

## 6 Reaktionen des C<sub>2</sub>-Radikals mit verbrennungsrelevanten Stoffen

Das C<sub>2</sub>-Radikal gilt als wichtiges Zwischenprodukt bei einer Vielzahl von Kohlenwasserstoff-Verbrennungsprozessen [7]. So findet es sich z.B. in hohen Konzentrationen auf der brennstoffreichen Seite von Flammenfronten oder in fetten vorge-mischten Flammen [9] [125], [8]. Trotz des hieraus resultierenden Interesses an kineti-schen Daten zu Reaktionen von C<sub>2</sub> mit anderen verbrennungsrelevanten Stoffen finden sich hierzu nur wenige Arbeiten. Vor etwa 20 Jahren wurden von Donnelly, Paster-nack, Reisler, Pitts und anderen in mehreren Arbeiten die Reaktionen laserphoto-lytisch erzeugter, angeregter C<sub>2</sub>-Radikale mit verschiedenen Spezies bei Raumtemper-atur untersucht [126], [127], [128], [129], [56], [130]. Für den Temperaturbereich von Verbrennungsprozessen hingegen finden sich in der Literatur fast keine quantitativen, reaktionskinetischen Daten. Ein Grund hierfür ist das Problem, eine definierte Quelle für C<sub>2</sub>-Radikale bei hohen Temperaturen zu finden. Nach den in Kapitel 5 vorgestellten Ergebnissen kann hierzu auch die Hochtemperaturpyrolyse von Acetylen im Temper-aturbereich von ca. 2750 K bis 4000 K verwendet werden, da für diese Temperaturen die C<sub>2</sub>-Entstehung durch das verwendete Reaktionsmodell gut beschrieben wird. Es ist eine gängige Methode in der Reaktionskinetik, ein bekanntes Reaktionssystem durch Beimischung anderer Stoffe zu beeinflussen und so anhand der resultierenden Änderung in den Konzentrationsverläufe der gemessenen Spezies gezielt unbekannte Reaktionen zu untersuchen. In dieser Arbeit wurden so durch Addition von H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O als O-Atomquelle, N<sub>2</sub> und NO zu C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Ar-Pyrolysesystemen die Reaktionen von C<sub>2</sub> mit diesen Stoffen, sowie die Reaktion von C<sub>2</sub>H mit H<sub>2</sub> untersucht. Wie schon bei den im letzten Kapitel diskutierten Experimenten wurden die C<sub>2</sub>-Radikale mit dem Farbstoff-Ringlaser durch Absorptionmessungen bei  $\nu = 19355.60 \text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen, die über Gl. 2.29 - 2.41 in Konzentrationsprofile umgerechnet wurden.

### 6.1 Reaktionen von C<sub>2</sub>H und C<sub>2</sub> mit molekularem Wasserstoff

Für die Reaktion von C<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>, der z.B. bei der Acetylenpyrolyse mit hohen Ausgangs-konzentrationen eine entscheidende Rolle zugeschrieben wird [88], finden sich keine ge-sicherten kinetischen Daten [91], [131], [40] bei Verbrennungstemperaturen. Lediglich in der Arbeit von Kiefer et al. [80] wird eine Abschätzung für Temperaturen um 2500 K

gegeben. Die Reaktion (R6)



ist schon in dem Mechanismus von Tab. 5.1 enthalten, zeigt jedoch bei der reinen Acetylenpyrolyse in verdünnten Systemen nur einen relativ schwachen Einfluß auf die  $\text{C}_2$ -Profile (siehe Abb. 5.6 und 5.18 unten). Zur genaueren Untersuchung dieser Reaktion wurden Experimente in  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ -Systemen durchgeführt, wobei sich herausstellte, daß in diesen Mischungen auch die Reaktion (R7) zwischen  $\text{H}_2$  und dem  $\text{C}_2$ -Vorläufer, dem Ethynyl-Radikal  $\text{C}_2\text{H}$ , eine hohe Sensitivität bezüglich  $\text{C}_2$  aufweist. Wie im Folgenden noch genauer gezeigt wird, konnte daher auch die Reaktion



kinetisch untersucht werden.

Vorhergehende Sensitivitätsanalysen ließen bei einer Beimischung von etwa 1000 ppm  $\text{H}_2$  zu den hochverdünnten  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ -Pyrolysesystemen den größten Einfluß von (R6) und (R7) auf die  $\text{C}_2$ -Profile erwarten. In der oberen Hälfte von Abb. 6.1 wird der Einfluß einer Beimischung von 1000 ppm  $\text{H}_2$  zu einer 50 ppm Mischung  $\text{C}_2\text{H}_2$  deutlich. Der Vergleich zu dem ebenfalls dargestellten, unbeeinflussten  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Pyrolyse-Experiment bei ansonsten fast gleichen Reaktionsbedingungen zeigt, daß die  $\text{C}_2$ -Bildung jetzt stark verlangsamt ist und das anfängliche Maximum völlig unterdrückt wird. Die in der unteren Hälfte dargestellte Sensitivitätsanalyse zu der Simulation dieses Experimentes zeigt, daß hierfür im wesentlichen die Reaktionen (R6) und (R7) verantwortlich sind. Das über (R1) und (R2) gebildete  $\text{C}_2\text{H}$  und  $\text{C}_2$  wird bei  $\text{H}_2$ -Überschuß durch (R6) und (R7) wieder zurückgebildet. Neben (R1) und (R2) sind (R6) und (R7) dann die mit Abstand sensitivsten Reaktionen. Anhand der Sensitivitätsanalyse wird außerdem deutlich, daß (R7) in den ersten 50  $\mu\text{s}$  und (R6) in den nachfolgenden 500  $\mu\text{s}$  den stärksten Einfluß aufweisen. Aufgrund dieser unterschiedlichen Charakteristik können beide Reaktionen gut unabhängig voneinander ausgewertet werden. Wie die vier Beispiele von Abb. 6.2, die bei unterschiedlichen Temperaturen in Mischungen mit 20 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  und 1000 ppm  $\text{H}_2$  gewonnen wurden, zeigen, können die gemessenen  $\text{C}_2$ -Profile durch Anpassung von  $k_6$  und  $k_7$  in einem weiten Temperaturbereich simuliert werden. Die aus der Auswertung von insgesamt 10 Experimenten resultierenden Werte für  $k_6$  und  $k_7$  sind in dem Arrheniusdiagramm in Abb. 6.3 zusammengefaßt. In

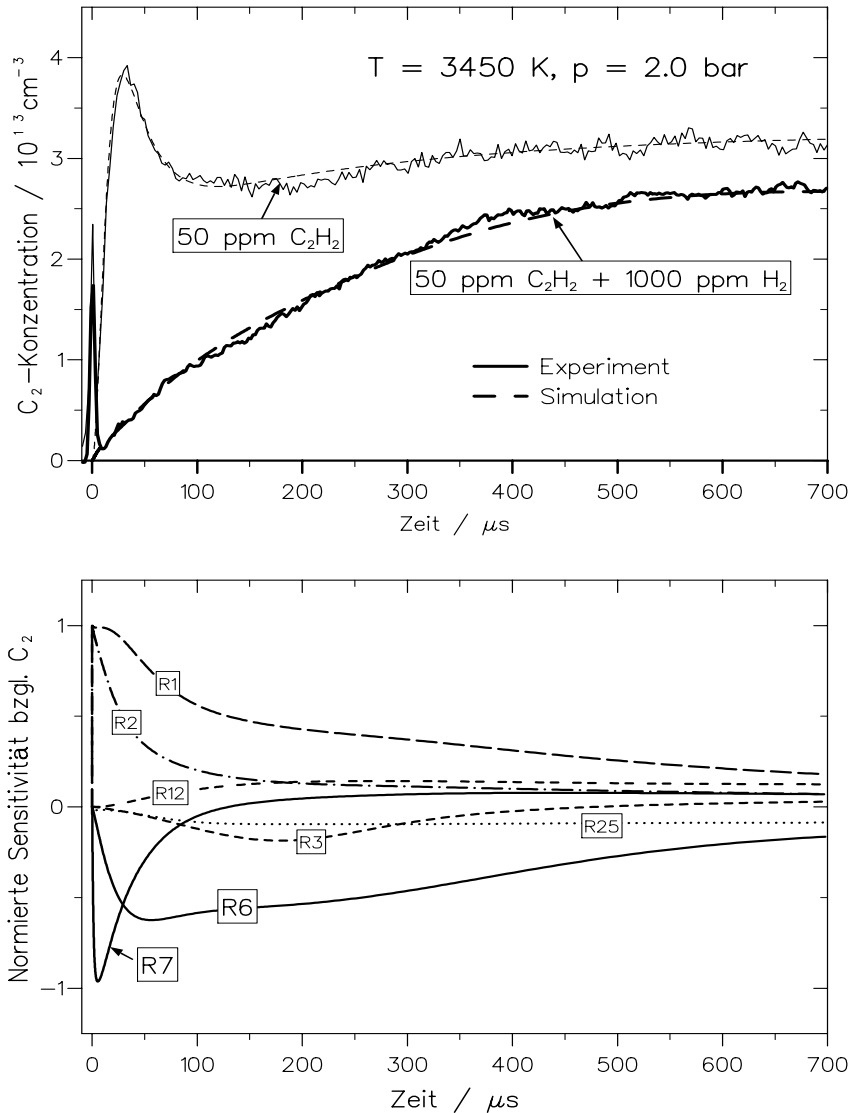


Abbildung 6.1: Oben: Einfluß einer 1000 ppm H<sub>2</sub>-Beimischung auf das C<sub>2</sub>-Profil bei der Pyrolyse von 50 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Zum Vergleich ist ein ungestörtes Pyrolyse-Experiment unter ansonsten gleichen Bedingungen dargestellt. Unten: Sensitivitätsanalyse bezüglich C<sub>2</sub> zu der optimalen Simulation dieses Experimentes.

dem hier untersuchten Temperaturbereich von  $2890 \text{ K} \leq T \leq 3990 \text{ K}$  können beide Koeffizienten durch leicht temperaturabhängige Arrheniusausdrücke dargestellt werden:

$$\begin{aligned}
 k_6 &= 6.6 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-4000 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\
 k_7 &= 7.4 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-3400 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{6.1}$$

Die bei höheren Temperaturen in Abb. 6.2 zu erkennende Abnahme der C<sub>2</sub>-Konzentration kann nur bei Berücksichtigung des kompletten, im letzten Kapitel diskutierten Reaktionsmechanismus aus Tabelle 5.1 mit der gezeigten guten Übereinstimmung simuliert werden. Hierbei spielen insbesondere Reaktionen mit Beteiligung von

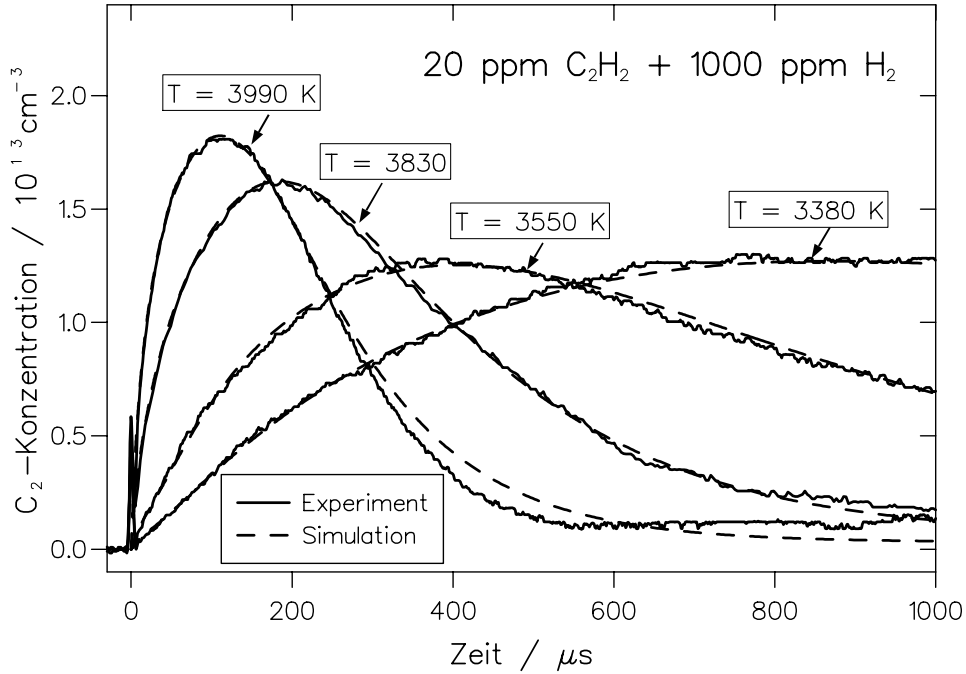


Abbildung 6.2: Gemessene und berechnete  $C_2$ -Profile in  $C_2H_2/H_2/Ar$ -Mischungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Drücke lagen bei allen 4 Experimenten bei  $p = 2.0 \pm 0.2$  bar.

H, C,  $C_2$ ,  $C_3$  und CH eine Rolle, wie z.B. (R8), (R9), und (R53). Eine zufriedenstellende Simulation über die gesamte Meßzeit mit einem einheitlichen Mechanismus für alle in den  $C_2H_2/H_2/Ar$  Systemen durchgeführten Experimente war wieder nur mit den in Kap. 5 vorgeschlagenen Änderungen der thermodynamischen Daten von  $C_2$  und  $C_4$  möglich. Die hier vorgestellten Messungen können somit als eine weitere Bestätigung des in Kap. 5 vorgeschlagenen Reaktionsmodells angesehen werden.

