände sind die Zerfallsreaktionen bei den hier vorliegenden Drücken um 2 bar nahe an der Niederdruckgrenze. Dies wird durch die in Anhang A.2 dargestellten RRKM-Rechnungen bestätigt, die mit dem Programm UNIMOL [39] durchgeführt wurden. Die Reaktionen (R1) und (R2) werden daher als bimolekular betrachtet, wobei Argon der Hauptstoßpartner ist. Zu dem Reaktionskoeffizienten k_1 der Reaktion (R1), die zur Bildung des Ethynyl-Radikals C₂H führt, finden sich in der Literatur nur wenige Arbeiten [91]. In einer Studie von Frank und Just [92] wurde über H-Atom ARAS-Messungen k_1 im Temperaturbereich $1850 \text{ K} \leq T \leq 3000 \text{ K}$ direkt bestimmt. Im wesentlichen basierend auf dieser Arbeit wird in der Datensammlung von Warnatz [40] der Arrheniusausdruck: $k_1 = 4.0 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-53800 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit einem Fehler von $\log(F) = 0.5$ empfohlen. Zu Reaktion (R2) findet sich in der Literatur keine Arbeit, bei der der Koeffizient k_2 direkt bestimmt wurde. Lediglich in der Veröffentlichung von Beck und Mackie [88] werden zwei unterschiedliche Ausdrücke für k_2 für den Temperaturbereich $5000 \text{ K} \leq T \leq 7000 \text{ K}$ diskutiert.

Zur Simulation des Konzentrationsanstieges der gemessenen C₂-Profile wurde daher zuerst nur k_2 variiert und für k_1 der oben angegebene Literaturwert aus [40] eingesetzt. Wie bei dem in Abb. 5.5 gezeigten Experiment anhand der gepunkteten Linie zu erkennen, konnte jedoch insbesondere bei Temperaturen unterhalb 3200 K keine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erreicht werden. Es wurde daher eine Variation beider Reaktionskoeffizienten k_1 und k_2 zugelassen. Wie die gestrichelte Linie in Abb. 5.5 zeigt, läßt sich so eine nahezu perfekte Anpassung an das experimentelle Profil erreichen.

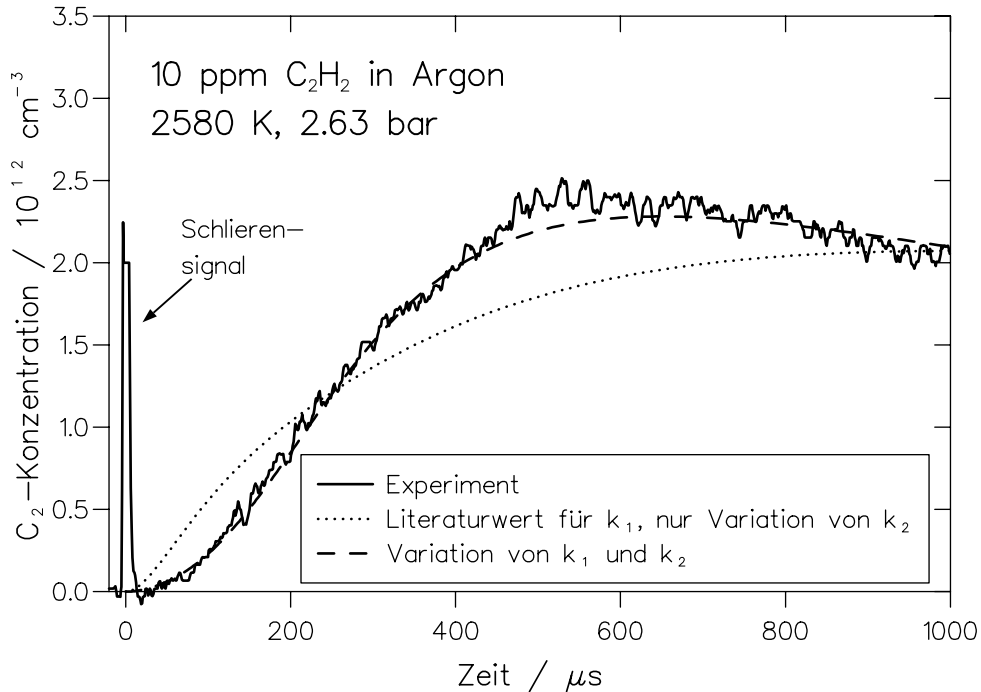


Abbildung 5.5: C_2 -Anstieg während der C_2H_2 -Pyrolyse bei relativ niedriger Temperatur. Gepunktete Linie: Bestmögliche Simulation mit k_1 aus [40]. Gestrichelte Linie: Bestmögliche Simulation bei freier Wahl von k_1 und k_2 .

Um den Einfluß der Reaktionen (R1) und (R2) auf die C_2 -Bildung genauer zu untersuchen, wurden bei einigen typischen Experimenten Sensitivitätsanalysen bezüglich C_2 nach Gl. 2.18, Kap. 2.1 durchgeführt. Zusätzlich wurde untersucht, wie sich Variationen von k_1 und k_2 auf die C_2 -Profile auswirken. Beides ist in Abb. 5.6 für ein Experiment mit einer C_2H_2 -Anfangskonzentration von 10 ppm bei 3080 K und 2.33 bar dargestellt. Die obere Hälfte zeigt das gemessene C_2 -Profil mit einer optimal angepaßten Simulation sowie mit gerechneten Profilen, bei denen k_1 und k_2 jeweils um den Faktor 0.5 oder 2 variiert wurden. Der starke Einfluß von k_1 und k_2 wird hier deutlich. Die untere Hälfte zeigt das Ergebnis der Sensitivitätsanalyse bezüglich C_2 . Hierbei wurden neben den oben diskutierten Reaktionen (R1 - R4) 56 weitere Reaktionen (R5 - R60) zur C_2H_2 -Pyrolyse berücksichtigt, die in Tab. 5.1, Kap. 5.2 aufgelistet sind und dort näher diskutiert werden. Während der gesamten Anstiegszeit dominieren (R1) und (R2). Erst ab etwa $60 \mu s$ gewinnt (R3) an Einfluß und ist dann in zunehmendem Maße für die C_2 -Abnahme verantwortlich. Die Reaktionen (R5) bis (R60), von denen die fünf sensitivsten noch dargestellt sind, haben so gut wie keinen Einfluß auf

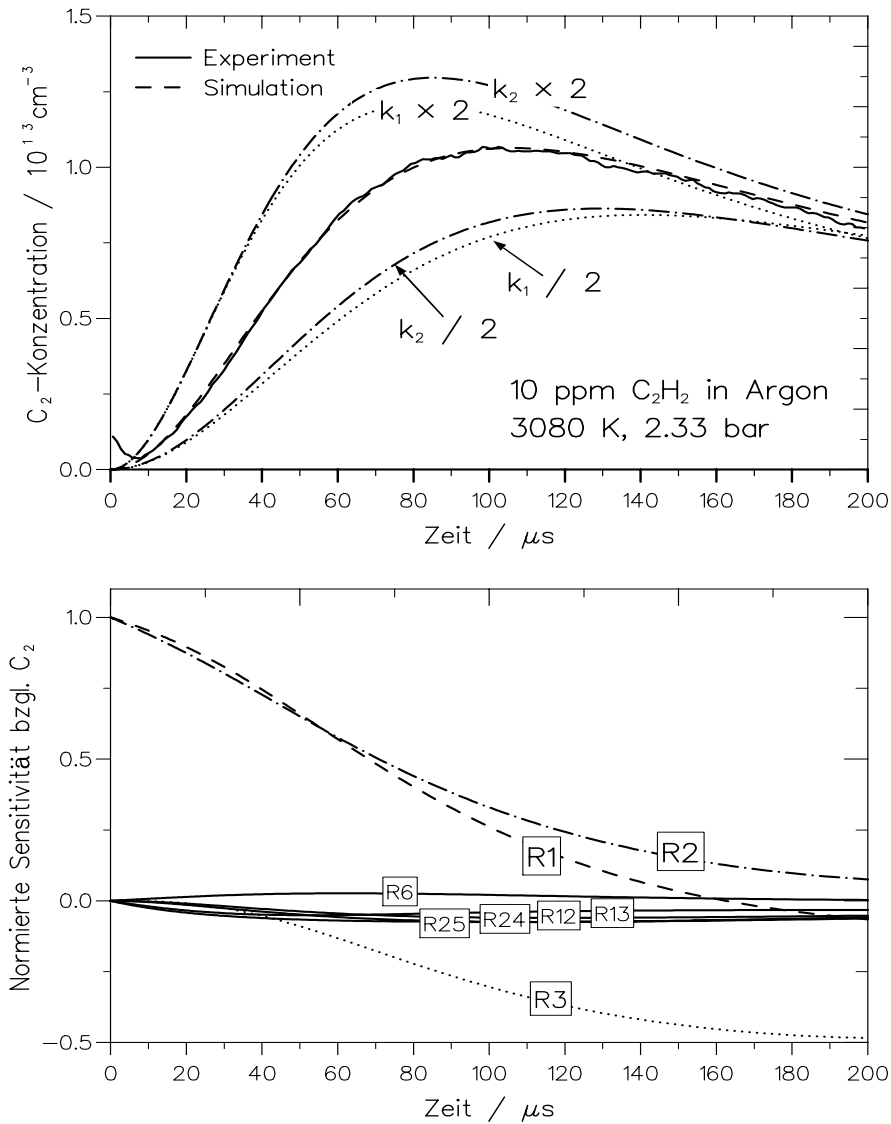


Abbildung 5.6: Oben: C_2 -Anstieg bei einem typischen C_2H_2 -Pyrolyse-Experiment. Simulationen mit optimalen (k_1, k_2) -Werten und Variationen dieser Werte um den Faktor 2. Unten: Sensitivitätsanalyse bezüglich C_2 zu der optimalen Simulation dieses Experimentes.

das C_2 -Profil. Anhand des in Abb. 5.6 dargestellten Ergebnisses ist zu erkennen, daß (R1) und (R2) annähernd den gleichen Einfluß auf die C_2 -Profile haben. Es stellt sich daher die Frage, ob zu jedem Experiment nur eine Kombination von k_1 und k_2 -Werten existiert, mit der eine optimale Anpassung möglich ist, oder ob eine Verkleinerung des einen Koeffizienten durch eine Vergrößerung des anderen kompensiert werden kann, so daß eine Vielzahl von (k_1, k_2) -Kombinationen die gleiche Simulation liefern würde.