Der für  $k_6$  gefundene Ausdruck liegt etwa um den Faktor 2 unter dem von Kiefer et al. angegebenen Schätzwert von  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Bei einem Vergleich des oben angegebenen Frequenzfaktors von  $k_6$  mit der theoretischen Stoßfrequenz für Reaktion (R6), die sich nach Gl. 2.11 zu  $Z_{LJ} = 2.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  berechnet, ergibt sich ein sterischer Faktor von  $P \approx 0.3$ . Dies ist bei der vorliegenden Reaktionsgeometrie ein plausibler Wert. Auch die Größenordnung der hier gefundenen Aktivierungsenergie von  $E_a = 33 \text{ kJ / mol}$  ist typisch für Molekül-Radikal-Reaktionen [91].

Der experimentell erhaltene Ausdruck für  $k_7$  ist hingegen bei einer Betrachtung nach der einfachen Stoßtheorie ungewöhnlich hoch. Nach Gl. 2.11 ergibt sich für (R7)

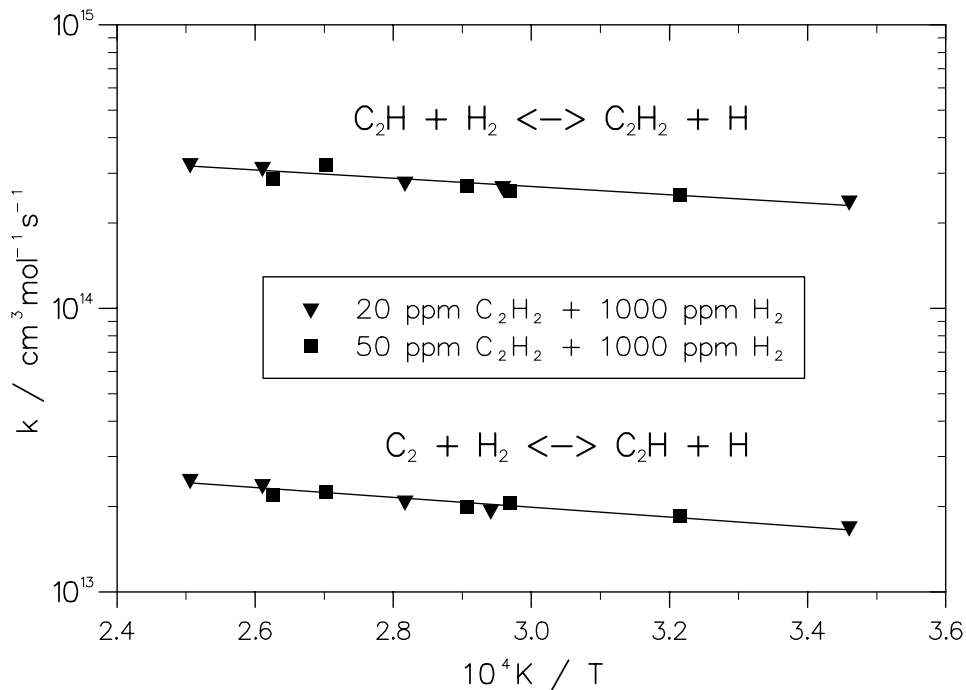


Abbildung 6.3: Ermittelte Reaktionskoeffizienten für (R6) und (R7).

ein Wert von  $Z_{LJ} = 3.1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , d.h. der hier bestimmte Frequenzfaktor liegt mit einem Faktor von 2.5 über der gasdynamischen Stoßfrequenz. In der Literatur findet sich keine direkte Messung von  $k_7$  in der Nähe des hier untersuchten Temperaturbereiches. Frank und Just [92] geben jedoch für den Koeffizienten  $k_{-7}$  der Rückreaktion (R-7) einen experimentell bestimmten Ausdruck im Temperaturbereich  $1850 \text{ K} \leq T \leq 3000 \text{ K}$  an. Bei einer Umrechnung über die Gleichgewichtskonstante  $K_{c,7}$  zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werten. Auch ein von Kiefer et al. [80] angegebener Schätzwert liegt in der Nähe des hier gefundenen Ergebnisses. Abbildung 6.4 zeigt einen Vergleich dieser und weiterer aktueller Literaturwerte mit dem in dieser Arbeit erhaltenen Ausdruck für  $k_7$ . Die neueren bei Raumtemperatur [132], [133] und Temperaturen bis 850 K [134], [135] durch Photolyse-Experimente bestimmten Werte zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung und können daher als relativ sicher angesehen werden. Die in dieser Arbeit und bei niedrigen Temperaturen gefundenen Werte für  $k_7$  können mit guter Übereinstimmung durch den folgenden, in Abb. 6.4 gestrichelt eingezeichneten, modifizierten Arrheniusausdruck beschrieben werden:

$$k_7 = 5.6 \cdot 10^6 \cdot T^{2.2} \cdot \exp(-500 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

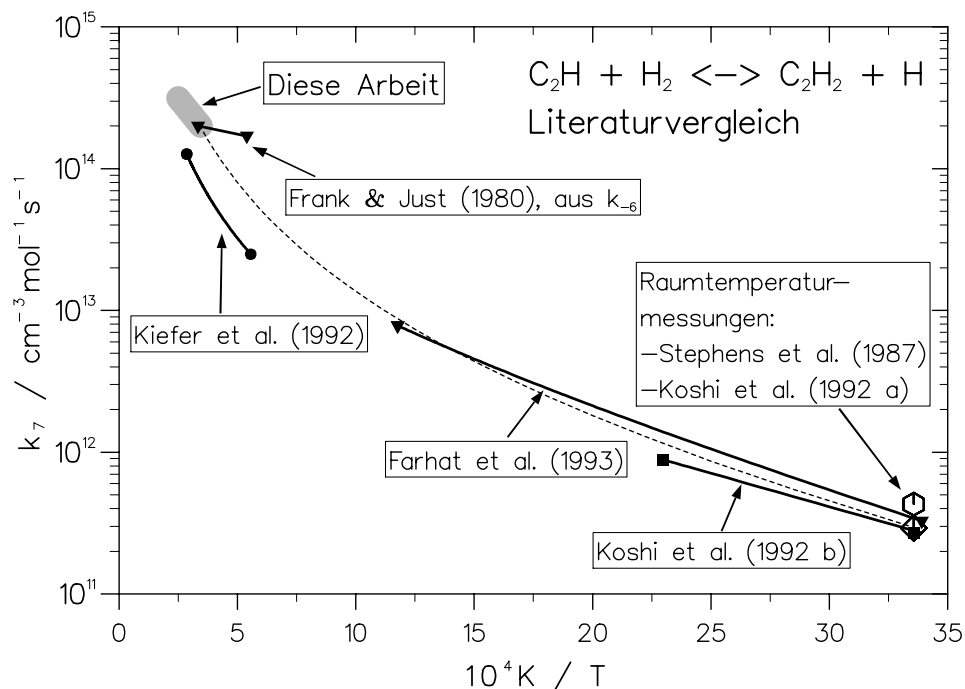


Abbildung 6.4: Vergleich der in dieser Arbeit gefundenen Werte für  $k_7$  mit Literaturwerten. Die gestrichelte Linie zeigt den im Text angegebenen modifizierten Arrheniusausdruck für  $k_7$ .

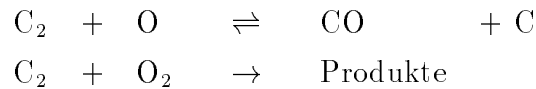
Ein positiver Temperaturexponent  $n$  erklärt sich bei Bimolekularreaktionen häufig dadurch, daß der Reaktionskoeffizienten stark von den Schwingungszuständen der Reaktanten abhängt [28]. Auch bei anderen Bimolekularreaktionen von  $H_2$  z.B. mit OH, CN oder  $CH_3$  werden Temperaturexponenten von  $n \approx 2$  beobachtet [93], [91], [117].

## 6.2 Reaktionen von $C_2$ mit atomarem und molekularem Sauerstoff

Da Sauerstoff bei quasi jedem Verbrennungsprozeß der entscheidende Reaktionspartner ist, sind kinetische Daten zu seinen Reaktionen mit dem Kohlenstoffradikal  $C_2$  von generellem Interesse zum Verständnis und zur Modellierung von Verbrennungsvorgängen. So sind die Reaktionen von  $C_2$  sowohl mit atomarem als auch mit molekularem Sauerstoff stark exotherm und tragen daher möglicherweise wesentlich zur Energiefreisetzung in Flammen bei. Bei dem für technische Anwendung vielversprechenden Verfahren der Diamantabscheidung in Acetylen-Sauerstoff-Flammen scheint  $C_2$  eine entscheidende Rolle beim Wachstum der Diamantschichten zu spielen [18]. Kinetische Informationen zu  $C_2$ -Reaktionen mit Sauerstoff sind sicherlich auch dort zur Modellierung und

Optimierung der größtenteils noch unverstandenen Reaktionsvorgänge bei der Schichtbildung wichtig.

Zu der Reaktion von  $C_2$  mit atomarem Sauerstoff findet sich in der Literatur nur eine Arbeit, bei der ein Reaktionskoeffizient bei  $T = 8000$  K indirekt aus  $C_2$ -Emissionsmessungen beim thermischen Zerfall von CO bestimmt wurde [110]. Die Reaktion von  $C_2$  mit molekularem Sauerstoff wurde bisher nur bei relativ niedrigen Temperaturen (300 K - 600 K, [130]), (300 K - 1300 K, [136]) und bei Raumtemperatur [126], [55], [129] mit laserphotolytisch erzeugtem  $C_2$  untersucht. In dieser Arbeit wurden die beiden Reaktionen



bei Temperaturen zwischen 2750 K und 3950 K untersucht. Hierzu wurden  $C_2$ -Messungen in  $C_2H_2/N_2O/Ar$ - und in  $C_2H_2/O_2/Ar$ -Mischungen durchgeführt, wobei  $N_2O$  als O-Atom-Quelle genutzt wurde. Um Verwechslungen mit den Reaktionen der ungestörten  $C_2H_2$ -Pyrolyse aus Tab. 5.1 zu vermeiden, wird im Folgenden bei den zusätzlich berücksichtigten Reaktionen jeweils der Stoff hochgestellt angezeigt, dessen Reaktionen mit  $C_2$  untersucht werden sollen, z.B.  $(R^{Oj})$  und  $k_j^O$  oder  $(R^{O_2j})$  und  $k_j^{O_2}$ .

### 6.2.1 Die Reaktion $C_2 + O \rightleftharpoons CO + C$

Der Einfluß einer Beimischung von 10, 30 und 90 ppm  $N_2O$  zu einem Basissystemen von 10 ppm  $C_2H_2$  in Ar auf die  $C_2$ -Profile unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen ist in Abb. 6.5 dargestellt. Die zwei wesentlichen Effekte sind eine deutliche Abnahme der  $C_2$ -Maximalkonzentration im Vergleich zu der ungestörten Pyrolyse und ein kontinuierlicher Rückgang zu späteren Reaktionszeiten. Um den Einfluß der  $N_2O$ -Beimischung zu beschreiben, wurden dem reinen Pyrolysemechanismus (Tab. 5.1) die in Tabelle 6.1 aufgelisteten Reaktionen  $(R^{N_2O1})$  und  $(R^O1)$  bis  $(R^O4)$  hinzugefügt. Der thermische Zerfall von  $N_2O$ ,  $(R^{N_2O1})$ , der in mehreren Studien mit guter Übereinstimmung gemessen wurde [137], [91], [138], ist bei den hier untersuchten Temperaturen so schnell im Vergleich zur  $C_2H_2$ -Pyrolyse, daß nur die Reaktionen der Zerfallsprodukte  $N_2$  und O im weiteren Reaktionsprozeß berücksichtigt werden müssen. Die Reaktionen von  $N_2$  sind aufgrund der niedrigen Reaktivität des molekularen Stickstoffs und der relativ geringen Beimischungen von maximal 90 ppm  $N_2O$  vernachlässigbar. Ein

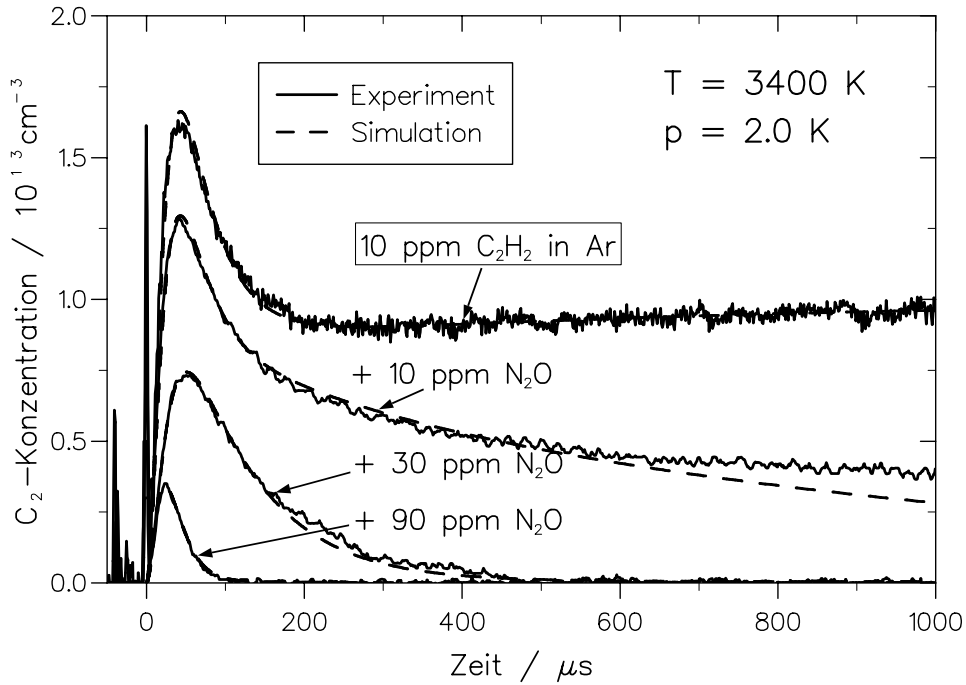


Abbildung 6.5: Einfluß unterschiedlicher  $N_2O$ -Beimischungen auf  $C_2$ -Profile bei der Pyrolyse von 10 ppm  $C_2H_2$  in Ar. Zum Vergleich ist ein ungestörtes Pyrolyse-Experiment bei sonst gleichen Bedingungen dargestellt.