Um dies zu klären, wurde mit Hilfe des Computerprogramms [47] für sämtliche (k_1, k_2) -Kombinationen innerhalb eines Intervalls die Summe der Fehlerquadrate

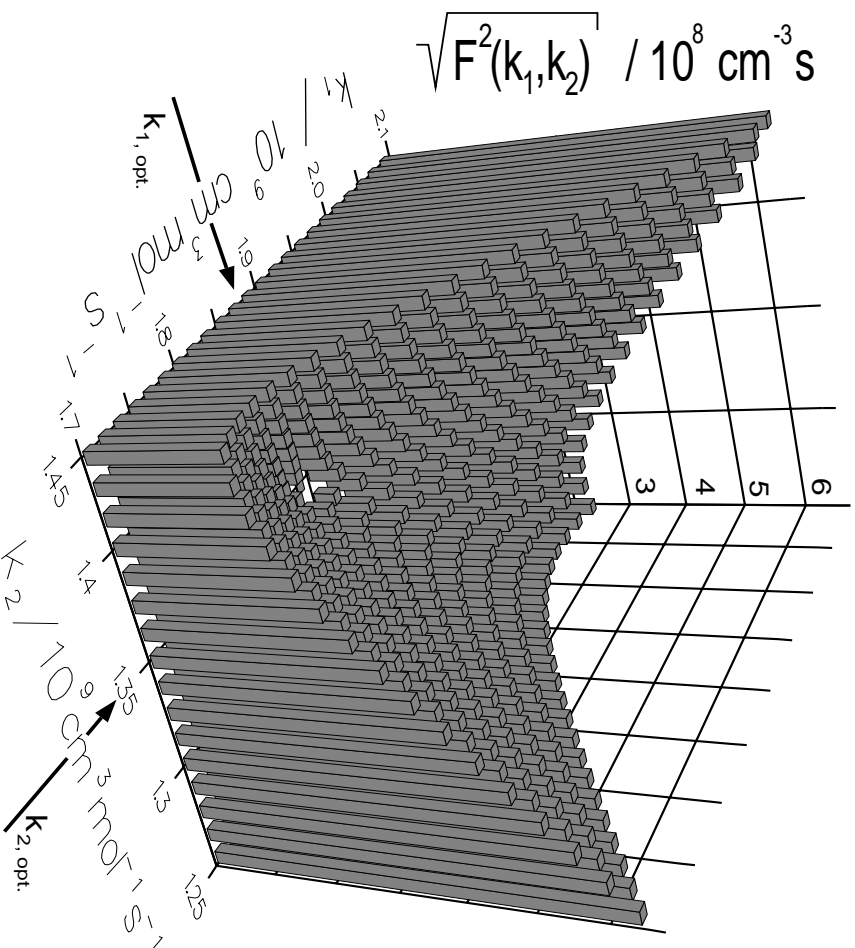


Abbildung 5.7: Summe der Fehlerquadrate als Maß für die Abweichung zwischen gemessener und berechneter C_2 -Konzentration bei Variation von k_1 und k_2 .

$F^2(k_1, k_2)$, bzw. $\sqrt{F^2(k_1, k_2)}$, als direktes Maß für die Abweichung zwischen dem gemessenen und den simulierten C_2 -Konzentrationsverläufen $[C_2](t)_{exp.}$ und $[C_2](t, k_1, k_2)_{sim.}$ berechnet (siehe Gl. 2.19). Das Ergebnis einer solchen Rechnung, die für das Experiment aus Abb. 5.6 durchgeführt wurde, ist 3-dimensional in Abb. 5.7 dargestellt. Man erkennt, daß nur für das Wertepaar $k_1 = 1.88 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 1.35 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mit dem auch die optimal angepaßte Simulation in Abb. 5.6 durchgeführt wurde, $F^2(k_1, k_2)$ minimiert werden kann. Dieses Beispiel zeigt, daß anhand eines C_2 -Profils beide Reaktionskoeffizienten eindeutig bestimmt werden können.

Die bei der Auswertung von 38 Experimenten mit C_2H_2 -Anfangskonzentrationen von 5 bis 50 ppm im Temperaturbereich $2580 \text{ K} \leq T \leq 3830$ erhaltenen Werte von k_1 und k_2 sind in den beiden Arrheniusdiagrammen in Abb. 5.8 und Abb. 5.9 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit von k_1 kann bis etwa 3100 K gut durch den als gepunktete Linie dargestellten Arrheniusausdruck:

$$k_1 = 4.77 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-52335K/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

beschrieben werden. Für höhere Temperaturen zeigt sich eine leichte negative

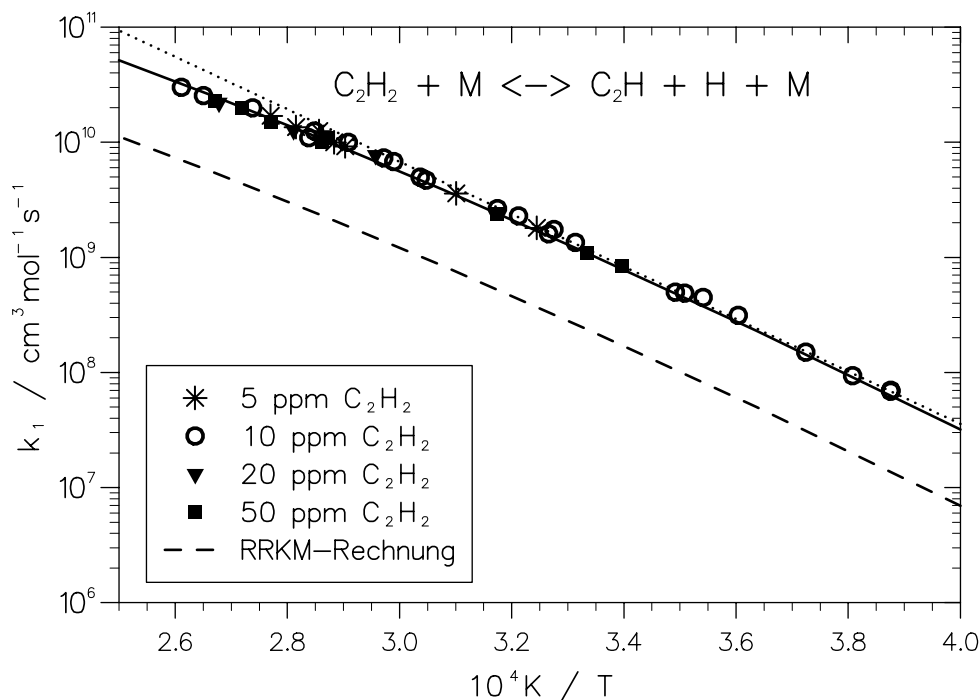


Abbildung 5.8: Experimentell ermittelte Werte für den Reaktionskoeffizienten k_1 im Vergleich zu dem Ergebnis einer Standard-RRKM-Rechnung zum C_2H_2 -Zerfall.

Krümmung, die sich zwanglos durch einen modifizierten Arrheniusausdruck darstellen läßt:

$$k_1 = 7.0 \cdot 10^{39} \cdot T^{-6.06} \cdot \exp(-67130K/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Bei 3000 K liegt der hier bestimmte Wert für k_1 um den Faktor 2 über dem von Warnatz [40] empfohlenen Wert, jedoch noch innerhalb der dort angegebenen Fehlergrenzen.

Der Reaktionskoeffizient k_2 kann im gesamten Temperaturbereich gut durch den in Abb. 5.9 als gepunktete Linie eingezeichneten Arrheniusausdruck

$$k_2 = 8.0 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-41100K/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

dargestellt werden.

Die hier gemessenen Werte für k_1 und k_2 können mit theoretischen Vorhersagen nach der Standard-RRKM-Theorie verglichen werden. Hierzu wurden Rechnungen mit dem

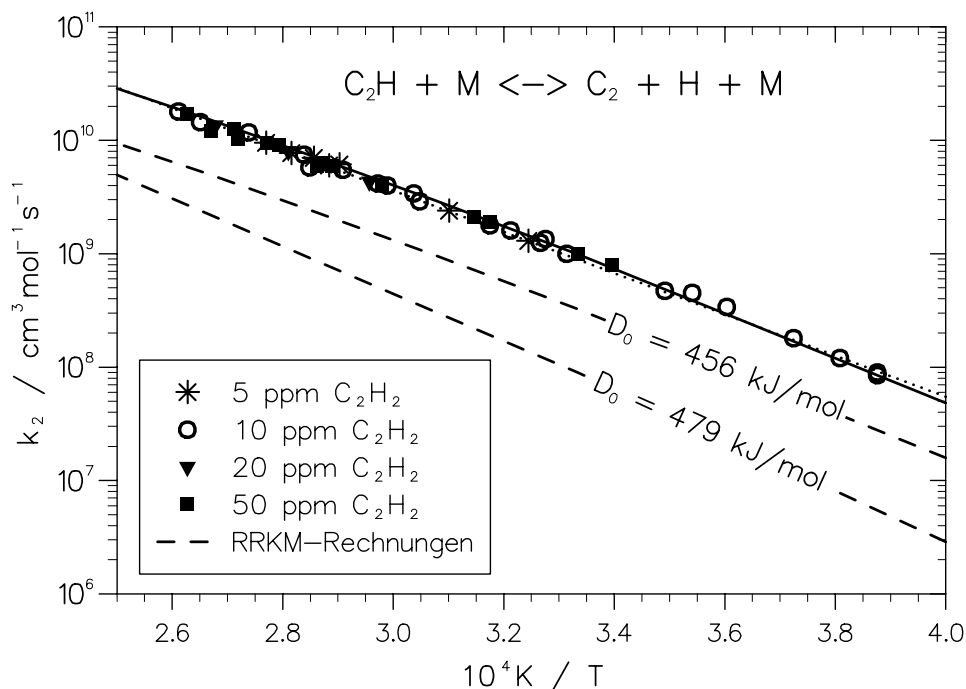


Abbildung 5.9: Experimentell ermittelte Werte für k_2 und die Ergebnisse zweier Standard-RRKM-Rechnungen zum C_2H -Zerfall mit unterschiedlichen Dissoziationsenergien.

Programm UNIMOL [39] durchgeführt. Die wichtigsten Parameter für diese Rechnungen sind die Dissoziationsenergien D_0 und die Größe $\langle \Delta E_{down} \rangle$ als Maß für den Energieübertrag bei der Stoß-Aktivierung/Deaktivierung. Der Parameter $\langle \Delta E_{down} \rangle$ hängt im wesentlichen vom Stoßpartner und von der Temperatur ab, typisch sind Werte von einigen kJ/mol. Für die hier durchgeführten Rechnungen wurde ein Wert von $\langle \Delta E_{down} \rangle = 7 \text{ kJ/mol}$ verwendet. Diesen Wert empfiehlt Tsang [35] für den Stoßpartner Argon bei Verbrennungstemperaturen ($T > 1500 \text{ K}$), basierend auf Untersuchungen von Zerfallsreaktionen verschiedener kleiner Kohlenwasserstoffe. Ähnliche Werte werden auch in anderen Studien zu Kohlenwasserstoff- und Silan-Zerfallsreaktionen empfohlen [93], [58]. Die Dissoziationsenergie D_0 ist identisch mit der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_0^0$ von (R1) bzw. (R2). Aus den in [20] angegebenen thermodynamischen Daten von C_2H_2 , C_2H und H ergibt sich für (R1) ein Wert von $D_0(\text{HCC-H}) = 550.2 \text{ kJ/mol}$. Dieser Wert in sehr guter Übereinstimmung ($\pm 5 \text{ kJ/mol}$) mit den Ergebnissen neuerer experimenteller und theoretischer Studien zu $D_0(\text{HCC-H})$ [94], [95], [96]. Die Dissoziationsenergie für (R2) wird weiter unten diskutiert. Weitere zur Berechnung benötigte Molekülparameter sind im Anhang A.1 aufgeführt.

Das Ergebnis der RRKM-Rechnung für (R1) ist als gestrichelte Linie in Abb. 5.8 dargestellt. Wie zu erkennen, liegt der Absolutwert deutlich unter den experimentellen Resultaten, während die Temperaturabhängigkeit von k_1 sehr gut wiedergegeben wird. Die starke Abweichung zwischen Theorie und Experiment kann nicht allein auf Ungenauigkeiten der verwendeten Parameter zurückgeführt werden. Kürzlich veröffentlichte theoretische Untersuchungen von Kiefer et al. [97] und Wagner et al. [98], [99] zeigen jedoch, daß in bestimmten Fällen H-Atom-Abspaltungsreaktionen durch die Standard-RRKM-Theorie nicht korrekt beschrieben werden. Kann das abzuspaltende H-Atom nach thermischer Anregung des Ausgangsmoleküls Rotationsbewegungen um dieses ausführen, so resultiert aus der 3-dimensionalen Betrachtung dieser gehemmten Rotationen eine stark erhöhte Zustandsdichte an der Reaktionsschwelle D_0 . Dies wiederum führt zu einem erhöhten Koeffizienten für die Zerfallsreaktion. Wie in [97] gezeigt, kann dies bei Reaktionen im Niederdruckbereich durch einen einfachen multiplikativen Faktor $F_{int-Rot}$ gegenüber dem Standard-RRKM-Resultat berücksichtigt werden. Für C_2H_2 ergibt sich nach einer in [97] dargestellten, aufwendigen Rechnung, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, ein Faktor von $F_{int-Rot} \approx 4$. Wie in Abb. 5.8 anhand der durchgezogenen Linie dargestellt, lassen sich die experimentell gefundenen Werte für k_1 durch Multiplikation des Standard-RRKM-Resultates mit einem konstanten Faktor von 4.8 für den gesamten untersuchten Temperaturbereich nahezu perfekt beschreiben. Das in [99], [97], [98] vorgeschlagene Modell wird somit durch die Ergebnisse dieser Arbeit unterstützt.

In Abb. 5.9 sind mit den beiden gestrichelten Linien Ergebnisse zweier RRKM-Rechnungen zu (R2) mit unterschiedlichen Dissoziationsenergien dargestellt. Die untere der beiden Linien zeigt eine Rechnung mit $D_0(CC-H) = 479.0$ kJ/mol. Dieser Wert ergibt sich nach Gl. 2.8 aus den in [20] und [24] gegebenen aktuellen thermodynamischen Daten von C_2H , C_2 und H. Wie zu erkennen, liegt das Ergebnis nicht nur mit einem Faktor von 7-12 deutlich unter den experimentellen Werten, auch die Temperaturabhängigkeit von k_2 wird nicht richtig wiedergegeben. Wie weiter oben schon erwähnt und in Kapitel 5.1.3 ausführlich diskutiert, wird in dieser Arbeit eine Absenkung der in [20] und [24] angegebenen Enthalpiewerte für C_2 um 23 kJ/mol empfohlen. Wird der Berechnung der Dissoziationsenergie von (R2) die reduzierte C_2 -Enthalpie zugrundegelegt, so ergibt sich ein Wert von $D_0(CC-H) = 456.0$ kJ/mol. Dissoziationsenergien für (R2), die deutlich unter dem Wert von 479.0 kJ/mol liegen, werden

auch in verschiedenen aktuellen experimentellen und theoretischen Studien empfohlen, wobei die absoluten Werte hier zwischen $D_0 = 424$ kJ/mol und $D_0 = 468$ kJ/mol variieren [100], [101], [102]. Die obere der beiden gestrichelten Linien in Abb. 5.9 zeigt das Ergebnis einer mit $D_0 = 456.0$ kJ/mol durchgeführten RRKM-Rechnung. Das RRKM-Resultat liegt jetzt nur um den Faktor 3 unter den experimentellen Werten und die Temperaturabhängigkeit von k_2 wird richtig wiedergegeben. Die verbleibende Abweichung zu den experimentellen k_2 -Werten kann möglicherweise auch hier durch das in [99], [97], [98] vorgeschlagene Modell der gehemmten Rotationen erklärt werden. Eine in Bezug auf Dissoziationsenergie und Molekülkonfiguration mit (R2) vergleichbare Reaktion ist die thermische H-Atom-Abspaltung von HCN. Für diese Reaktion geben Kiefer et al. [97] einen konstanten Korrekturfaktor von $F_{int-Rot} \approx 2.6$ gegenüber der Standard-RRKM-Rechnung an. Wie die durchgezogene Linie in Abb. 5.9 zeigt, werden hier die experimentell gefundenen Werte für k_2 durch Multiplikation des Standard-RRKM-Resultates mit einem Korrekturfaktor von 3 im gemessenen Temperaturbereich sehr gut wiedergegeben.

5.1.2 Untersuchung der nachfolgenden C₂-Reaktionen

Die zur Bildung von C und C₃ führende Bimolekularreaktion (R3) sowie der thermische Zerfall von C₂ (R4) sollen hier näher diskutiert werden.

Ein typisches, zur Untersuchung der Reaktion (R3) verwendetes Experiment ist in der oberen Hälfte von Abb. 5.10 anhand der verrauschten Linie zu erkennen. Die gestrichelten Linien zeigen Simulationsrechnungen, wobei die beste Übereinstimmung für dieses Experiment mit einem Koeffizienten von $k_3 = 2.90 \cdot 10^{14}$ cm³mol⁻¹s⁻¹ erreicht wurde. Die zusätzlich eingezeichneten Simulationen, bei denen dieser Wert um den Faktor 2 variiert wurde, demonstrieren den starken Einfluß von k_3 auf die beobachtete Rückbildung der C₂-Konzentration. Dies verdeutlicht auch eine Sensitivitätsanalyse bezüglich C₂, deren Ergebnis in der unteren Hälfte von Abb. 5.10 dargestellt ist. Nach der durch (R1) und (R2) dominierten C₂-Bildung in den ersten 25 μ s ist (R3) die einzige Reaktion mit einem nennenswerten Einfluß auf das C₂-Profil. Der C₂-Zerfall (R4) ist bei den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen ebenso vernachlässigbar wie die weiter unten in Kap 5.2 diskutierten und in der Rechnung mitberücksichtigten Sekundärreaktionen (R5) bis (R60) aus Tabelle 5.1.

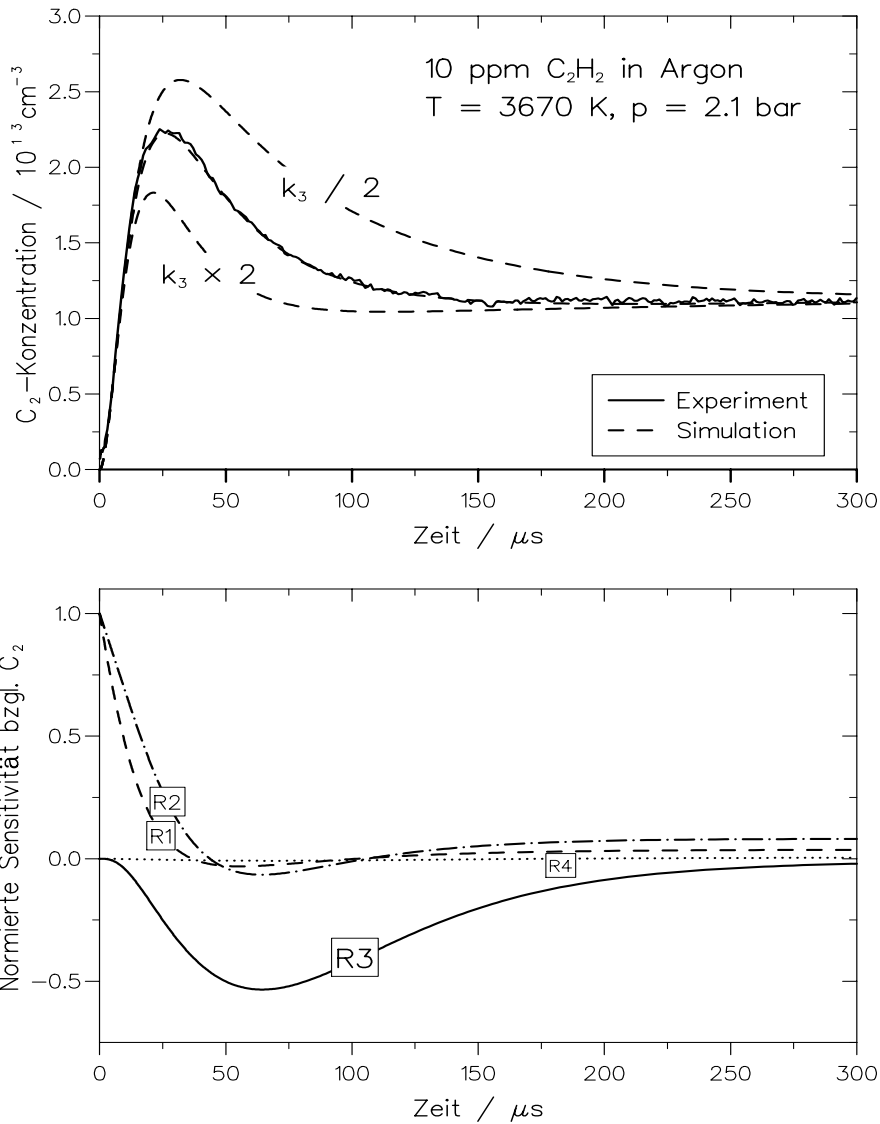


Abbildung 5.10: Oben: Zur Untersuchung der Reaktion $C_2 + C_2 \rightleftharpoons C + C_3$ verwendetes C_2 -Profil mit Simulationsrechnungen. Unten: Zugehörige Sensitivitätsanalyse bezüglich C_2 .