Tabelle 6.1: Zusätzlich berücksichtigte Reaktionen zur Beschreibung des  $N_2O$ -Einflusses auf die  $C_2$ -Profile in  $C_2H_2/N_2O/Ar$ -Mischungen.

Reaction		$A$ cm, mol, s	$n$	$E_A/R$ K	Literatur
$R^{N_2O1}$	$N_2O + M \rightleftharpoons N_2 + O + M$	$6.91 \cdot 10^{23}$	-2.5	32700.	[137]
$R^O1$	$C_2 + O \rightleftharpoons CO + C$	$7.60 \cdot 10^{14}$	0.	6250	siehe Text
$R^O2$	$C_2H_2 + O \rightleftharpoons HCCO + H$	$5.06 \cdot 10^6$	2.1	790	[131]
$R^O2b$	$\rightleftharpoons CO + CH_2$	$2.17 \cdot 10^6$	2.1	790	[131]
$R^O2c$	$\rightleftharpoons OH + C_2H$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0.	12800	[93]
$R^O3a$	$C_2H + O \rightleftharpoons CH + CO$	$1.02 \cdot 10^{13}$	0.	0	[131]
$R^O3b$	$\rightleftharpoons C_2 + OH$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0.	3500.	geschätzt
$R^O4a$	$C_3 + O \rightleftharpoons CO + C_2$	$3.00 \cdot 10^{14}$	0.	0.	geschätzt
$R^O4b$	$\rightleftharpoons C_2O + C$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0.	0.	geschätzt

starker Einfluß auf den Reaktionsablauf ist jedoch von den freigesetzten O-Atomen zu erwarten. Neben ihren direkten Reaktionen mit  $C_2$  wurden auch die Reaktionen mit den  $C_2$ -Vorläufern  $C_2H_2$  und  $C_2H$ , sowie mit  $C_3$  berücksichtigt. Die Reaktion ( $R^O2$ ) ist gut bekannt und Reaktionskoeffizienten für die zwei wichtigsten Reaktionskanäle finden sich in der Datensammlung von Baulch et al. [131]. Die Daten zu Reaktion ( $R^O3$ ) sind



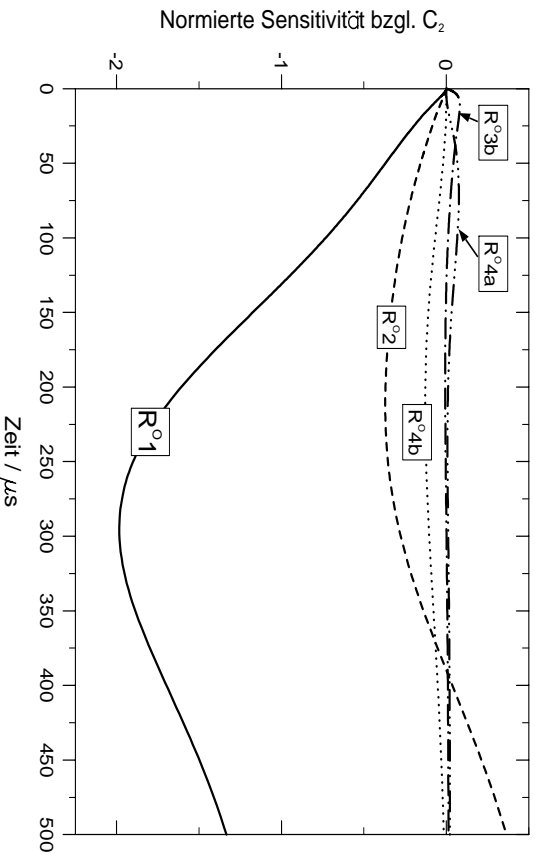
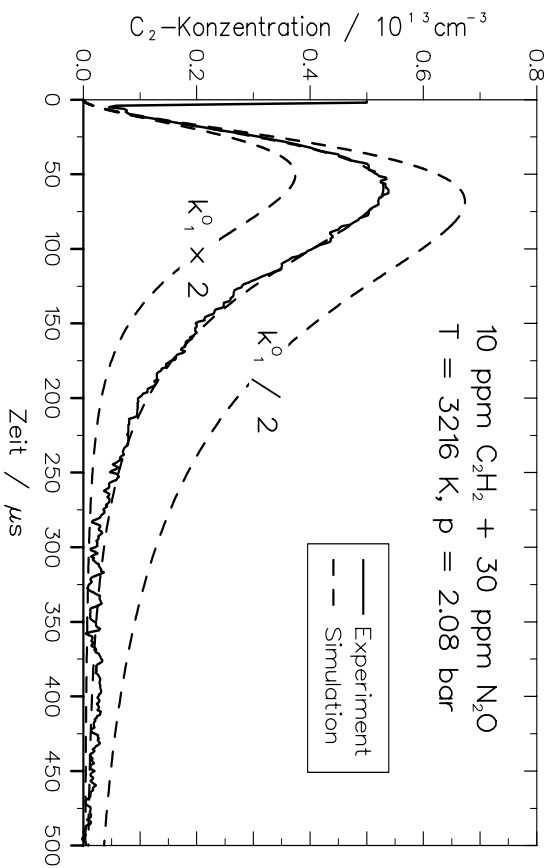
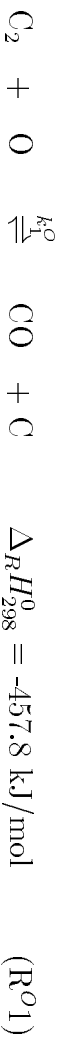


Abbildung 6.6: Zur Untersuchung der Reaktion  $C_2 + O \rightleftharpoons CO + C$  verwendetes  $C_2$ -Profil mit Simulationsrechnungen. Unten: Zugehörige Sensitivitätsanalyse bezüglich  $C_2$ .

weniger gesichert, für den Kanal ( $R^{O3a}$ ) wird der von Baulch et al. [131] empfohlene Wert gewählt und der Koeffizient für Kanal ( $R^{O3b}$ ), der einen leicht positiven Effekt auf die  $C_2$ -Bildung hat, wurde abgeschätzt. Auch für die Reaktion von  $C_3$  mit  $O$ , die einen gewissen Einfluß auf die  $C_2$ -Profile zu späten Reaktionszeiten zeigt, finden sich keine Literaturdaten. Für die beiden exothermen Kanäle wurden auch hier Schätzwerte gewählt, die die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation liefern. Den bei weitem stärksten Einfluß auf die  $C_2$ -Profile hat jedoch die Reaktion:



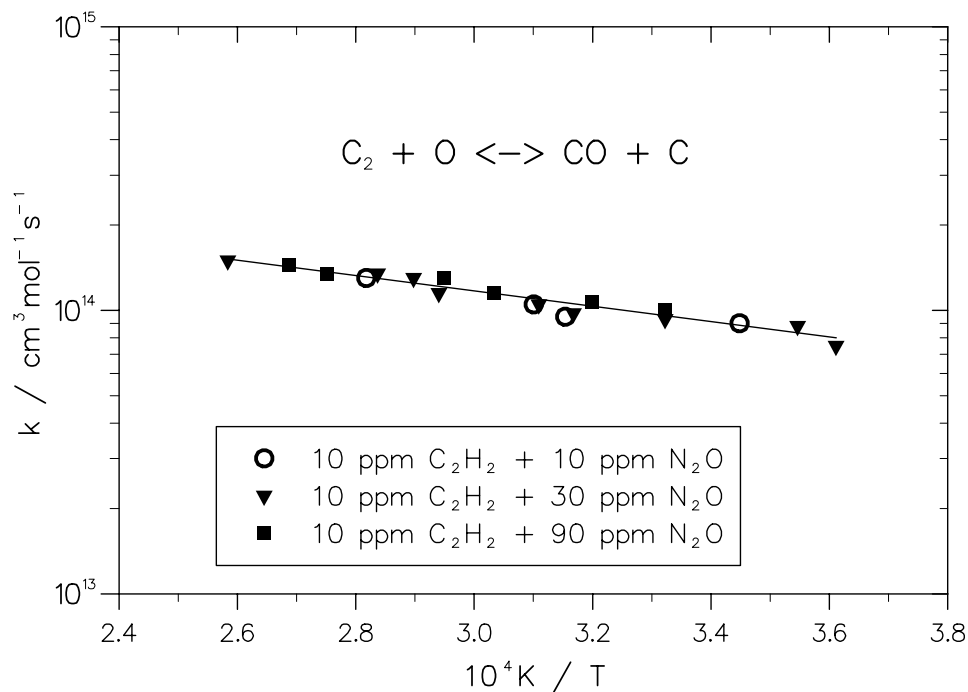


Abbildung 6.7: Ermittelte Reaktionskoeffizienten für die Reaktion ( $R^{O1}$ ).

Dies wird in Abb. 6.6 deutlich. Der obere Teil demonstriert den Effekt von Variationen des Koeffizienten  $k_1^O$  um den Faktor 2 im Vergleich zu der optimalen Simulation des gezeigten experimentellen Profils. Die Sensitivitätsanalyse in der unteren Hälfte zeigt, daß die Reaktion ( $R^{O1}$ ) in erster Linie für den beobachteten  $C_2$ -Rückgang verantwortlich ist, während die anderen oben diskutierten Reaktionen aus Tab. 6.1 nur einen geringen Einfluß haben. Die bei der Auswertung von 18 Experimenten im Temperaturbereich  $2900 \text{ K} \leq T \leq 3950 \text{ K}$  und bei Drücken um 2 bar erhaltenen Werte für den Koeffizienten von Reaktion ( $R^{O1}$ ) sind in dem Arrheniusdiagramm in Abb. 6.7 dargestellt. Die gemessenen Werte von  $k_1^O \approx 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  entsprechen im untersuchten Temperaturbereich in etwa der gasdynamischen Stoßfrequenz, was für exotherme Radikal-Radikal-Reaktion sehr plausibel ist. Berücksichtigt man die beobachtete leichte Temperaturabhängigkeit, so läßt sich  $k_1^O$  mit einer Standardabweichung von 10% durch den folgenden Arrheniusausdruck darstellen:

$$k_1^O = 7.6 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-6250K/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Der aus dieser Darstellung resultierende Frequenzfaktor ist sehr hoch, eine Extrapolation dieses Ausdruck zu höheren Temperaturen ergibt jedoch eine überraschend gute Übereinstimmung mit dem von Fairbairn [110] bei 8000 K gemessenen Wert von

$3.61 \cdot 10^{14} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

### 6.2.2 Die Reaktion $\text{C}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Produkte}$

Die Auswirkung einer Zugabe von 10, 30 und 90 ppm  $\text{O}_2$  zu 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ -Mischungen auf die gemessenen  $\text{C}_2$ -Profile von Abb. 6.8 ist auf den ersten Blick fast identisch mit der der  $\text{N}_2\text{O}$ -Addition, siehe Abb. 6.5. Bei genauerer Betrachtung zeigen sich jedoch zwei Unterschiede. Einerseits ist die Reduktion des  $\text{C}_2$ -Maximums im Falle der  $\text{O}_2$ -Addition deutlich geringer. So führt die Zugabe von 30 ppm  $\text{O}_2$  zu einer Reduktion auf 71 % des Maximalwertes, während die gleiche Menge  $\text{N}_2\text{O}$  eine Reduktion auf 45 % bewirkt. Das ist eine Indiz dafür, daß die direkte Reaktion von  $\text{C}_2$  mit  $\text{O}_2$  langsamer abläuft als mit O-Atomen. Andererseits ist der nachfolgende  $\text{C}_2$ -Rückgang bei der  $\text{O}_2$ -Zugabe schneller. Bei einer Zugabe von z.B. 10 ppm  $\text{O}_2$  ist die  $\text{C}_2$ -Konzentration schon nach ca. 800  $\mu\text{s}$  fast völlig verschwunden, bei der Zugabe von 10 ppm  $\text{N}_2\text{O}$  hingegen ist sie selbst zum Ende der Meßzeit von 1000  $\mu\text{s}$  noch relativ hoch. Dies deutet darauf hin, daß im Falle der  $\text{O}_2$ -Zugabe verstärkt Sekundärreaktionen zu einem  $\text{C}_2$ -Rückgang beitragen.