Die aus der Auswertung von 37 Experimenten mit C_2H_2 -Anfangskonzentrationen von 10, 20 und 50 ppm im Temperaturbereich $2870 \text{ K} \leq T \leq 4710$ resultierenden Werte für k_3 sind in dem Arrheniusdiagramm in Abb. 5.11 dargestellt. Die Meßwerte zeigen keine Temperaturabhängigkeit und können mit einer Standardabweichung von etwa 20 % durch einen Reaktionskoeffizienten:

$$k_3 = 3.20 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

angenähert werden. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Lennard-Jones-Stoßfrequenz, die sich nach Gl. 2.11 zu $Z_{LJ} = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnet. Da die Wahrscheinlichkeit eines reaktiven Zusammenstoßes für (R3) nach einfachen geometri-

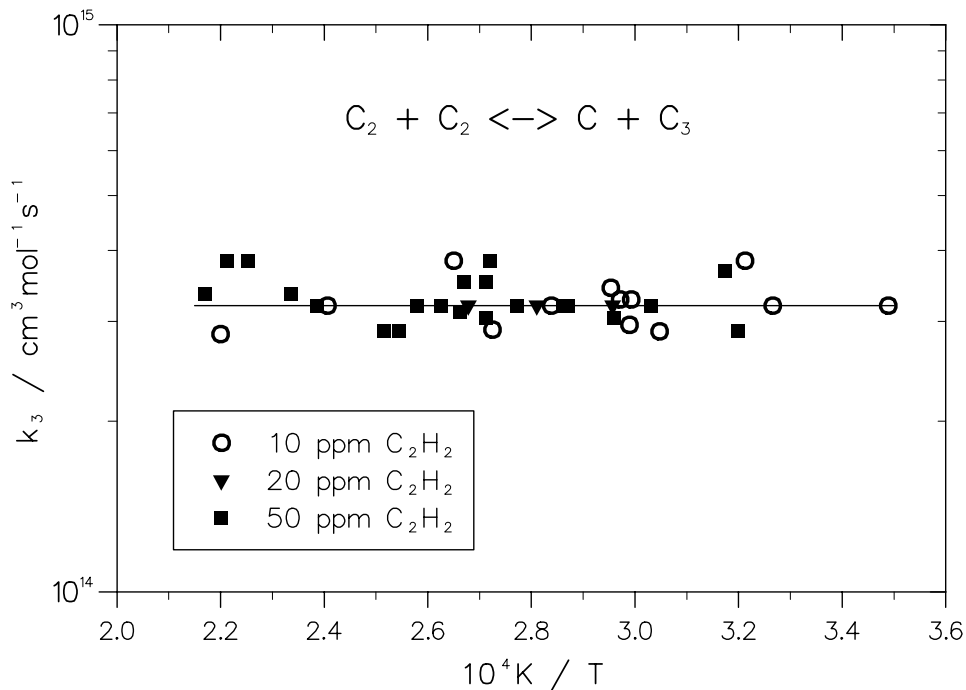


Abbildung 5.11: Ermittelte Reaktionskoeffizienten für (R3).

schen Betrachtungen nicht von der Anordnung der C_2 -Radikale zueinander abhängt, ist ein sterischer Faktor von $P \approx 1$ und damit ein hoher Frequenzfaktor bzw. Reaktionskoeffizient plausibel. Hohe Frequenzfaktoren und vernachlässigbare Aktivierungsenergien werden für exotherme Radikal-Radikal-Reaktionen häufig beobachtet. Ein ähnlich hoher Reaktionskoeffizient für (R3) von $k_3 \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wurde auch in Experimenten zur C_2 -Bildung beim thermischen Zerfall von C_{60} und C_{70} -Fullerenen gemessen [103], [104].

Die C_2 -Zerfallsreaktion (R4) zeigt innerhalb der Meßzeit von $1000 \mu\text{s}$ erst für Temperaturen oberhalb 3900 K einen signifikanten, reaktionskinetisch auswertbaren Einfluß auf die C_2 -Profile. Ein zur Untersuchung von (R4) bei 4520 K durchgeführtes Experiment ist in der oberen Hälfte von Abb. 5.12 dargestellt. Die optimale Anpassung an das experimentelle Profil wurde hier mit einem Wert von $k_4 = 2.20 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erreicht. Der Einfluß einer Variation von k_4 wird hier wieder durch zusätzlich eingezeichnete Simulationsrechnungen verdeutlicht. Die in der unteren Hälfte dargestellte Sensitivitätsanalyse bezüglich C_2 zeigt, daß nach etwa $50 \mu\text{s}$ die Reaktion (R4) dominiert und Sekundärreaktionen auch hier vernachlässigbar sind.

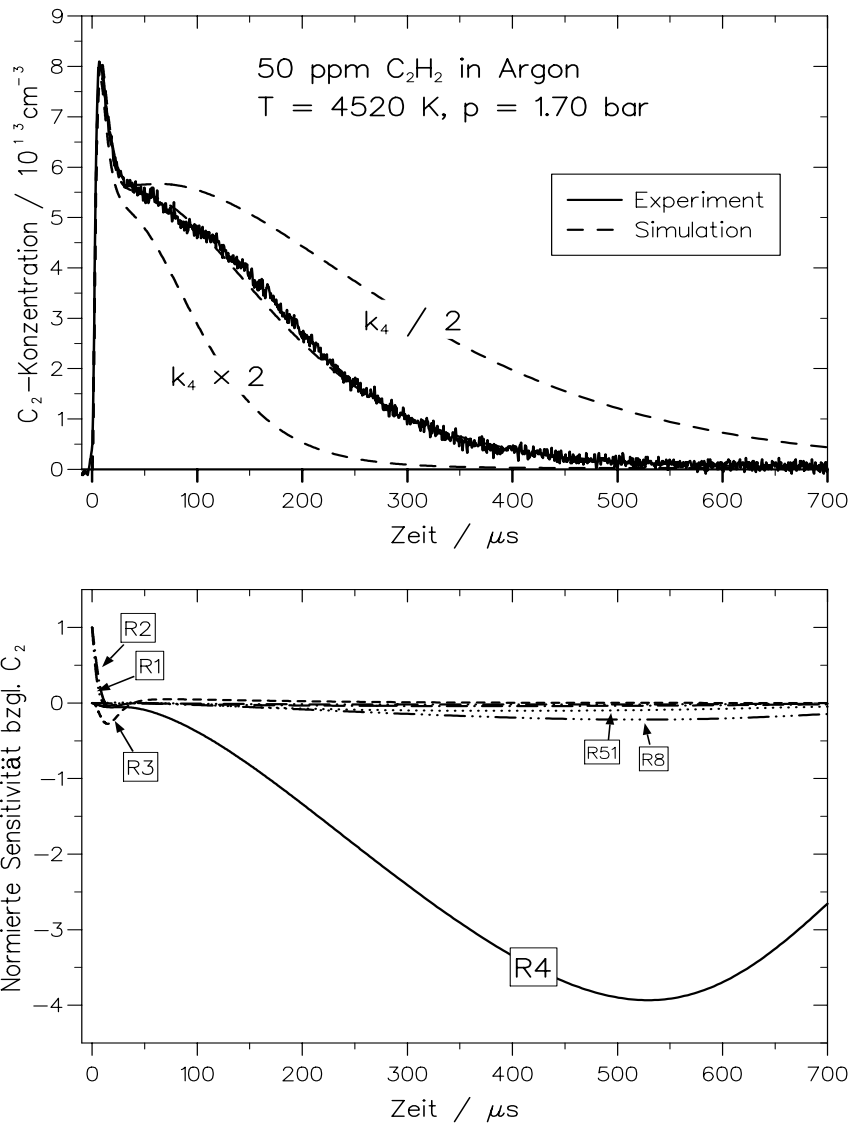


Abbildung 5.12: Oben: Zur Untersuchung der Reaktion $C_2 + M \rightarrow C + C$ verwendetes C_2 -Profil mit Simulationsrechnungen. Unten: Zugehörige Sensitivitätsanalyse bezüglich C_2 .

Die bei der Auswertung von 35 Experimente mit Anfangskonzentrationen zwischen 5 und 50 ppm C_2H_2 im Temperaturbereich $3930 \text{ K} \leq T \leq 5450$ bestimmten Werte für k_4 sind in Abb. 5.13 dargestellt. Da die Zerfallsreaktion (R4) bei den hier vorliegenden Drücken im Niederdruckbereich liegt, wird k_4 als Reaktionskoeffizient zweiter Ordnung dargestellt. Die Meßpunkte lassen sich mit einer Standardabweichung von etwa 30 % durch den folgenden Arrheniusausdruck annähern:

$$k_4 = 5.6 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-57800K/T) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Die hier bestimmte Aktivierungsenergie von $480 \pm 30 \text{ kJ/mol}$ beträgt etwa 80 % der

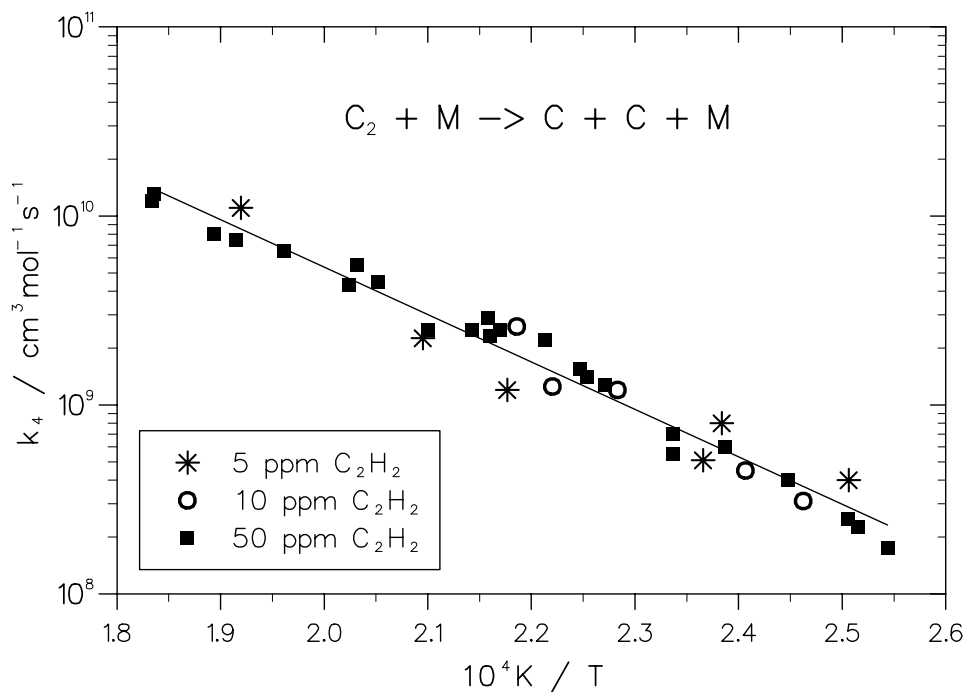


Abbildung 5.13: Ermittelte Reaktionskoeffizienten für (R3).

Dissoziationsenergie von (R4), für die in der Literatur Werte um 600 ± 20 kJ/mol angegeben werden [102], [105], [106], [107], [108]. Weitergehende theoretische Betrachtungen im Rahmen der RRKM-Theorie können für den hier vorliegenden Zerfall eines zweiatomigen Moleküls nicht durchgeführt werden, da sich der zur Rechnung benötigte aktivierte Komplex nicht definieren läßt [33]. Frequenzfaktoren im Bereich $10^{14} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} < A_j < 10^{15} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ sowie Aktivierungsenergien von 78 % bis 95 % der Dissoziationsenergie sind jedoch typisch für Zerfallsreaktionen zweiatomiger Moleküle im Niederdruckbereich. Als Beispiel seien hier der thermische Zerfall von CN, CH, H_2 oder O_2 genannt [91].

Der Literaturvergleich von Abb. 5.14 zeigt, daß der hier gefundene Ausdruck für k_4 etwa um den Faktor 10 über dem in der Studie von Beck et al. angegebenen Koeffizienten [88] liegt. Diese Ergebnisse müssen jedoch als sehr ungenau angesehen werden, da sie mit sehr hohen Ausgangskonzentrationen und einer nicht-quantitativen Emissionsmeßtechnik gewonnen wurden. Weiterhin wurde die Interpretation mit einem stark vereinfachtem Mechanismus durchgeführt, der z.B. Reaktion (R3) nicht enthält. Weitere direkte Messungen zu (R4) wurden bisher nicht durchgeführt. Es finden sich in

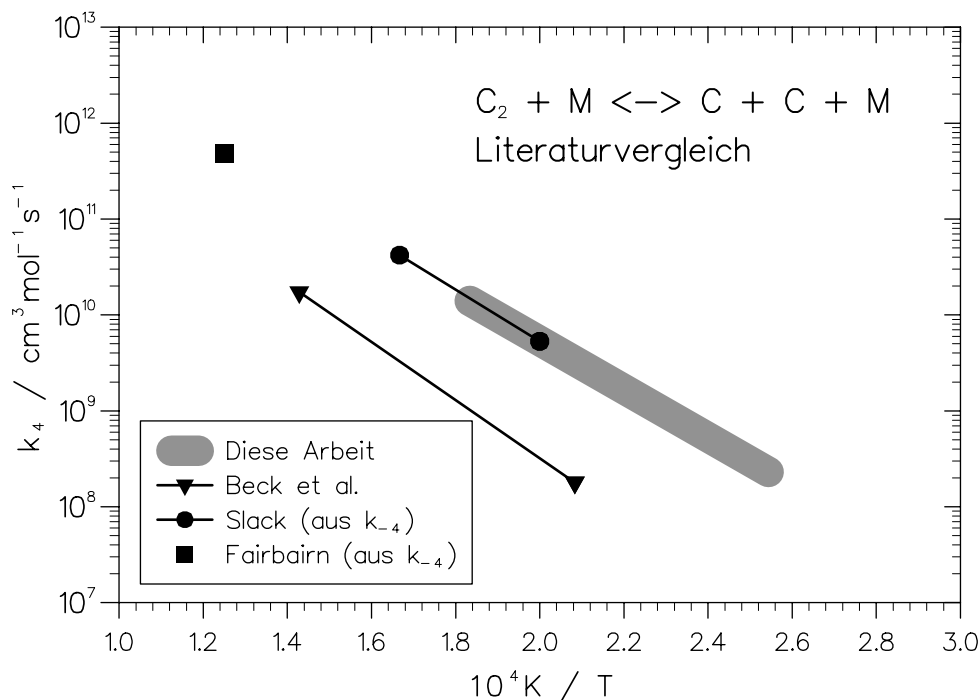


Abbildung 5.14: Vergleich des in dieser Arbeit gefundenen Koeffizienten für den C_2 -Zerfall mit Literaturdaten.

der Literatur zwei Arbeiten, bei denen die Rückreaktion von (R4) untersucht wurde. In der Studie von Slack [109] zum Zerfall von CN-Radikalen wird für den Temperaturbereich $5000 \text{ K} \leq T \leq 6000 \text{ K}$ ein Wert von $k_{-4} = 1.8(\pm 1) \cdot 10^{21} \cdot T^{-1.6} \text{ cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ angegeben. Fairbairn empfiehlt für Temperaturen um 8000 K einen Wert von $k_{-4} = 1.09 \cdot 10^{15} \text{ cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ basierend auf Messungen zum CO- und CN-Zerfall [110], [111]. Hieraus können mit den Gleichgewichtsbeziehungen von Gl. 2.4 bis 2.6 über die thermodynamischen Daten von C und C_2 die entsprechenden Werte für k_4 abgeleitet werden. Für die Enthalpie wurde der in dieser Arbeit vorgeschlagene, um 23 kJ/mol gegenüber dem JANAF-Wert reduzierte Wert verwendet. Der Literaturvergleich in Abb. 5.14 zeigt, daß die resultierenden Werte sehr gut mit dem in dieser Arbeit gefundenen Ausdruck für k_4 übereinstimmen.

5.1.3 Absenkung der absoluten Enthalpie des C_2 -Radikals

Es ist schon verschiedentlich darauf hingewiesen worden, daß die Simulation der gemessenen C_2 -Profile mit einer angepaßten Gleichgewichtskonstante $K_{c,3}$ der Reaktion (R3) durchgeführt wurde. Die hierzu vorgenommene Modifikation der Bildungsenthalpie des C_2 -Radikals sollen in diesem Kapitel näher diskutiert werden.

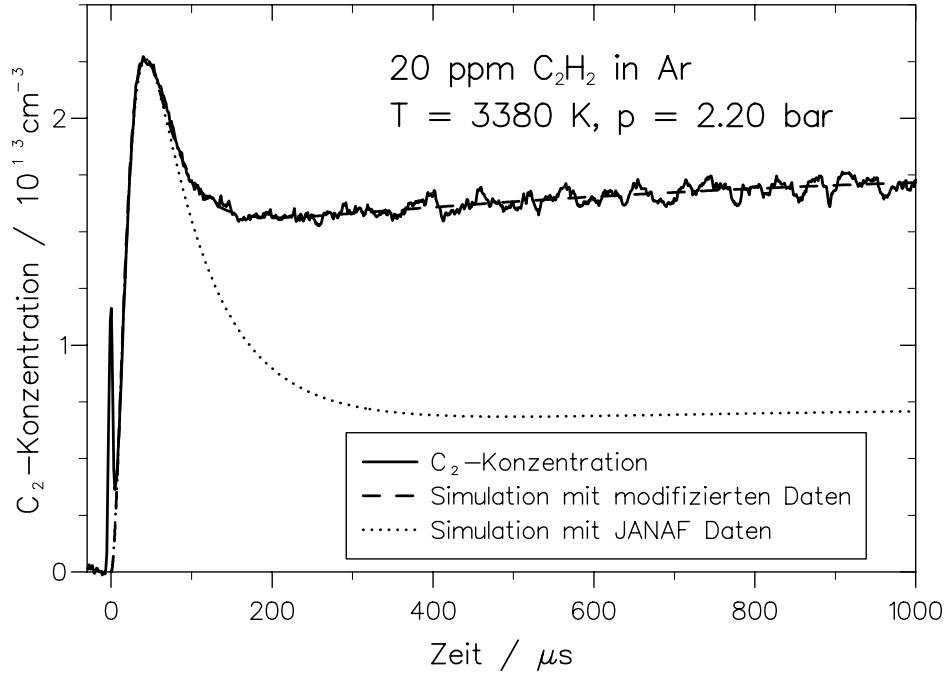


Abbildung 5.15: Experimentelles C_2 -Profil mit einer Simulation basierend auf den thermodynamischen Daten der JANAF-Tafeln und einer Simulation mit modifizierten Daten.

Die Gleichgewichtskonstante $K_{c,3}$ berechnet sich nach den Gleichungen 2.5 und 2.6 aus der Gibbschen Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_{T,3}^0$ von (R3) und damit nach Gleichungen 2.7 und 2.8 aus den Enthalpien H_T^0 und Entropien S_T^0 von C, C_2 und C_3 . Diese Daten sind für C, C_2 und C_3 in den JANAF-Tafeln [24] publiziert. Werte, die sich in neueren Datensammlungen finden [20], [21], sind im wesentlichen unverändert aus den JANAF-Tafeln übernommen worden. Abbildung 5.15 zeigt zwei Simulationsrechnungen zu einem experimentellen C_2 -Profil, welches mit einer C_2H_2 -Anfangskonzentration von 20 ppm bei 3380 K und 2.20 bar durchgeführt wurde. Die gepunktete Linie zeigt eine Simulation, bei der die H_{3380}^0 und S_{3380}^0 -Werte für C, C_2 und C_3 aus den JANAF-Tafeln verwendet wurden. Das berechnete Plateau in der C_2 -Konzentration liegt in diesem Fall deutlich unter dem gemessenen Wert. Verantwortlich für die Höhe des C_2 -Plateaus ist die Rückreaktion von (R3), durch die sich ein Quasigleichgewicht zwischen der C_2 -Konzentration auf der einen und den C- und C_3 -Konzentrationen auf der anderen Seite einstellt. Um die Simulation an das gemessene C_2 -Profil anzupassen, muß folglich der Koeffizient k_{-3} der Rückreaktion (R-3) vergrößert werden. Dies ist nach Gl. 2.4 gleichbedeutend ist mit einer Verkleinerung der Gleichgewichtskonstante $K_{c,3}$ und

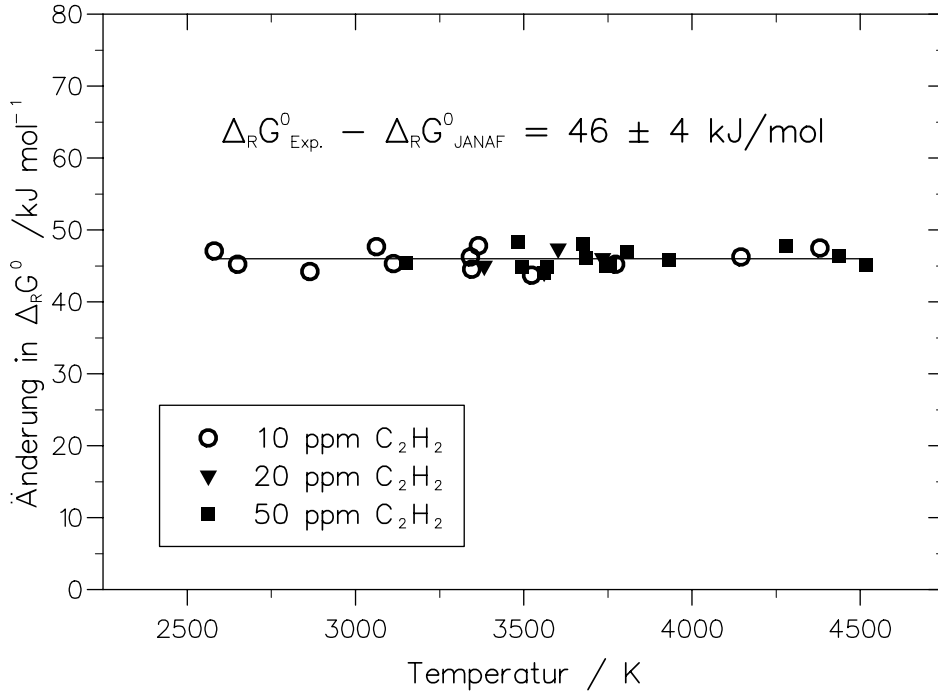


Abbildung 5.16: Zur Anpassung an experimentelle C₂-Profile benötigte Veränderung der Gibbschen Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^0_{T,3}$ relativ zu dem aus den JANAF-Tafeln berechneten Wert.