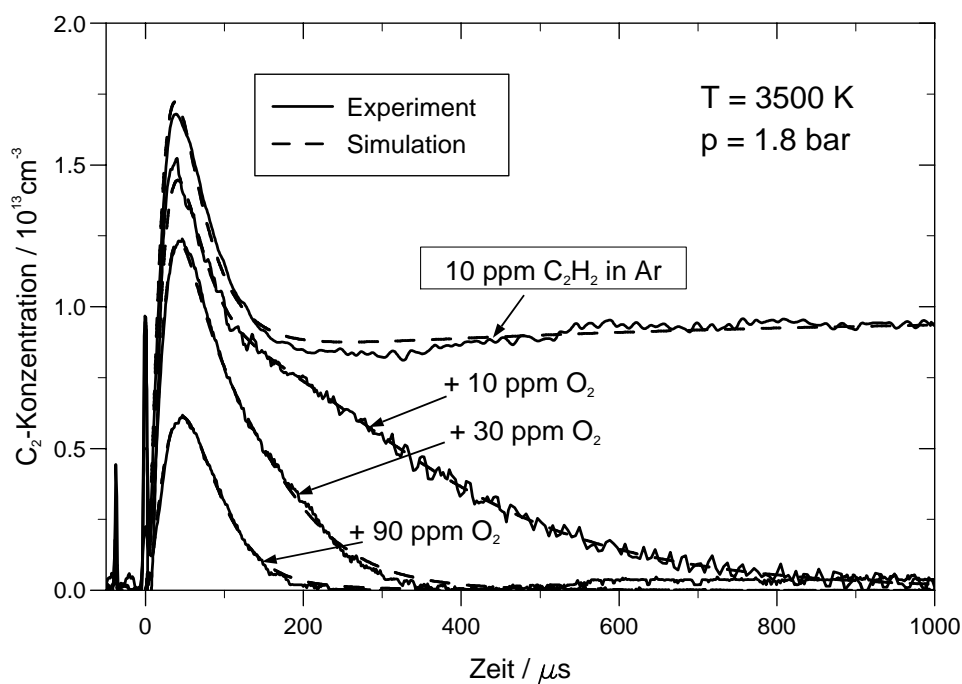


Abbildung 6.8:  $\text{C}_2$ -Profile nach Beimischungen von 10, 30 und 90 ppm  $\text{O}_2$  zu 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  in Ar im Vergleich zur ungestörten Pyrolyse.

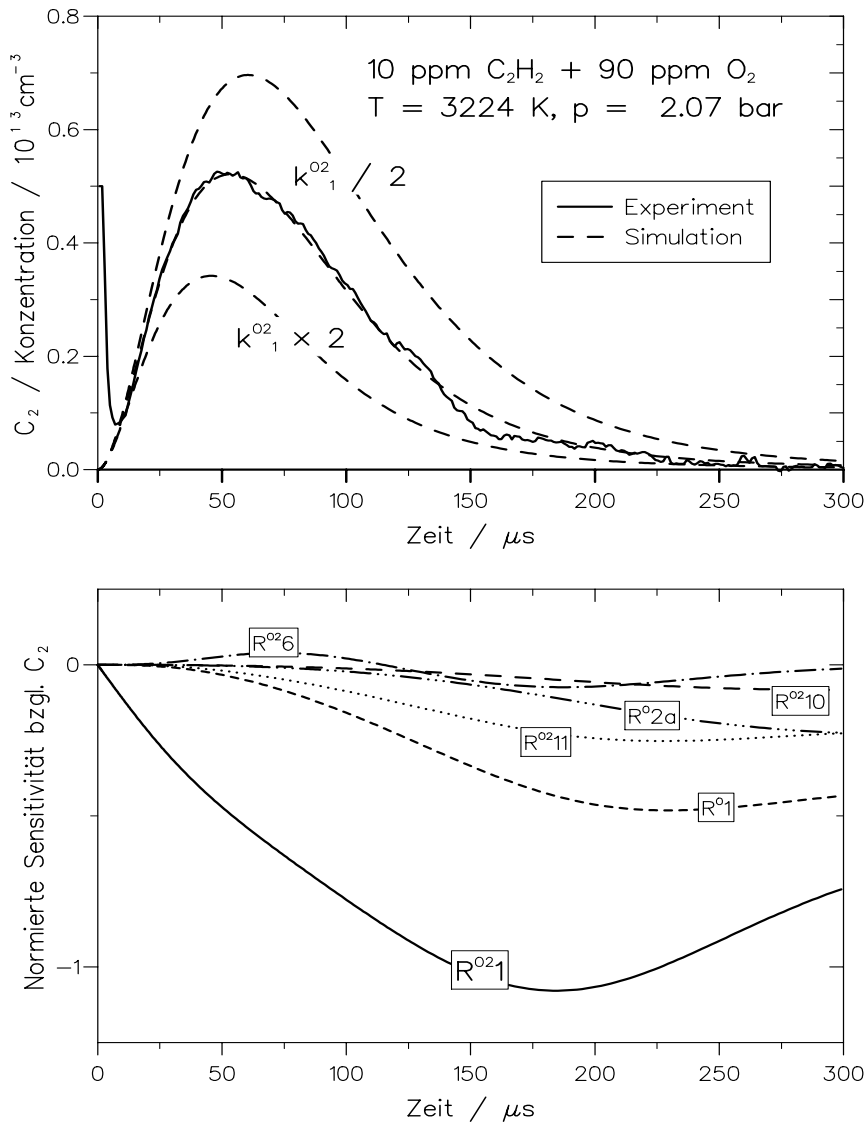


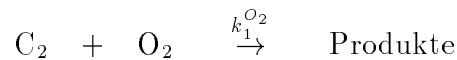
Abbildung 6.9: Zur Untersuchung der Reaktion  $C_2 + O_2 \rightarrow$  Produkte verwendetes  $C_2$ -Profil mit Simulationsrechnungen. Unten: Zugehörige Sensitivitätsanalyse bezüglich  $C_2$ .

Um den Einfluß der  $O_2$ -Beimischung auf die  $C_2$ -Profile zu simulieren, wurden die in Tab. 6.2 aufgelisteten Reaktionen ( $R^{O_21}$ ) bis ( $R^{O_211}$ ) dem Pyrolysemechanismus Tab. 5.1 hinzugefügt. Bei den hier untersuchten Temperaturen zerfällt ein nicht zu vernachlässigender Teil des molekularen Sauerstoffs über ( $R^{O_22}$ ) in O-Atome. Bei 3500 K sind dies bis zum Ende der Meßzeit von 1000  $\mu s$  etwa 30 % des gesamten  $O_2$ . Daher müssen die oben diskutierten Reaktionen des atomaren Sauerstoffs ( $R^{O1}$ ) bis ( $R^{O4}$ ) aus Tab. 6.1 bei der Simulation ebenfalls berücksichtigt werden. Die Reaktionen von  $O_2$  mit  $C_2H_2$  und  $C_2H$  sind nach den in der Datenbank von Tsang et al. [93] angegebenen Koeffizienten relativ langsam und haben fast keinen Einfluß auf die  $C_2$ -Profile. Die Reaktion von  $O_2$  mit C wurde von Dean et al. [139] untersucht und der Koeffizient für

Tabelle 6.2: Zusätzlich berücksichtigte Reaktionen zur Beschreibung des O<sub>2</sub>-Einflusses auf die C<sub>2</sub>-Profile in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar-Mischungen.

Reaction				A	n	E <sub>A</sub> /R	Literatur
				cm, mol, s		K	
R <sup>O<sub>2</sub>1</sup>	C <sub>2</sub>	+ O <sub>2</sub>	⇌ Produkte	1.70 · 10 <sup>14</sup>	0.	4070	siehe Text
R <sup>O<sub>2</sub>2</sup>	O <sub>2</sub>	+ M	⇌ O + O +	1.20 · 10 <sup>14</sup>	0.	54250	[40]
R <sup>O<sub>2</sub>3</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+ O <sub>2</sub>	⇌ C <sub>2</sub> H + HO <sub>2</sub>	1.21 · 10 <sup>13</sup>	0.	37500	[93]
R <sup>O<sub>2</sub>4a</sup>	C <sub>2</sub> H	+ O <sub>2</sub>	⇌ CO + HCO	2.41 · 10 <sup>12</sup>	0.	0	[93]
R <sup>O<sub>2</sub>4b</sup>			⇌ HCCO + O	6.03 · 10 <sup>11</sup>	0.	0	[93]
R <sup>O<sub>2</sub>5</sup>	C	+ O <sub>2</sub>	⇌ CO + O	1.20 · 10 <sup>14</sup>	0.	2000	[139]
R <sup>O<sub>2</sub>6</sup>	C <sub>3</sub>	+ O <sub>2</sub>	⇌ CO <sub>2</sub> + 0 C <sub>2</sub>	5.00 · 10 <sup>13</sup>	0.	0	geschätzt
R <sup>O<sub>2</sub>7</sup>	C	+ CO + M	⇌ C <sub>2</sub> O + M	2.29 · 10 <sup>16</sup>	0.	0	[140]
R <sup>O<sub>2</sub>8</sup>	O	+ OH	⇌ O <sub>2</sub> + H	1.45 · 10 <sup>13</sup>	0.	350	[131]
R <sup>O<sub>2</sub>9a</sup>	OH	+ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	⇌ H <sub>2</sub> O + C <sub>2</sub> H	3.01 · 10 <sup>13</sup>	0.	6500	[131]
R <sup>O<sub>2</sub>9b</sup>			⇌ H + CH <sub>2</sub> CO	3.01 · 10 <sup>13</sup>	0.	6500	[131]
R <sup>O<sub>2</sub>10</sup>	OH	+ C <sub>2</sub> H	⇌ CH <sub>2</sub> + CO	1.81 · 10 <sup>13</sup>	0.	0	[93]
R <sup>O<sub>2</sub>11</sup>	OH	+ C <sub>2</sub>	⇌ products	1.00 · 10 <sup>14</sup>	0.	0	geschätzt

die Reaktion O<sub>2</sub> mit C<sub>3</sub> wurde geschätzt. Da über die Rückreaktion von (R<sup>O<sub>2</sub>8</sup>) OH-Radikale in relativ hohen Konzentrationen gebildet werden, müssen die Reaktionen von OH mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H und C<sub>2</sub> ebenfalls berücksichtigt werden. Reaktionskoeffizienten für (R<sup>O<sub>2</sub>9</sup>) und (R<sup>O<sub>2</sub>10</sup>) werden von Baulch et al. angegeben [131] und für die Reaktion (R<sup>O<sub>2</sub>11</sup>) wurde, in Übereinstimmung mit einer Abschätzung von Williams et al. [141], der sich nach der Stoßtheorie ergebende Koeffizient angenommen. Der entscheidende Simulationsparameter ist jedoch der Koeffizient der Reaktion, die hier untersucht werden soll:



Dies wird im oberen Teil von Abb. 6.9 durch Variationen des Koeffizienten  $k_1^{\text{O}_2}$  und im unteren Teil durch eine Sensitivitätsanalyse verdeutlicht. Anhand der Sensitivitätsanalyse ist auch zu erkennen, daß insbesondere zu späteren Reaktionszeiten die früher diskutierte Reaktion von C<sub>2</sub> mit O-Atomen sowie die Reaktion von C<sub>2</sub> mit OH-Radikalen an Einfluß gewinnen. Hierdurch wird der beobachtete schnelle Rückgang zu späteren Reaktionszeiten erklärt. Die Reaktion (R<sup>O<sub>2</sub>1</sup>) ist für alle drei denkbaren Produktkanäle stark exotherm:

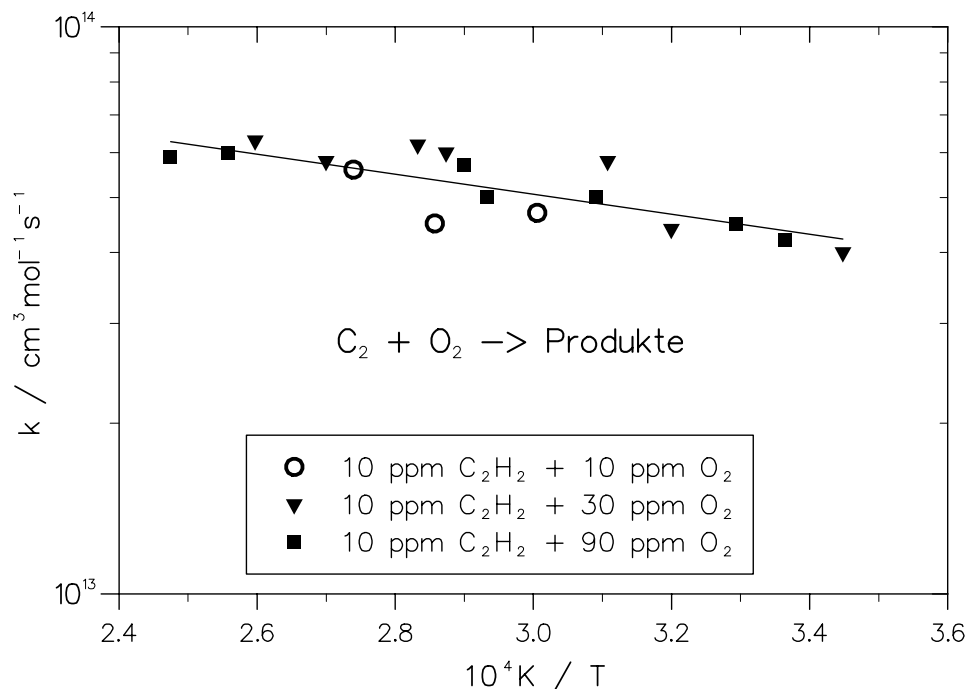
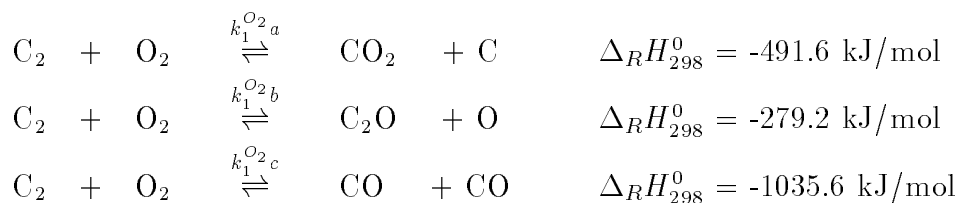


Abbildung 6.10: Ermittelte Koeffizienten für die Reaktion von  $C_2$  mit molekularem Sauerstoff.



Es zeigte sich, daß die Wahl des Reaktionskanals fast keinen Einfluß auf die berechneten  $C_2$ -Profile hatte. Eine Identifizierung der Produktkanäle über die  $C_2$ -Messungen war daher nicht möglich. Auf den ersten Blick scheint eine genauere Untersuchung der Reaktionskanäle ( $R^{O_2 1a}$ ) und ( $R^{O_2 1b}$ ) durch Messung von C- und O-Atomen mit Hilfe der ARAS-Technik möglich. Simulationsrechnungen zeigen jedoch, daß C-Atome im wesentlichen durch die Reaktion (R3), Tab. 5.1, und O-Atome durch die Reaktionen ( $R^{O_2 8}$ ), ( $R^{O_2 2}$ ) und ( $R^{O_2 5}$ ) gebildet werden und kaum sensitiv gegenüber ( $R^{O_2 1a}$ ) und ( $R^{O_2 1b}$ ) sind. Im Rahmen dieser Arbeit konnte daher nur der Koeffizient der Gesamtreaktion ( $R^{O_2 1}$ ) bestimmt werden.

Die aus der Auswertung von 17 Experimenten im Temperaturbereich  $2750 \text{ K} \leq T \leq 3550 \text{ K}$  erhaltenen Werte für  $k_1^{O_2}$  sind in Abb. 6.10 zusammengefaßt. Die Werte zeigen wieder eine leichte Temperaturabhängigkeit und können mit

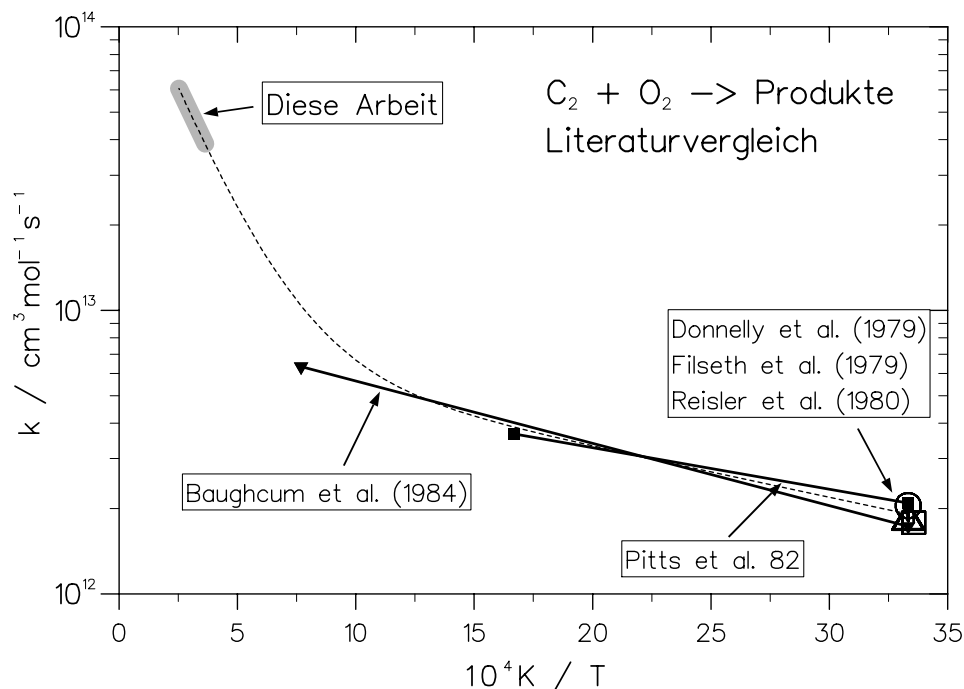


Abbildung 6.11: Vergleich der hier gefundenen Werte für  $k_1^{O_2}$  mit Literaturwerten.

einer Standardabweichung von 15 % durch den Arrheniusausdruck

$$k_1^{O_2} = 1.7 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-4070K/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

dargestellt werden. Der hier bestimmte Ausdruck unterscheidet sich stark von den Literaturwerten für niedrige Temperaturen. Wie anhand des Literaturvergleiches in Abb. 6.11 deutlich wird, ist sowohl der hier bestimmte Frequenzfaktor als auch die Aktivierungsenergie von  $E_a = 34 \text{ kJ/mol}$  deutlich höher, als nach den Literaturdaten zu erwarten wäre. Die Literaturwerte müssen, insbesondere bei Raumtemperatur, aufgrund der guten Übereinstimmung von 5 verschiedenen Studien als relativ sicher angenommen werden. Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz zu dem hier bestimmten Ausdruck ist ein stark unterschiedliches Temperaturverhalten der drei Reaktionskanäle ( $R^{O_21a}$ ), ( $R^{O_21b}$ ) und ( $R^{O_21c}$ ). Der in 2 CO-Molekülen endende Kanal ( $R^{O_21c}$ ) ist eine Vier-Zentren-Reaktion, bei der aufgrund der Stoßgeometrie ein sterischer Faktor  $P \ll 1$  und damit ein sehr kleiner Frequenzfaktor erwartet wird. Die Aktivierungsenergie ist bei exothermen Reaktionen dieses Typs häufig jedoch sehr gering. Bei den Reaktionskanälen ( $R^{O_21a}$ ) und ( $R^{O_21b}$ ) ist anhand der Stoßgeometrie ein sterischer Faktor  $P \approx 1$  und damit ein Frequenzfaktor in der Nähe der gasdynamischen Stoßfrequenz plausibel. Nimmt man für diese beiden Kanäle die hier für ( $R^{O_21}$ ) gemessene

Aktivierungsenergie an, so ergibt sich, daß bei den hohen Temperaturen dieser Arbeit die Kanäle (R<sup>O<sub>2</sub>1a</sup>) und (R<sup>O<sub>2</sub>1b</sup>) dominieren, und bei niedrigen Temperaturen Kanal (R<sup>O<sub>2</sub>1c</sup>). Die Vermutung, daß Kanal (R<sup>O<sub>2</sub>1c</sup>) bei tiefen Temperaturen überwiegt, wird durch die Beobachtung einer starken CO-Emission bei der Reaktion von C<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub> von Pitts et al. [130] und Filseth et al. [55] unterstützt. Bei der Annahme, daß der hier gefundene Koeffizient im wesentlichen die Kanäle (R<sup>O<sub>2</sub>1a</sup>) und (R<sup>O<sub>2</sub>1b</sup>) beschreibt und der Kanal (R<sup>O<sub>2</sub>1c</sup>) durch den Mittelwert der in [136] und [130] angegebenen Ausdrücke beschrieben wird, ergibt sich für den Koeffizienten der Gesamtreaktion durch Addition,  $k_1^{O_2} = k_1^{O_2a} + k_1^{O_2b} + k_1^{O_2c}$ , die in Abb. 6.11 gestrichelt eingezeichnete Linie. Hier wird deutlich, daß der in dieser Arbeit gefundene Ausdruck für  $k_1^{O_2}$  nicht im Widerspruch zu den Literaturdaten bei niedrigen Temperaturen steht.

Die diskutierten Ergebnisse zeigen, das die Reaktionen von C<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub>, im Gegensatz zu einer Schlußfolgerung von Pitts et al. [130] bei Verbrennungstemperaturen durchaus eine wichtige Rolle spielen können und bei Simulationsrechnungen berücksichtigt werden sollte.

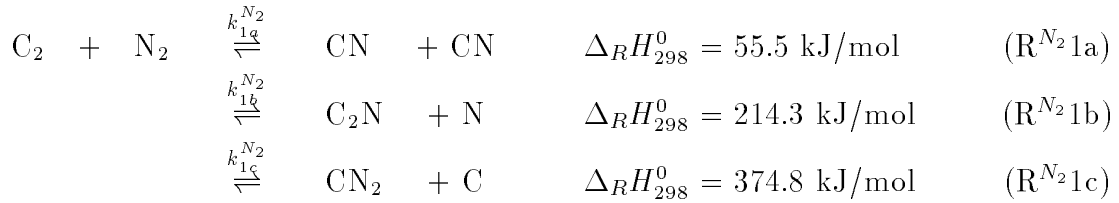
### 6.3 Die Reaktion von C<sub>2</sub> mit molekularem Stickstoff

Die Aufklärung der elementaren Reaktionsmechanismen der NO<sub>x</sub>-Bildung bei Verbrennungsprozessen ist nach wie vor von aktuellem Interesse. So ist eines der größten Probleme bei der Entwicklung moderner, sparsamer Motorkonzepte wie Magermotoren oder Motoren mit Benzin-Direkteinspritzung die vermehrte Entstehung von Stickoxiden [142], [1]. Auch bei modernen Flugzeugtriebwerken oder Gasturbinen bleibt die Verminderung von NO<sub>x</sub>-Emissionen eine technologische Herausforderung.

Ein inzwischen gut verstandener Teilprozeß ist die thermische NO-Bildung nach Zeldovich [143], [144], [145]. Hierbei wird die Entstehung von NO in der Verbrennungsluft hinter heißen Flammen durch eine einfache Reaktionskette beschrieben, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Reaktion  $O + N_2 \rightleftharpoons NO + N$  ist. Da diese Reaktion eine hohe Aktivierungsenergie von  $E_a = 319$  kJ/mol aufweist [146], ist der Zeldovich-Mechanismus vor allem bei sehr hohen Verbrennungstemperaturen von Bedeutung.



Ein weiterer wichtiger, erstmals von Fenimore [13] vorgeschlagener Mechanismus ist die direkte Bildung von NO in der Flammenzone. Der entscheidende Schritt ist hierbei die Reaktion von N<sub>2</sub> mit kohlenstoffhaltigen Radikalen, welche die starke N≡N-Bindung aufbrechen. Das Stickoxid wird schließlich durch die Oxidation der Reaktionsprodukte wie CN oder HCN gebildet. Bei diesem, auch als *prompt-NO*-Bildung bezeichneten Mechanismus kommt den Reaktionen von N<sub>2</sub> mit C, CH und C<sub>2</sub> eine besondere Bedeutung zu, da diese in relativ hohen Konzentrationen in der Flammenzone vorliegen. Während die Reaktionen von N<sub>2</sub> mit C und CH recht gut bekannt sind [147], [148], [4], fanden sich zum Zeitpunkt der hier vorgestellten Untersuchungen in der Literatur keine direkt bestimmten reaktionskinetischen Daten zu der Reaktion von N<sub>2</sub> mit C<sub>2</sub>. Die drei möglichen Kanäle dieser Reaktion sind unterschiedlich stark endotherm:



In der Literatur wurde bisher nur der energetisch günstigste Reaktionskanal (R<sup>N<sub>2</sub>1a</sup>) diskutiert [13]. Zu der Rückreaktion (R<sup>N<sub>2</sub>1a</sup>) dieses Kanals finden sich zwei Arbeiten in der Literatur [149], [150]. Die dort empfohlenen Reaktionskoeffizienten unterscheiden sich jedoch stark.

In dieser Arbeit wurde die Gesamtreaktion C<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> → Produkte durch Ringlaser-Absorptionsmessungen von C<sub>2</sub> in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Ar-Mischungen untersucht. Zusätzlich wurde bei diesen Experimenten zur genaueren Untersuchung der Reaktionskanäle die thermische Emission von CN und C<sub>2</sub>-Radikalen mit dem CCD-Kameraspektrometer aufgezeichnet.