damit einer Erhöhung der Gibbschen Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^0_{T,3}$. Für das gezeigte Beispiel ergibt sich aus den JANAF-Werten eine Gleichgewichtskonstante von $K_{c,3} = 10.0$, während eine optimale Anpassung an das gemessenen Profil mit einem kleineren Wert von $K_{c,3} = 1.9$ erreicht wird. Die hierzu notwendige Veränderung von $\Delta_R G^0_{T,3}$ beträgt 46 kJ/mol. Wie in Abb. 5.16 für 30 Experimenten dargestellt, lag dieser Wert im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 2580 K bis 4520 K konstant bei $\Delta_R G^0_{T,3,Exp} - \Delta_R G^0_{T,3,JANAF} = 46 \pm 4$ kJ/mol. Da nach Gl. 2.7 die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^0_{T,3}$ als Konstante und die Reaktionsentropie $\Delta_R S^0_{T,3}$ linear mit der Temperatur in $\Delta_R G^0_{T,3}$ eingeht, ist eine konstante Erhöhung von $\Delta_R H^0_{T,3}$ um 46 kJ/mol die plausibelste Beschreibung der temperaturunabhängigen Variation von $\Delta_R G^0_{T,3}$. Dies kann durch eine Erhöhung der Enthalpie von C oder C₃ um diesen Betrag oder durch eine Absenkung des Wertes für C₂ um die Hälfte, also 23 kJ/mol, oder durch eine Kombination aus beidem erreicht werden. Ein Veränderung der in [24] publizierte Werte für C-Atome scheint nicht plausibel, da sich die Enthalpie für kleine Atome mit hoher Genauigkeit berechnen läßt. Von den verbleibenden Möglichkeiten - Anhebung der C₃-Enthalpie, H^0_{T,C_3} , um 46 kJ/mol oder Absenkung der C₂-Enthalpie, H^0_{T,C_2} , um 23 kJ/mol - ist aus

den im Folgenden erläuterten Gründen die letztere am wahrscheinlichsten.

Eine Verringerung des JANAF-Wertes von H_{T,C_2}^0 um etwa 20 kJ/mol wird sowohl in einer experimentellen Studie basierend auf spektroskopischen Messungen [102] als auch in zwei theoretischen Studien [106], [112] vorgeschlagen. Ein weiteres Indiz ist die gemessene geringe Aktivierungsenergie für den Reaktionskoeffizient k_2 des C_2H -Zerfalls (R2). Dieser konnte durch eine Verringerung der Dissoziationsenergie $D_{C_2H}^0 = H_{0,C_2}^0 + H_{0,H}^0 - H_{0,C_2H}^0$ um etwa den gleichen Wert von 23 kJ/mol erklärt werden (siehe Abb. 5.9). Da die H_T^0 -Werte für H-Atome sehr gut bekannt sind und auch für C_2H nach den gut übereinstimmenden neueren Messungen zu $D_0(HCC-H)$ [94], [95], [96] als relativ genau bekannt angenommen werden können [20], [80], ist auch hier die Absenkung der Enthalpie von C_2 die plausibelste Erklärung. Schließlich zeigte sich bei den im Folgenden diskutierten Experimenten mit hohen C_2H_2 -Anfangskonzentrationen (Kap. 5.2) sowie bei den in Kap. 6.1 vorgestellten C_2 -Messungen in $C_2H_2/H_2/Ar$ -Systemen, daß sich mit der vorgeschlagenen Absenkung von H_{T,C_2}^0 die gemessenen Profile für sehr unterschiedliche Reaktionsbedingungen konsistent beschreiben lassen. Eine Erhöhung der Enthalpie von C_3 ermöglicht hingegen nur die Beschreibung von Experimenten mit C_2H_2 -Anfangskonzentrationen unter 50 ppm und erlaubt keine befriedigende Simulation der in anderen Reaktionssystemen gemessenen C_2 -Profile.

Die Notwendigkeit einer Modifikation thermodynamischer Daten von C, C_2 oder C_3 zeigte sich auch bei Studien zum thermischen Zerfall von C_{60} und C_{70} -Fullerenen [103], [104]. Dort wurde bei einer Absenkung der Enthalpie von C_2 um etwa 24 kJ/mol gegenüber dem JANAF-Wert eine optimale Simulation der gemessenen C_2 -Profile möglich.

Führt man die hier empfohlene Absenkung von H_{T,C_2}^0 um 23 kJ/mol nach Gl. 2.9 auf eine Änderung der Standardbildungsenthalpie von C_2 zurück, so entspricht dies einer Reduzierung des $\Delta_f H_{298}^0$ -Wertes für C_2 von 837.6 kJ/mol auf 814.6 kJ/mol.

5.2 Untersuchung eines komplexen Mechanismus bei relativ hohen Konzentrationen

Über das Studium einzelner Elementarreaktionen hinaus ist eine weitere wichtige Auf-

gabe von kinetischen Untersuchungen die Verifikation von Reaktionsmechanismen, mit denen ein Reaktionssystem möglichst umfassend beschrieben werden kann. Die in dieser Arbeit durchgeführten C_2 -Messungen bei höheren C_2H_2 -Ausgangskonzentrationen von bis zu 500 ppm sollen hier im Hinblick auf eine Validierung, Modifizierung und Erweiterung der in der in der Literatur angegebenen Reaktionsmechanismen zur Acetylenpyrolyse diskutiert werden.

Zur Pyrolyse von Acetylen gibt es eine Vielzahl von Arbeiten für einen weiten Temperaturbereich von 625 K [79] bis 3500 K [80]. Dort werden jeweils einzelne Teilmechanismen zur Beschreibung der unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen gemessenen Spezies angegeben. Etwas vereinfachend können bei der Acetylenpyrolyse zwei Temperaturbereiche unterschieden werden [113]. Während bei tiefen Temperaturen ($T \ll 1500$ K) molekulare Polymerisierungsreaktionen dominieren, ist die Hochtemperaturpyrolyse ($T \gg 1500$ K) im wesentlichen durch Kettenreaktionen kleiner Radikale bestimmt. Der aktuelle Kenntnisstand zur Hochtemperaturpyrolyse von Acetylen wird in den Arbeiten von Kiefer et al. [80], [113] und Kern et al. [114] zusammengefaßt. Dort wird auch festgestellt, daß sich mit den bekannten Reaktionsmodellen nicht alle Meßergebnisse zufriedenstellend erklären lassen. In einer der Arbeiten [80] wird vermutet, daß kleine Kohlenstoffradikale wie C_3 und C_4 , eine wesentliche, noch unverstandene Rolle spielen. In allen Studien wird betont, daß eine genaue Kenntnis der thermodynamischen Daten der beteiligten Spezies für Modellrechnungen entscheidend ist.

Wie sich eine Erhöhung der C_2H_2 -Anfangskonzentration bei ansonsten vergleichbaren Reaktionsbedingungen auf den C_2 -Verlauf auswirkt, ist in Abbildung 5.17 zu erkennen. Das bei niedrigen Anfangskonzentrationen charakteristische Maximum zu Beginn des C_2 -Profils wird von einem zweiten, langsameren Anstieg überlagert und ist bei dem oberen Experiment mit $[C_2H_2]_0 = 500$ ppm fast nicht mehr zu erkennen. Die C_2 -Konzentration erreicht hier bei etwa 300 μs ein flaches Maximum und nimmt zum Ende der Versuchszeit hin wieder leicht ab. Die als gestrichelte Linien dargestellten Simulationsrechnungen wurden mit dem im folgenden diskutierten Mechanismus von Tabelle 5.1 durchgeführt. Insgesamt wurden 10 Experimente mit Anfangskonzentrationen von $[C_2H_2]_0 = 100$ bis 500 ppm im Temperaturbereich $3100 \text{ K} \leq T \leq 3700 \text{ K}$ durchgeführt. Zur Simulation der hierbei gemessenen C_2 -Profile wurde der oben diskutierte vereinfachte Mechanismus (R1) bis (R4) um 140 Elementarreaktionen ergänzt,

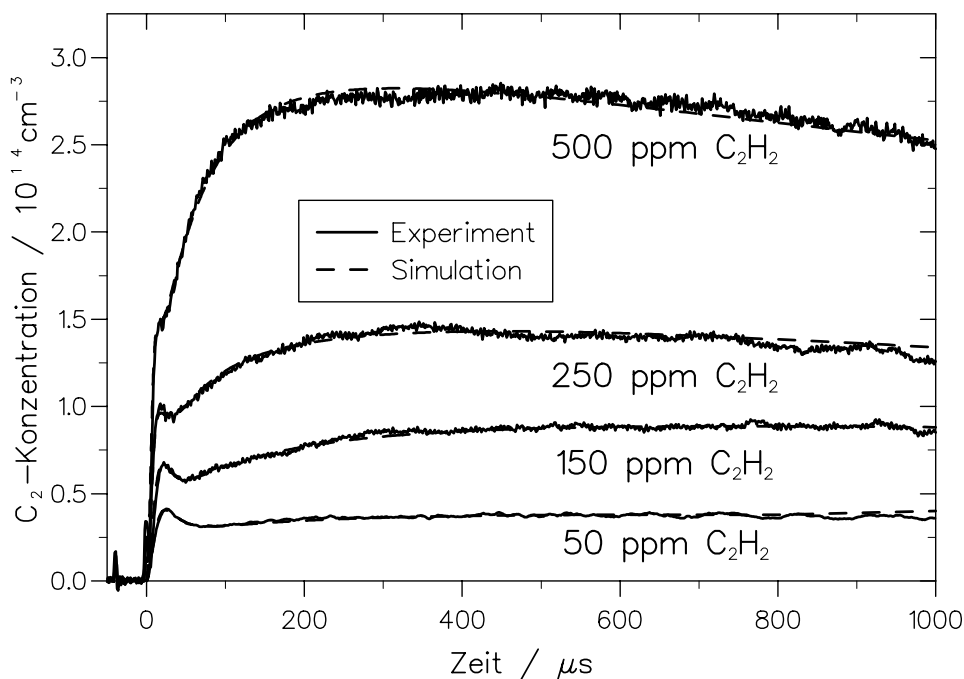


Abbildung 5.17: C_2 -Profile bei der Pyrolyse von Acetylen mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen. Temperaturen und Drücke lagen bei allen vier Experimenten im Bereich von $T = 3450 \pm 50$ K und $p = 2 \pm 0.2$ bar.

die einen Einfluß auf die C_2 -Profile bei den untersuchten Reaktionsbedingungen möglich erschienen ließen. Hierzu wurde zum großen Teil auf die aktuellste der oben genannten Arbeiten zur Acetylenpyrolyse [80] zurückgegriffen, es wurden jedoch weitere Reaktionen aus Arbeiten zur Methanpyrolyse [115], [116] und aus kinetischen Datensammlungen [117] hinzugefügt. Mit Hilfe von Sensitivitätsanalysen wurden hieraus 60, für die C_2 -Konzentrationsverläufe signifikante Reaktionen identifiziert. Dieser reduzierte Mechanismus (R1) bis (R60), der Reaktionen von insgesamt 19 verschiedenen Spezies umfaßt, ist auf der Doppelseite am Ende des Kapitels in Tabelle 5.1 aufgeführt. Für die Koeffizienten k_1 bis k_7 (ohne k_5) wurden die in dieser Arbeit empfohlenen Werte verwendet. Die veranschaulichte Linie in der oberen Hälfte von Abbildung 5.18 zeigt den C_2 -Verlauf bis $400 \mu s$ für ein Experiment mit $[C_2H_2]_0 = 500$ ppm. Die im unteren Teil von Abb. 5.18 dargestellten Sensitivitätsverläufe sollen hier nicht im einzelnen diskutiert werden sondern verdeutlichen, daß der Einfluß der Reaktionen (R1)-(R4) des vereinfachten Mechanismus jetzt stark von Sekundärreaktionen überlagert wird. Hier wird auch deutlich, daß die in der oben erwähnten Studie von Beck und Mackie [88] verwendeten Ausgangskonzentrationen von 5 % C_2H_2 zur Untersuchung von (R1), (R2)

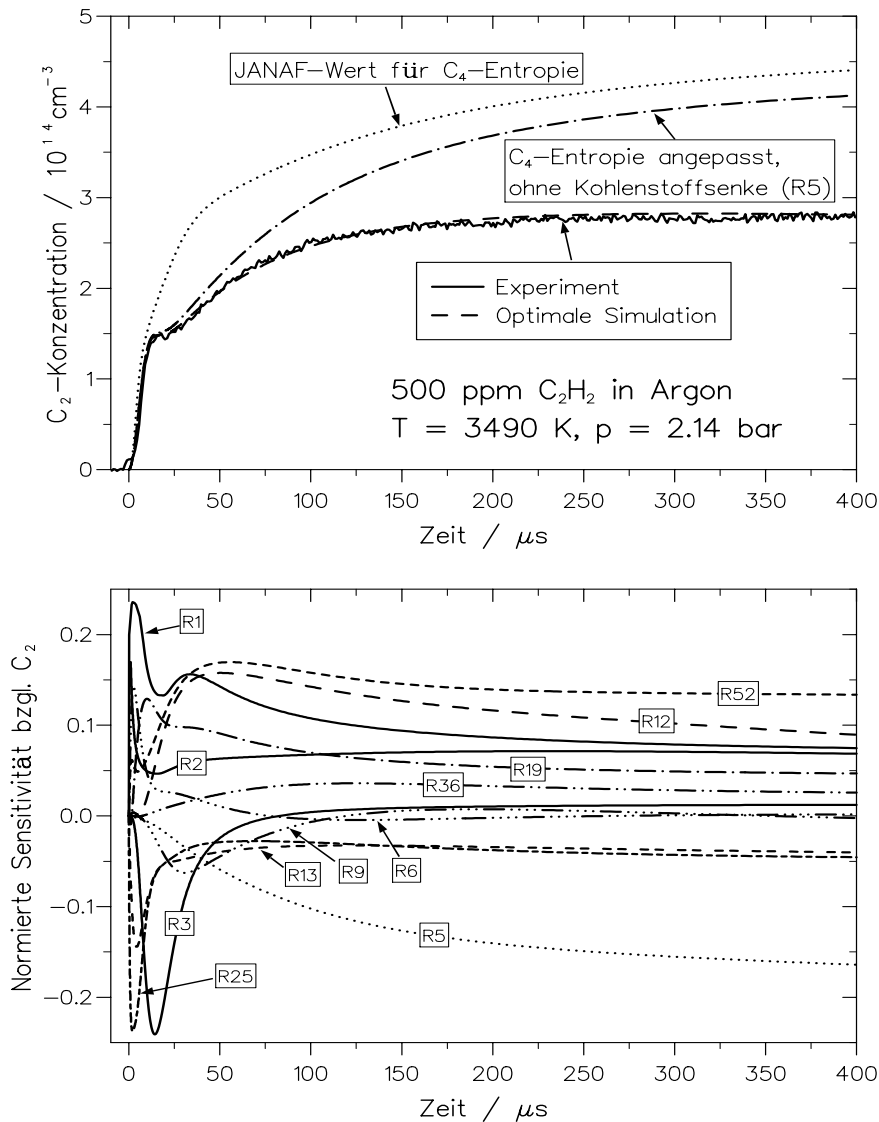
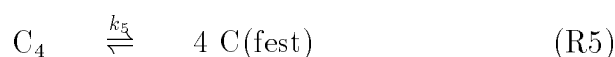


Abbildung 5.18: Oben: C₂-Profil bei einer C₂H₂-Anfangskonzentration von 500 ppm, Simulationen siehe Text. Unten: Die 12 sensitivsten Reaktionen bzgl. C₂, berechnet für die optimale Simulation.

und (R4) viel zu hoch sind.

Die Gleichgewichtskonstanten $K_{c,j}$ vieler sensitiver Reaktionen, wie z.B. (R3), (R6), (R12), (R13) oder (R25), liegen bei den hier untersuchten Temperaturen in der Nähe von 1. Das hat zur Folge, daß die thermodynamischen Daten, d.h. Enthalpie und Entropie der beteiligten Spezies, einen großen Einfluß auf die Simulation haben. Dies gilt insbesondere für die Kohlenstoffradikale C₂, C₃, und C₄ sowie für C₂H und C₄H. Für eine zufriedenstellende Simulation der gemessenen Profile mußte die C₂-Enthalpie auch hier um den in Kap. 5.1.3 empfohlenen Wert von 23 kJ/mol gegenüber dem JANA-F-Wert

verringert werden. Die ebenfalls alternativ diskutierte Erhöhung des Enthalpiewertes von C_3 läßt hier keine zufriedenstellende Simulation zu. Für die thermodynamischen Daten des C_4 -Radikals, die sich ebenfalls sehr empfindlich auf die Simulation auswirken, finden sich in der Literatur keine einheitlichen Werte. So liegen die in der Datensammlung von Burcat [21] angegebenen Werte für die Enthalpie um 74 kJ/mol und für die Entropie um 32 J/mol/K über den JANAF-Werten von $H_{3500,C_4}^0 = 1228$ kJ/mol und $S_{3500,C_4}^0 = 410$ J/mol/K. Während für die Enthalpie durch neuere Studien der JANAF-Wert bestätigt wird [80], [112], gibt es experimentelle und theoretische Belege dafür, daß insbesondere bei höheren Temperaturen die Entropie von C_4 deutlich über dem in [24] angegebenen Wert liegt [118], [80]. So wird in Arbeiten zur Struktur des C_4 -Radikals [118], [119] [120] vermutet, daß C_4 bei hohen Temperaturen in zwei energetisch fast gleichwertigen rhombischen und linearen Isomeren vorliegt, was zu einer starken Erhöhung der Gesamtentropie führen würde. Für die als gepunktete Linie ganz oben in Abb. 5.18 dargestellte Simulationsrechnung mit dem Mechanismus aus Tab. 5.1 wurden die JANAF-Werte für die C_4 -Entropie und -Enthalpie verwendet. Die Simulation weicht sowohl in der absoluten Höhe als auch im qualitativen Verlauf stark von dem experimentellen C_2 -Profil ab. Es zeigte sich, daß mit der Annahme einer höheren C_4 -Entropie die bei hohen C_2H_2 -Ausgangskonzentrationen gemessenen C_2 -Profile wesentlich besser simuliert werden können. Die beste Übereinstimmung für alle Experimente ergibt sich bei einer Erhöhung des JANAF-Wertes der C_4 -Enthalpie bei 3500 K um 36 J/mol/K auf $S_{C_4,3500}^0 = 446$ J/mol/K. Dies entspricht ungefähr dem in [21] angegebenen Wert. Für die wichtigsten Spezies sind die hier verwendeten Werte für H_{3500}^0 und S_{3500}^0 in Tabelle 5.2 aufgelistet. Eine mit diesen Werten durchgeführte Simulationsrechnung zeigt die strich-punktierte Linie im oberen Teil von Abb. 5.18. Der anfängliche C_2 -Verlauf wird nun relativ gut wiedergegeben, zu späteren Reaktionszeiten ergibt die Simulation jedoch eine deutlich zu hohe C_2 -Konzentrationen. Dieses Problem kann nicht durch weitere, noch sinnvolle Modifikationen in der Thermodynamik oder durch Variation von Reaktionskoeffizienten gelöst werden. Wie die gestrichelte Linie in Abb. 5.18, oben, verdeutlicht, ergibt sich jedoch eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment bei Einführung einer Kohlenstoffsinke, die hier formal durch die Umwandlung von C_4 in festen Kohlenstoff C(fest) durch Reaktion (R5) eingeführt wird:



Auch der in Abb. 5.17 zu erkennende langsame Rückgang der C_2 -Konzentration nach

etwa $500 \mu s$ bei den oberen zwei Experimenten wird durch die Einführung von (R5) beschrieben, wie die gestrichelt dargestellten Simulationsrechnungen zeigen. Die Auswertung aller Experimente ergibt einen Wert von $k_5 = 8 \pm 3 \cdot 10^3 \cdot s^{-1}$. Reaktion (R5) darf keinesfalls als real ablaufende Elementarreaktion angesehen werden, sondern sie beschreibt die Notwendigkeit, daß durch einen noch unbekanntem Mechanismus dem Reaktionssystem Kohlenstoff aus der Gasphase entnommen wird. Bei den Reaktionsbedingungen des in Abb. 5.18 gezeigten Experiment sind dies nach Ende der Meßzeit von $1000 \mu s$ etwa 50 % der gesamten, im System vorhandenen C-Atome. Ein möglicher realer Mechanismus wäre die Bildung von immer höherwertigeren Kohlenstoffradikalen, die letztendlich in festem Kohlenstoff endet, welcher bei den vorliegenden Temperaturen ein stabiles Endprodukt ist. In einer Arbeit von Kiefer et al. [121] zur Hochtemperaturpyrolyse von Acetylen mußte ebenfalls eine Kohlenstoffsinke in Form von (R5) eingeführt werden, um die dort durchgeführten Laser-Schlieren-Messungen zu erklären. Auch in anderen Arbeiten wurde eine schnelle Bildung von festem Kohlenstoff bei der Acetylenpyrolyse und in Acetylenflammen beobachtet. [122], [123], [124].