### 6.3.1 Untersuchung der Reaktion C<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> → Produkte

Eine deutliche Beeinflussung der C<sub>2</sub>-Profile wurde erst bei N<sub>2</sub>-Beimischungen von einigen Prozent zu den C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Mischungen beobachtet. Dies läßt schon darauf schließen, daß die Reaktion von C<sub>2</sub> mit Stickstoff deutlich langsamer abläuft als mit Wasserstoff oder Sauerstoff. Die Abbildung 6.12 zeigt C<sub>2</sub>-Absorptionsprofile bei der ungestörten Pyrolyse von 10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und nach der Zugabe von 4 % N<sub>2</sub> unter ansonsten fast gleichen Reaktionsbedingungen. Wie schon die N<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-Addition bewirkt auch die N<sub>2</sub>-Zugabe

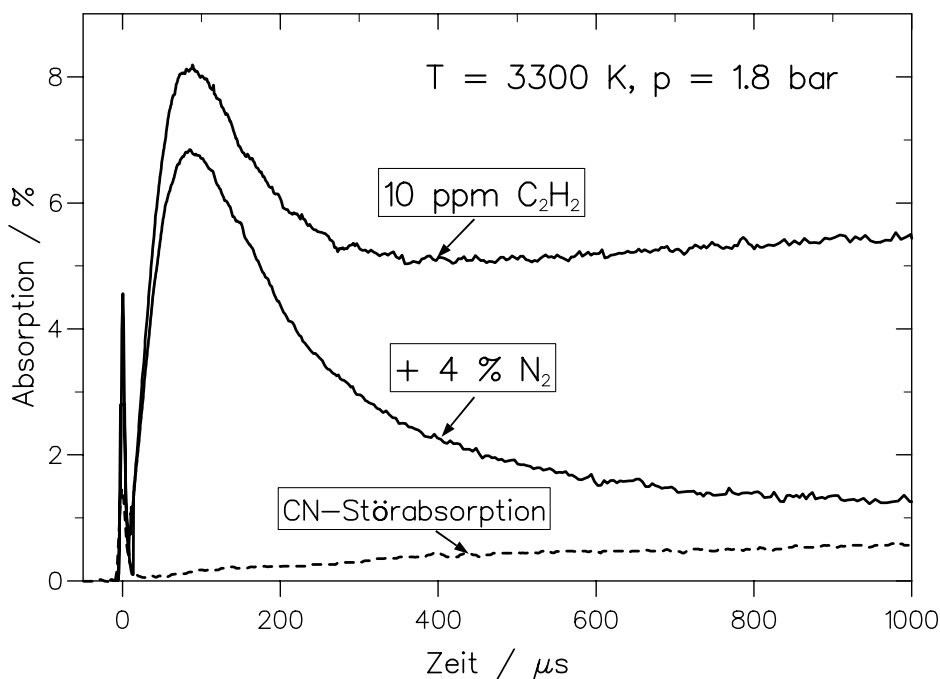


Abbildung 6.12: Bei  $\nu = 19355.60 \text{ cm}^{-1}$  gemessene  $\text{C}_2$ -Absorption in  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$  und in  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ -Systemen. Zusätzlich ist die CN-Störabsorption bei  $\nu = 19354.00 \text{ cm}^{-1}$  dargestellt.

eine Verringerung des Maximalwertes und ein kontinuierliches Absinken des  $\text{C}_2$ -Signals zu späteren Reaktionszeiten, wenn auch erst bei deutlich höheren Konzentrationen. In den  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$ -Mischungen wurde eine schwache, gleichmäßige Störabsorption auf beiden Seiten der zur  $\text{C}_2$ -Messung verwendeten Linie von  $\nu = 19355.60 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Diese Störabsorption wurde auch bei Wellenzahlen gemessen, bei denen in den ungestörten  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ -Systemen keine Absorption nachgewiesen wurde. In der Umgebung von  $\nu = 19355.60 \text{ cm}^{-1}$  liegt für das CN-Radikal der (0-3)-Bandenkopf des  $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ -Übergangs [53]. Wie weiter unten beschrieben, wurden in dem untersuchten Reaktionssystem CN-Radikale in hoher Konzentration beobachtet, deren Zeitverhalten dem der Störabsorption gleicht. Es ist daher anzunehmen, dass die Störabsorption durch CN-Radikale verursacht wird. Die gestrichelte Linie in Abb. 6.12 zeigt die bei  $\nu = 19354.00 \text{ cm}^{-1}$  gemessene Störabsorption von CN unter annähernd gleichen Reaktionsbedingungen in  $10 \text{ ppm C}_2\text{H}_2 + 4 \text{ \% N}_2$ -Mischungen. Sie erreicht zum Ende der Meßzeit einen Maximalwert von  $0.6 \text{ \%}$ . Da diese Wellenzahl sehr nah an der zur  $\text{C}_2$ -Messung verwendeten Linie liegt, bei der ungestörten Pyrolyse hier jedoch keine Absorption nachgewiesen wurde, kann angenommen werden, daß die darüber dargestellte  $\text{C}_2$ -Absorptionsmessung von der gleichen Störabsorption überlagert ist. Die gemessene

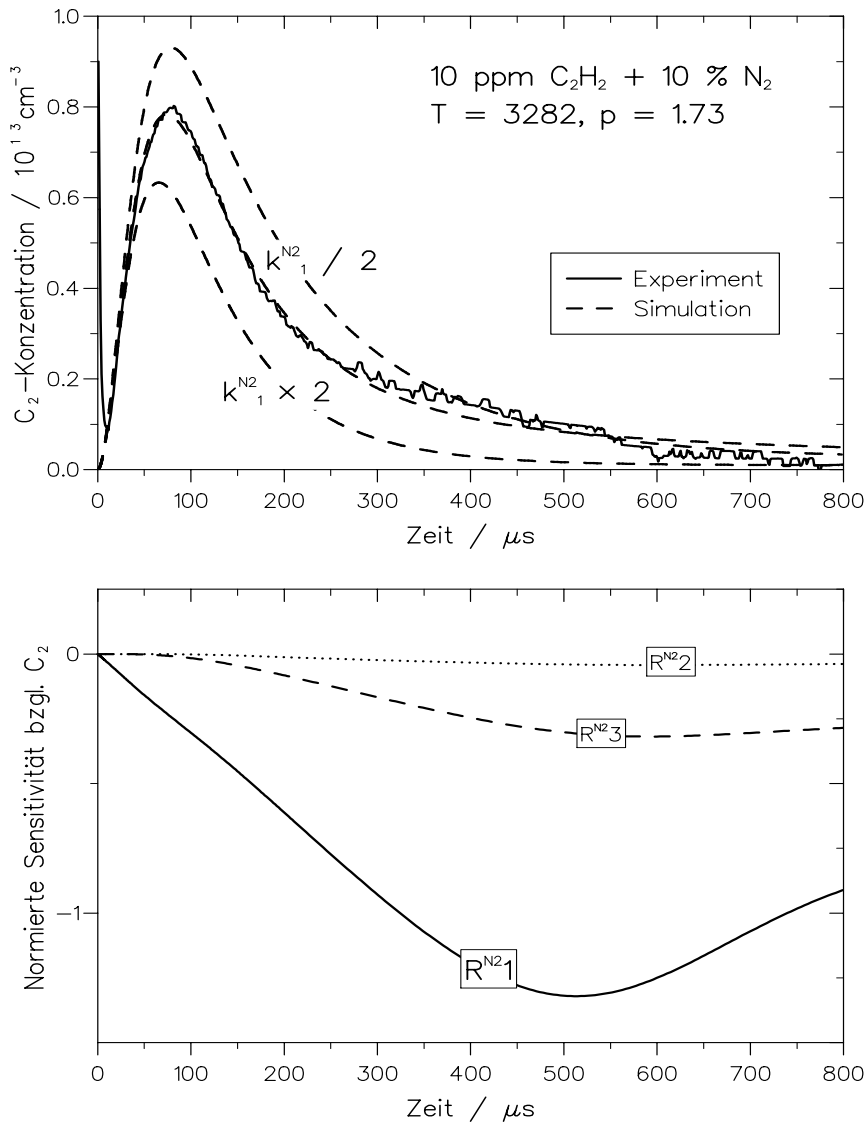


Abbildung 6.13: Zur Untersuchung der Reaktion  $C_2 + N_2 \rightarrow$  Produkte verwendetes  $C_2$ -Profil mit Simulationsrechnungen. Unten: Zugehörige Sensitivitätsanalyse bezüglich  $C_2$ .

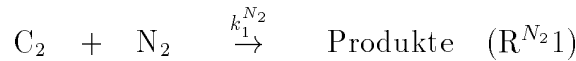
ne  $C_2$ -Absorption kann daher vor der Umrechnung in Konzentrationsprofile korrigiert werden, wobei berücksichtigt werden muß, daß sich nicht die Absorptionen sondern die Absorptionskoeffizienten  $\sigma_{C_2}$  und  $\sigma_{C_2, N_2, st\ddot{o}r}$  addieren (siehe Gl. 2.29). Zur Durchführung dieser Korrektur wurde zu jeder  $C_2$ -Absorptionsmessung bei  $\nu = 19355.60 \text{ cm}^{-1}$  unter möglichst gleichen Reaktionsbedingungen die Störabsorption bei  $\nu = 19354.00 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt.

Ein korrigiertes, in einer 10 ppm  $C_2H_2$  / 10 %  $N_2$  / Ar-Mischung gemessenes  $C_2$ -Konzentrationsprofil ist in der oberen Hälfte von Abb. 6.13 dargestellt. Zur Berücksichtigung der  $N_2$ -Addition wurden dem Pyrolysemechanismus die in Tabelle 6.3 aufge-

Tabelle 6.3: Zusätzlich berücksichtigte Reaktionen zur Beschreibung des N<sub>2</sub>-Einflusses auf die C<sub>2</sub>-Profile in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Ar-Mischungen.

Reaction		A	n	E <sub>A</sub> /R	Literatur
		cm, mol, s		K	
R <sup>N<sub>2</sub>1a</sup>	C <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ⇌ CN + CN	6.4 · 10 <sup>11</sup>	0	12530	siehe Text
R <sup>N<sub>2</sub>1b</sup>	+ ⇌ C <sub>2</sub> N + N	3.3 · 10 <sup>14</sup>	0	34050	siehe Text
R <sup>N<sub>2</sub>2</sup>	C + N <sub>2</sub> ⇌ CN + N	4.5 · 10 <sup>13</sup>	0	22000	[147]
R <sup>N<sub>2</sub>3</sup>	C + CN ⇌ C <sub>2</sub> + N	3.0 · 10 <sup>14</sup>	0	18120	[151]

listeten Reaktionen (R<sup>N<sub>2</sub>1</sup>) bis (R<sup>N<sub>2</sub>3</sup>) hinzugefügt. Andere denkbare Reaktionen von N<sub>2</sub> z.B. mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H und C<sub>3</sub> haben sehr hohe Reaktionsenthalpie von mehreren hundert kJ/mol, so daß sie auch bei den 10-prozentigen N<sub>2</sub>-Beimischungen vernachlässigt werden können. Mit diesem Mechanismus durchgeführte Simulationsrechnungen sind in Abb. 6.13 als gestrichelte Linien eingezeichnet. Die starke Abhängigkeit der Simulation von dem Koeffizienten der zu untersuchenden Reaktion



wird hier wieder durch Variationen des optimalen Wertes von  $k_1^{N_2}$  um den Faktor 2 verdeutlicht. Die in der unteren Hälfte von Abb. 6.13 dargestellte Sensitivitätsanalyse bezüglich C<sub>2</sub> belegt, daß Reaktion (R<sup>N<sub>2</sub>1</sup>) den stärksten Einfluß auf die C<sub>2</sub>-Profile hat; sie zeigt jedoch auch einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß der Reaktionen (R<sup>N<sub>2</sub>2</sup>) und (R<sup>N<sub>2</sub>3</sup>). Die an diesen Reaktionen beteiligten C-Atome entstehen im wesentlichen durch die Reaktion (R3) des reinen Pyrolysemechanismus (Tab. 5.1) und umgekehrt beeinflußt ein Verbrauch an C-Atomen über die entsprechende Rückreaktion (R-3) die C<sub>2</sub>-Konzentration. Die Koeffizienten für (R<sup>N<sub>2</sub>2</sup>) und (R<sup>N<sub>2</sub>3</sup>) wurden in mehreren Studien, [147], [4], [148] und [151], [109] mit jeweils sehr guter Übereinstimmung gemessen. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die in Tab. 6.3 angegebenen Werte von  $k_2^{N_2}$  und  $k_3^{N_2}$  für die hier durchgeführte Bestimmung von  $k_1^{N_2}$  ausreichend genau bekannt sind. Die Simulation der C<sub>2</sub>-Profile ist bei den hier untersuchten Reaktionsbedingungen unabhängig davon, welcher Kanal für (R<sup>N<sub>2</sub>1</sup>) gewählt wird.

Die bei der Auswertung von 20 Experimenten im Temperaturbereich 2850 K ≤ T ≤ 3950 K erhaltenen Werte für den Koeffizienten  $k_1^{N_2}$  der Gesamtreaktion (R<sup>N<sub>2</sub>1</sup>) sind in Abb. 6.14 zusammengefaßt. Der Reaktionskoeffizi-

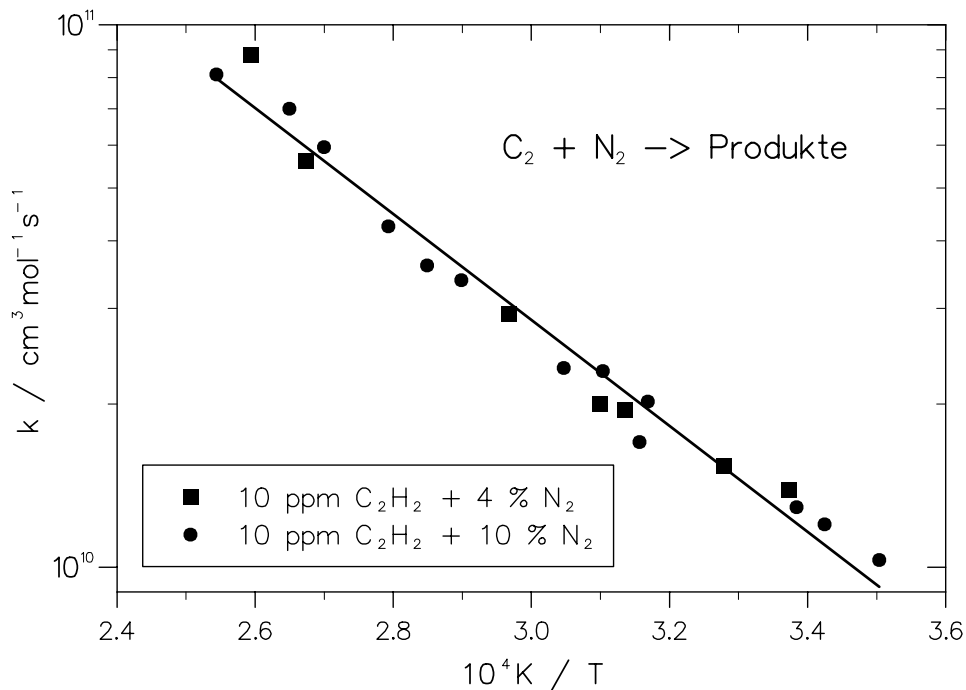


Abbildung 6.14: Ermittelte Koeffizienten für die Reaktion von  $C_2$  mit molekularem Stickstoff.

ent zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit und kann mit einer Standardabweichung von 15 % durch den als durchgezogene Linie eingezeichneten Arrheniusausdruck

$$k_1^{N_2} = 2.4 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-22500K/T) \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

dargestellt werden. Die so erhaltene Aktivierungsenergie von 187 kJ/mol ist ungewöhnlich hoch, falls angenommen wird, daß nur der energetisch günstigste Reaktionskanal ( $R^{N_2}1a$ ) mit einer Reaktionsenthalpie von  $\Delta_R H_{298}^0 = 55.5 \text{ kJ/mol}$  zur Gesamtreaktion beiträgt. Dies deutet schon darauf hin, daß, zumindest bei höheren Temperaturen, noch ein weiterer Reaktionskanal mit einer größeren Reaktionsenthalpie eine Rolle spielen muß.

### 6.3.2 Untersuchung der Produktkanäle durch CN-Emissionsmessungen

Ein genauere Untersuchung der Produktkanäle ist mit Hilfe der Emissionsspektren möglich, die mit dem CCD-Kameraspektrometer simultan zu den  $C_2$ -Absorptionsmessungen durchgeführt wurden. Ein solches Emissionsspektrum, das bei einem Experiment mit einer 10 ppm  $C_2H_2$  / 10 %  $N_2$  / Ar-Mischung aufgenommen wurde, ist in Abb. 6.15 gezeigt. Wie schon bei dem früher diskutierten Emissionsspektrum ist horizontal die Wellenlänge und vertikal von oben nach unten die Reaktionszeit

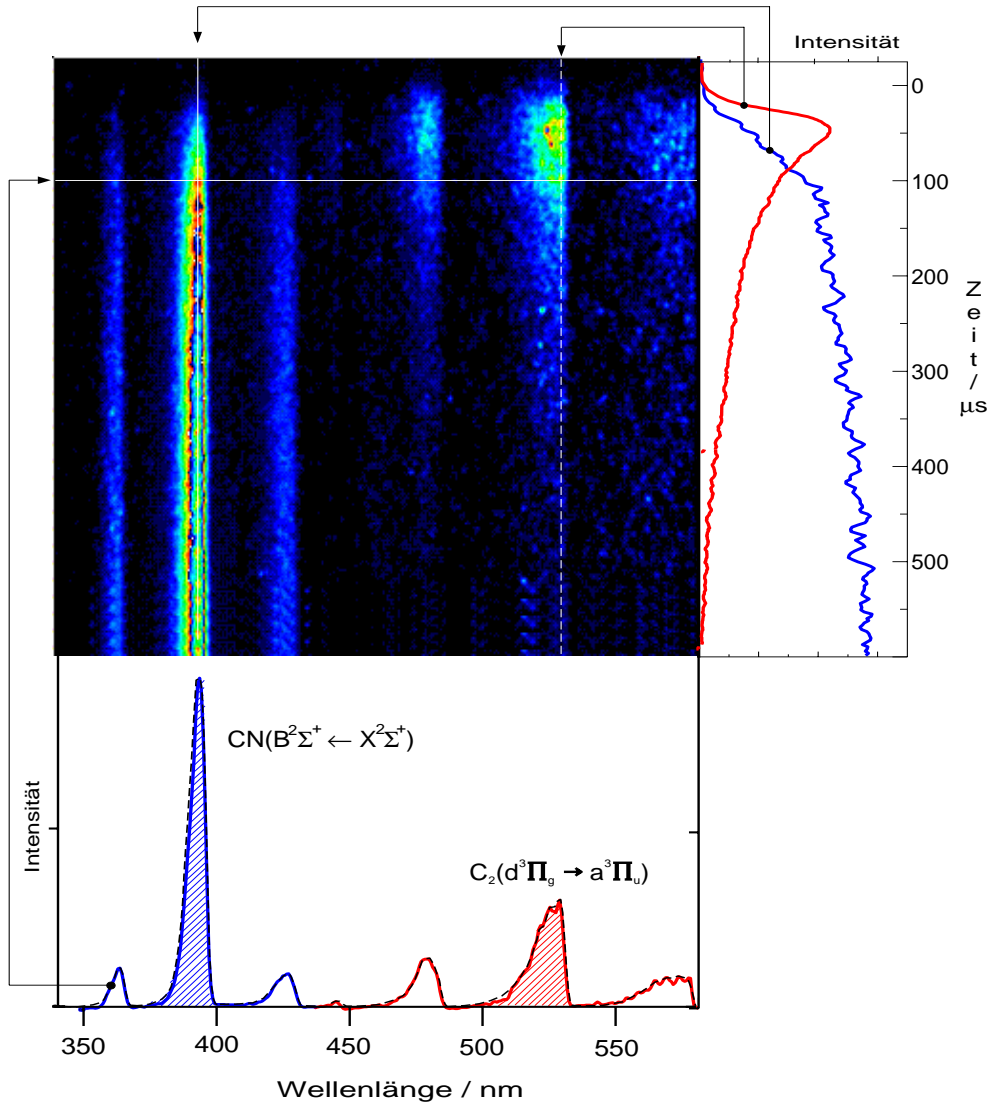


Abbildung 6.15: Spektral- und zeitlich aufgelöste Emission einer stoßwellenerhitzten 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2$  / 10 %  $\text{N}_2$  / Ar-Mischung bei  $T = 3580$  K,  $p = 1.65$  bar. Zusätzlich sind ein Wellenlängenschnitt bei  $100 \mu\text{s}$  und zwei Zeitschnitte bei  $388$  nm und  $516$  nm dargestellt.

nach Eintreffen der reflektierten Stoßwelle dargestellt. Die Emissionsstärke ist wieder farbkodiert angezeigt. Zusätzlich ist unten ein Wellenlängenspektrum bei einer Reaktionszeit von  $100 \mu\text{s}$  und seitlich zwei Zeitprofile der Emission bei  $388$  nm und  $516$  nm eingezeichnet, die aus dem Gesamtspektrum erhalten wurden. Während die Emissionsbanden oberhalb  $430$  nm, mit dem Maximum bei  $516$  nm wieder von den  $\text{C}_2$ -Radikalen stammen, können die hier zusätzlich beobachteten starken Banden bei  $388$  nm sowie die beiden schwächeren Banden bei  $358$  nm und  $422$  nm eindeutig den  $\Delta\nu = 0, 1$  und  $-1$ -Sequenzen im  $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ -Übergang des CN-Radikals zugeordnet werden [53]. Die gestrichelte schwarze Linie in dem Wellenlängenspektrum zeigt die nach Gl. 2.42 und Faltung mit der experimentellen Auflösung von  $1.3$  nm berechneten CN- und  $\text{C}_2$ -

Emissionsspektren. Zur Berechnung des CN-Spektrums wurden neben den Rotations- und Schwingungskonstanten aus [53] die von Colket [152] angegebenen Franck-Condon-Faktoren verwendet. Die relative Höhe der CN-Emission im Vergleich zur C<sub>2</sub>-Emission hängt nach Gl. 2.42 neben diesen gut bekannten spektroskopischen Konstanten nur von dem Verhältnis der elektronischen Oszillatorstärken  $f_{el,CN}/f_{el,C_2}$  und dem Verhältnis der CN- zur C<sub>2</sub>-Konzentration  $[CN]/[C_2]$  ab. Für die Oszillatorstärke von CN wird hier der von Lavendy et al. [153] angegebene Werte von  $f_{el,CN} = 0.031$  verwendet, der mit einer Abweichung unter 6 % von anderen Studien bestätigt wird [154] [152]. Für C<sub>2</sub> wird, wie früher eine Oszillatorstärke von  $f_{el,C_2} = 0.049$  angenommen. Mit der Kenntnis der Oszillatorstärken können die berechneten CN und C<sub>2</sub> Spektren allein durch Variation des Konzentrationsverhältnisses  $[CN]/[C_2]$  an das bei einer Zeit gemessene Spektrum angepaßt werden. Einfacher und noch etwas genauer erhält man dieses Verhältnis, wenn die integrierte Emission  $I_{CN}^{(\tau)}$  der  $\Delta \nu = 0$ -Bandensequenzen von CN zwischen 370 und 400 nm und  $I_{C_2}^{(\tau)}$  von C<sub>2</sub> zwischen 490 und 525 nm zugrundegelegt wird. In diesem Fall ergibt sich, analog zur früher behandelten C<sub>3</sub>-Emission folgender Ausdruck:

$$\frac{I_{CN}^{(\tau)}}{I_{C_2}^{(\tau)}} = \frac{[CN]^{(\tau)} \cdot \sum_i f_{ii,CN} \cdot \nu_{CN}^3 \cdot \exp(-E_{CN}^i/kT)}{[C_2]^{(\tau)} \cdot \sum_i f_{ii,C_2} \cdot \nu_{C_2}^3 \cdot \exp(-E_{C_2}^i/kT)} \quad (6.2)$$

mit

$$I_{CN}^{(\tau)} = \int_{370nm}^{400nm} \epsilon(\lambda) d\lambda \quad I_{C_2}^{(\tau)} = \int_{490nm}^{525nm} \epsilon(\lambda) d\lambda$$

Neben den weiter oben erläuterten Konstanten sind hier  $E_{CN}^i$  und  $E_{C_2}^i$  die Energien des jeweiligen oberen Schwingungszustandes [53]. Für das gezeigte Experiment erhält man so bei 100  $\mu s$  ein Verhältnis zwischen CN und C<sub>2</sub>-Konzentration von  $[CN]/[C_2] = 7.2$ . Da die C<sub>2</sub>-Konzentration durch die simultan durchgeführten Ringlaser-Absorptionsmessungen bekannt ist, kann hieraus die absolute CN-Konzentration bestimmt werden. Bei dem gezeigten Beispiel wurde über die C<sub>2</sub>-Absorptionsmessungen bei 100  $\mu s$  ein Wert von  $[C_2] = 2.5 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$  bestimmt, woraus sich eine CN-Konzentration von  $[CN] = 1.8 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$  ergibt. Da die Emission proportional zur Konzentration ist, kann nun aus dem seitlich dargestellten Emissionsprofil bei 388 nm die CN-Konzentration für das ganze Experiment berechnet werden.