Mit dem hier vorgestellten Reaktionsmechanismus aus Tabelle 5.1 sowie den in Tabelle 5.2 aufgeführten leicht modifizierten, thermodynamischen Daten für C_2 und C_4 wird die Hochtemperaturpyrolyse von Acetylen in Bezug auf die Bildung des Kohlenstoffradikals C_2 für einen weiten Bereich von Reaktionsbedingungen sehr gut beschrieben.

Die Ergebnisse der C_2 -Messungen in den höher konzentrierten C_2H_2 -Pyrolysesystemen können gewissermaßen als eine Bestätigung der in der neueren Literatur [80], [113], [114], [115] angegebenen Reaktionsmodelle interpretiert werden. Sie zeigen jedoch auch, daß die Thermodynamik der beteiligten Spezies sowie im Detail noch unverstandene Kohlenstoff-Bildungsreaktionen eine wichtige Rolle spielen.

Tabelle 5.1: Reaktionsmechanismus zur Beschreibung der gemessenen C₂-Profile bei der Acetylenpyrolyse für Ausgangskonzentrationen bis 500 ppm C₂H₂ in Argon.

Reaktion		A	n	E _A /R	Literatur
		cm, mol, s		K	
R1	C ₂ H ₂ + M ⇌ C ₂ H + H + M	7.0 · 10 ³⁹	-6.06	67130.	Kap. 5.1.1
R2	C ₂ H + M ⇌ C ₂ + H + M	8.0 · 10 ¹⁴	0.	41100.	Kap. 5.1.1
R3	C ₂ + C ₂ ⇌ C ₃ + C	3.2 · 10 ¹⁴	0.	0.	Kap. 5.1.2
R4	C ₂ + M ⇌ C + C + M	5.6 · 10 ¹⁴	0.	57800.	Kap. 5.1.2
R5	C ₄ → 4C(s)	8.0 · 10 ³	0.	0.	siehe Text
R6	C ₂ + H ₂ ⇌ C ₂ H + H	6.6 · 10 ¹³	0.	4000.	Kap. 6.1
R7	C ₂ H + H ₂ ⇌ C ₂ H ₂ + H	5.6 · 10 ⁶	2.2	500.	Kap. 6.1
R8	C + CH ⇌ C ₂ + H	5.00 · 10 ¹⁴	0.	0.	geschätzt, [116]
R9	C + C ₂ H ⇌ C ₃ + H	5.00 · 10 ¹⁴	0.	0.	geschätzt, [116]
R10	C + C ₂ H ₂ ⇌ C ₃ H + H	4.00 · 10 ¹⁴	0.	6000.	[115]
R11	C ₂ + CH ⇌ C ₃ + H	2.00 · 10 ¹⁴	0.	0.	[115]
R12	C ₂ + C ₂ H ⇌ C ₄ + H	1.20 · 10 ¹⁴	0.	0.	[80]
R13	C ₂ + C ₂ H ₂ ⇌ C ₄ H + H	1.00 · 10 ¹⁴	0.	0.	[80]
R14	C ₂ + C ₄ H ⇌ C ₂ H + C ₄	1.20 · 10 ¹⁴	0.	0.	[80]
R15	C ₂ + C ₄ H ⇌ C ₆ + H	1.20 · 10 ¹⁴	0.	0.	[80]
R16	C ₂ + C ₄ H ₂ ⇌ C ₆ H + H	1.20 · 10 ¹⁴	0.	0.	[80]
R17	C ₂ + C ₆ H ⇌ C ₂ H + C ₆	1.20 · 10 ¹⁴	0.	0.	[80]
R18	C ₄ + C ₂ H ⇌ C ₆ + H	1.20 · 10 ¹⁴	0.	0.	[80]
R19	C ₄ + C ₆ H ⇌ C ₄ H + C ₆	1.20 · 10 ¹⁴	0.	0.	[80]
R20	CH + H ⇌ C + H ₂	1.10 · 10 ¹⁴	0.	0.	[115]
R21	CH + CH ⇌ C ₂ + H + H	1.00 · 10 ¹⁴	0.	0.	[115]
R22	CH ₂ + H ⇌ CH + H ₂	1.10 · 10 ¹⁴	0.	0.	[115]
R23	C ₂ H + C ₂ H ⇌ C ₂ H ₂ + C ₂	1.00 · 10 ¹³	0.	0.	[80]
R24	C ₂ H + C ₂ H ⇌ C ₄ H + H	1.00 · 10 ¹⁴	0.	0.	[80]
R25	C ₂ H + C ₂ H ₂ ⇌ C ₄ H ₂ + H	3.00 · 10 ¹⁴	0.	0.	geschätzt, [80]
R26	C ₂ H + C ₄ H ₂ ⇌ C ₄ H + C ₂ H ₂	1.00 · 10 ¹³	0.	0.	[80]
R27	C ₂ H + C ₄ H ₂ ⇌ C ₆ H ₂ + H	1.20 · 10 ¹⁴	0.	0.	[80]
R28	C ₂ H + C ₆ H ⇌ C ₆ + C ₂ H ₂	1.00 · 10 ¹³	0.	0.	[80]
R29	C ₂ H + C ₆ H ⇌ C ₂ + C ₆ H ₂	1.20 · 10 ¹⁴	0.	0.	[80]
R30	C ₂ H ₂ + C ₂ H ₂ ⇌ C ₄ H ₂ + H ₂	1.50 · 10 ¹³	0.	21500.	[80]
R31	C ₂ H ₂ + C ₂ H ₂ ⇌ C ₄ H ₃ + H	1.50 · 10 ¹⁴	0.	28200.	[80]
R32	C ₂ H ₂ + C ₄ H ⇌ C ₆ H ₂ + H	1.20 · 10 ¹⁴	0.	0.	[80]
R33	C ₂ H ₂ + C ₆ H ⇌ C ₈ H ₂ + H	1.20 · 10 ¹⁴	0.	0.	[80]
R34	C ₃ H + H ⇌ C ₃ + H ₂	1.00 · 10 ¹⁴	0.	0.	[115]
R35	C ₃ H ₂ + H ⇌ C ₃ H + H ₂	6.31 · 10 ¹³	0.	0.	[115]
R36	C ₄ H + H ⇌ C ₄ + H ₂	2.00 · 10 ¹³	0.	0.	[80]
R37	C ₄ H + H ₂ ⇌ C ₄ H ₂ + H	4.07 · 10 ⁵	2.4	100.	[80]
R38	C ₄ H + C ₄ H ⇌ C ₄ + C ₄ H ₂	1.20 · 10 ¹⁴	0.	0.	[80]

Tabelle 5.1: (Fortsetzung)

R39	$C_4H + C_4H_2 \rightleftharpoons C_8H_2 + H$	$1.20 \cdot 10^{14}$	0.	0.	[80]
R40	$C_4H + C_6H \rightleftharpoons C_4 + C_6H_2$	$1.20 \cdot 10^{14}$	0.	0.	[80]
R41	$C_4H + C_6H \rightleftharpoons C_4H_2 + C_6$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.	0.	[80]
R42	$C_4H + C_6H_2 \rightleftharpoons C_4H_2 + C_6H$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.	0.	[80]
R43	$C_4H + C_8H \rightleftharpoons C_4 + C_8H_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.	0.	[80]
R44	$C_6H + H \rightleftharpoons C_4 + C_2H_2$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0.	0.	[80]
R45	$C_6H + H \rightleftharpoons C_6 + H_2$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0.	0.	[80]
R46	$C_6H + H_2 \rightleftharpoons C_6H_2 + H$	$4.07 \cdot 10^5$	2.4	100.	[80]
R47	$C_6H + C_6H \rightleftharpoons C_6H_2 + C_6$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.	0.	[80]
R48	$C_6H_2 \rightleftharpoons C_6H + H$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0.	0.	[80]
R49	$H + C_4 + M \rightleftharpoons C_4H + M$	$1.74 \cdot 10^{37}$	-5.5	0.	[80]
R50	$C_4H_2 \rightleftharpoons C_4H + H$	$1.30 \cdot 10^8$	2.2	61700.	[80]
R51	$C_3 + M \rightleftharpoons C_2 + C + M$	$4.00 \cdot 10^{16}$	0.	75500.	[115]
R52	$C_2 + C_2 + M \rightleftharpoons C_4 + M$	$1.00 \cdot 10^{27}$	-3.0	0.	[80]
R53	$CH + M \rightleftharpoons C + H + M$	$1.90 \cdot 10^{14}$	0.	33700.	[116]
R54	$CH_2 + M \rightleftharpoons C + H_2 + M$	$1.15 \cdot 10^{14}$	0.	28100.	[115]
R55	$CH_2 + M \rightleftharpoons CH + H + M$	$2.88 \cdot 10^{14}$	0.	39800.	[115]
R56	$CH_3 + M \rightleftharpoons CH_2 + H + M$	$1.58 \cdot 10^{15}$	0.	38600.	[115]
R57	$C_3H + M \rightleftharpoons C_3 + H + M$	$1.58 \cdot 10^{14}$	0.	19800.	[115]
R58	$C_3H_2 + M \rightleftharpoons C_3H + H + M$	$1.00 \cdot 10^{15}$	0.	30200.	[115]
R59	$C_2 + C_4H + M \rightleftharpoons C_6H + M$	$2.09 \cdot 10^{23}$	-3.0	0.	[80]
R60	$H_2 + M \rightleftharpoons H + H$	$2.23 \cdot 10^{14}$	0.	48300.	[117]

Tabelle 5.2: Verwendete thermodynamische Daten einiger wichtiger Spezies bei 3500 K.

Stoff	S_{3500}^0 (Joule mol ⁻¹ K ⁻¹)	H_{3500}^0 (kJoule mol ⁻¹)	Literatur
H	165.7	284.5	[20]
C	158.2	784.5	[20], [24]
C ₂	293.3	938.9	Kapitel 5.1.3
C ₂ H	333.5	746.4	[20]
C ₂ H ₂	369.0	472.8	[20]
C ₃	348.1	977.0	[20], [24]
C ₃ H	384.1	918.8	[21]
C ₄	446.0	1227.6	Siehe Text
C ₄ H	492.9	1124.2	[21]
C ₆	473.6	1509.2	[21]
C ₆ H	644.8	1336.5	[20]