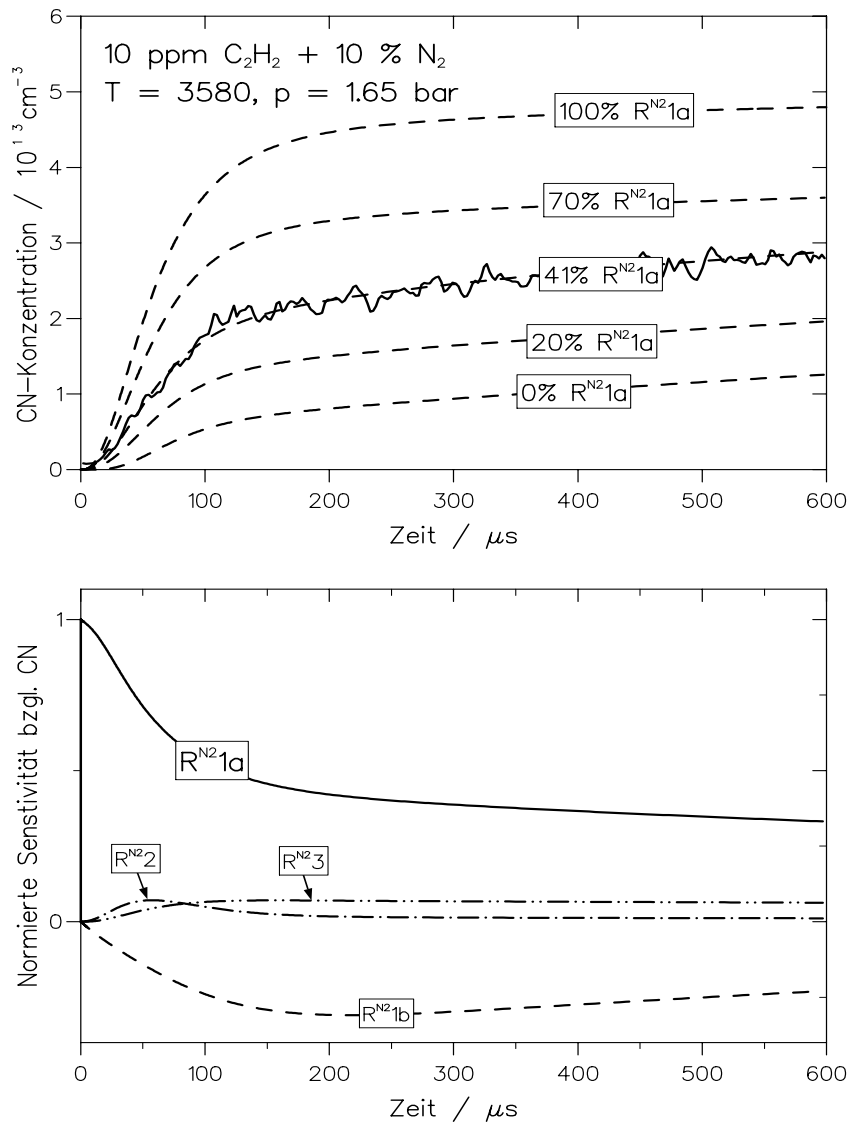


Abbildung 6.16: Oben: Aus dem Emissionsspektrum bestimmte CN-Konzentration im Vergleich zu Simulationsrechnungen mit unterschiedlichen Anteilen des Reaktionskanals (R<sup>N<sub>2</sub>1a</sup>) an der Gesamtreaktion (R<sup>N<sub>2</sub>1</sup>). Unten: Sensitivitätsanalyse bezüglich CN zu der optimal angepassten Simulation.

Das so bestimmte CN-Konzentrationsprofil für das Experiment aus Abb. 6.15 ist in der oberen Hälfte von Abb. 6.16 dargestellt. Die in der unteren Hälfte gezeigte Sensitivitätsanalyse bezüglich CN verdeutlicht, daß neben geringen Anteilen von (R<sup>N<sub>2</sub>2</sup>) und (R<sup>N<sub>2</sub>3</sup>), der Reaktionskanal (R<sup>N<sub>2</sub>1a</sup>) für die Entstehung von CN verantwortlich ist. Die gestrichelten Linien in der oberen Hälfte zeigen Simulationsrechnungen, bei denen ein unterschiedlicher Anteil des Reaktionskanals (R<sup>N<sub>2</sub>1a</sup>) zur Gesamtreaktion (R<sup>N<sub>2</sub>1</sup>) angenommen wurde. Der aus der C<sub>2</sub>-Absorptionsmessung zu diesem Experiment bestimmte Gesamtreaktionskoeffizient von  $k_1^{N_2} = 4.25 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  wurde hierbei nicht verändert. Wie zu erkennen, ist bei der Annahme, daß nur der energetisch



günstigste Kanal



zur Reaktion (R<sup>N<sub>2</sub>1</sup>) beiträgt, die berechnete CN-Konzentration deutlich höher als die gemessene. Die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment für das hier gezeigte Beispiel ergibt sich bei einem Verhältnis von  $k_{1a}^{N_2}/k_1^{N_2} = 41 \%$ . Ein weiterer, in Frage kommender Reaktionskanal ist hier:



Der dritte mögliche Reaktionskanal (R<sup>N<sub>2</sub>1c</sup>) kann bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen vernachlässigt werden, da dieser bei vergleichbarer Stoßgeometrie eine nochmals um 160.5 kJ/mol höhere Reaktionsenthalpie als (R<sup>N<sub>2</sub>1b</sup>) aufweist. Es ist daher plausibel, den noch fehlenden Beitrag zu dem Gesamtkoeffizienten  $k_1^{N_2}$  dem Kanal (R<sup>N<sub>2</sub>1b</sup>) zuzuschreiben:  $k_1^{N_2} = k_{1a}^{N_2} + k_{1b}^{N_2}$ .

Bei insgesamt 16 Experimenten wurde parallel zu der C<sub>2</sub>-Absorption die CN-Emission gemessen. Hieraus wurden auf die oben beschriebene Weise die in dem Arrheniusdiagramm Abb. 6.17 dargestellten Werte für  $k_{1a}^{N_2}$  und  $k_{1b}^{N_2}$  ermittelt. Für Temperaturen unterhalb von 3200 K überwiegt deutlich der Reaktionskanal (R<sup>N<sub>2</sub>1a</sup>), während oberhalb 3500 K der Kanal (R<sup>N<sub>2</sub>1b</sup>) eine größere Rolle spielt. Die gefundenen Werte können durch folgende Arrheniusausdrücke wiedergegeben werden:

$$\begin{aligned} k_{1a}^{N_2} &= 6.4 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-12530K/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_{1b}^{N_2} &= 3.3 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-34050K/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (6.3)$$

Aufgrund der relativ indirekten Bestimmung der CN-Konzentration sind die hier angegebenen Ausdrücke für die einzelnen Kanäle sicherlich mit einem deutlich größerem Fehler behaftet als der weiter oben angegebene Koeffizient  $k_1^{N_2}$  für die Gesamtreaktion (R<sup>N<sub>2</sub>1</sup>). Dennoch sind die gefundenen Ausdrücke bei einer Interpretation nach der gasdynamischen Stoßtheorie plausibel. Während Kanal (R<sup>N<sub>2</sub>1a</sup>) eine Vier-Zentren-Reaktion ist, bei der aufgrund der Stoßgeometrie ein sehr kleiner sterischer Faktor  $P \ll 1$  erwartet wird, ist Kanal (R<sup>N<sub>2</sub>1b</sup>) eine einfache Austauschreaktion mit einem zu erwartenden sterischen Faktor von  $P \approx 1$ . Dies spiegelt sich in den experimentell gefundenen Frequenzfaktoren wieder: So liegt der für  $k_{1a}^{N_2}$  ermittelte Frequenzfaktor von  $6.4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  deutlich unter der Stoßfrequenz für (R<sup>N<sub>2</sub>1</sup>) von

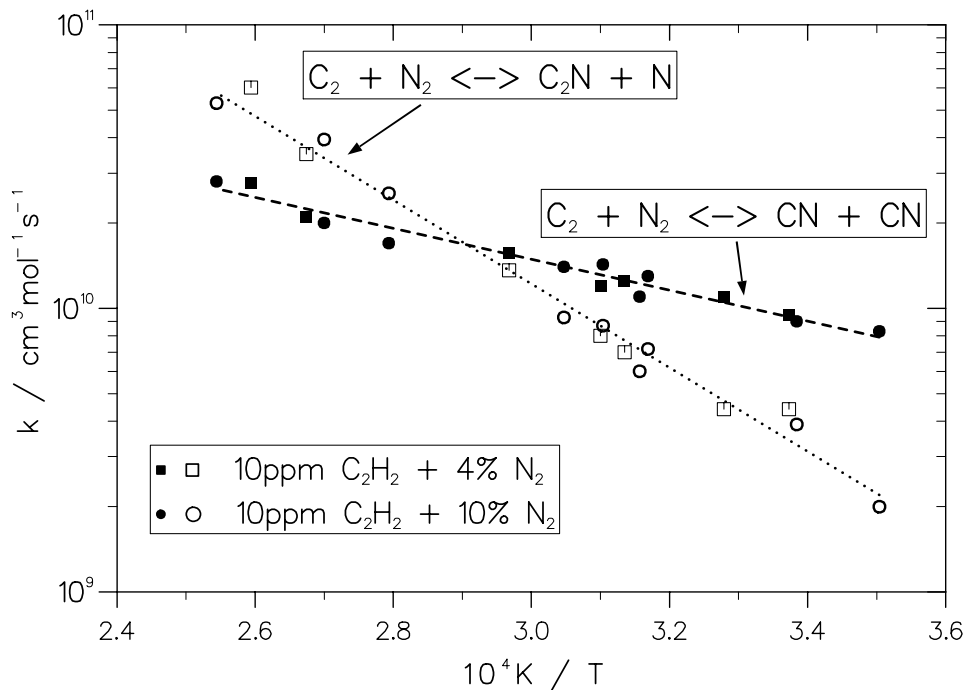


Abbildung 6.17: Aus  $C_2$ - und CN-Messungen ermittelte Reaktionskoeffizienten für die Kanäle ( $R^{N_2}1a$ ) und ( $R^{N_2}1b$ ).

$1.2 \cdot 10^{14} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ , entsprechend einem sterischen Faktor von  $P = 0.005$ , während der Frequenzfaktor von ( $R^{N_2}1b$ ) in der Größenordnung von  $Z_{LJ}$  liegt. Auch die gefundenen Aktivierungsenergien von  $E_a = 104 \text{kJ/mol}$  für ( $R^{N_2}1a$ ) und  $E_a = 283 \text{kJ/mol}$  für ( $R^{N_2}1b$ ) sind in Bezug auf die Reaktionsenthalpien plausibel.

Für den Kanal ( $R^{N_2}1a$ ) zeigt Abb. 6.18 einen Vergleich mit Ergebnissen anderer Arbeiten. Parallel zu den hier diskutierten Messungen wurde die Reaktion ( $R^{N_2}1a$ ) in einer weiteren Arbeit am Institut für Verbrennung und Gasdynamik von Sommer et al. [155] untersucht. Diese Untersuchungen wurden mit der gleichen Messtechnik, jedoch in  $C_{60}/N_2/\text{Ar}$ -Mischungen durchgeführt, wobei das  $C_{60}$ -Fulleren als  $C_2$ -Quelle diente. Da diese Messungen bei etwas niedrigeren Temperaturen durchgeführt wurden, konnte dort nur Kanal ( $R^{N_2}1a$ ) beobachtet werden. Der von Sommer et al. für  $k_{1a}^{N_2}$  angegebene Ausdruck stimmt sehr gut mit den hier gefundenen Werten überein. Die in den oben schon erwähnten Studien von Patterson und Greene [150] sowie Fairbairn [149] zur Rückreaktion ( $R^{N_2}-1a$ ) angegebenen Werte für  $k_{-1a}^{N_2}$  können über die Gleichungen 2.4 - 2.6 in  $k_{1a}^{N_2}$  umgerechnet und mit dem Ergebnis dieser Arbeit verglichen werden. Die Werte beider Autoren liegen deutlich über dem hier empfohlenen Ausdruck. Zwar ist

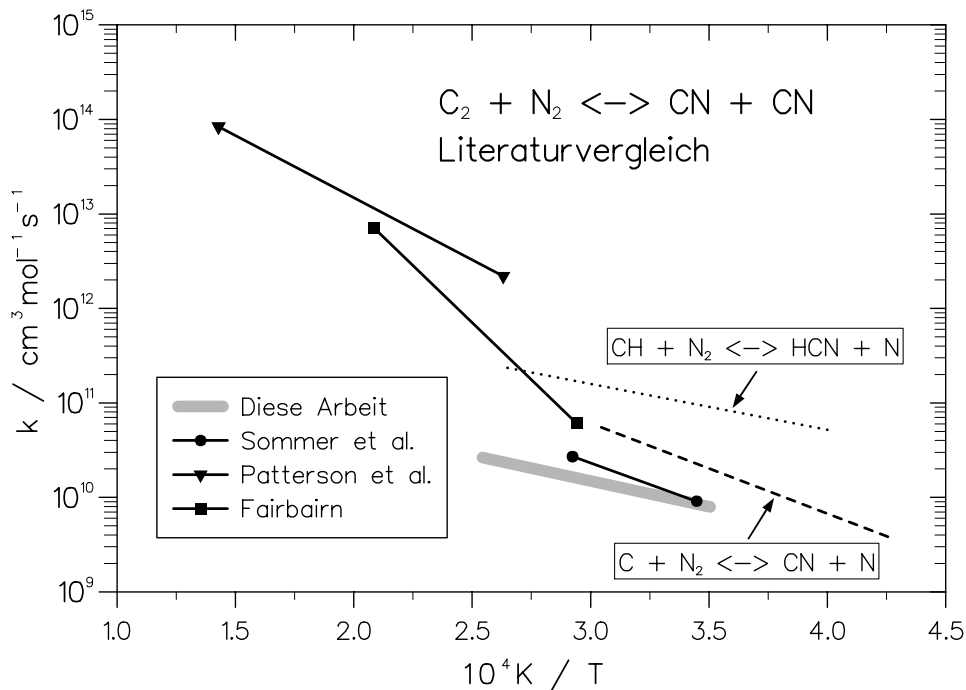


Abbildung 6.18: Vergleich des hier gefundenen Koeffizienten  $k_{1a}^{N_2}$  mit Literaturwerten. Zusätzlich sind Literaturwerte zu den Reaktionen von  $N_2$  mit C und CH dargestellt.

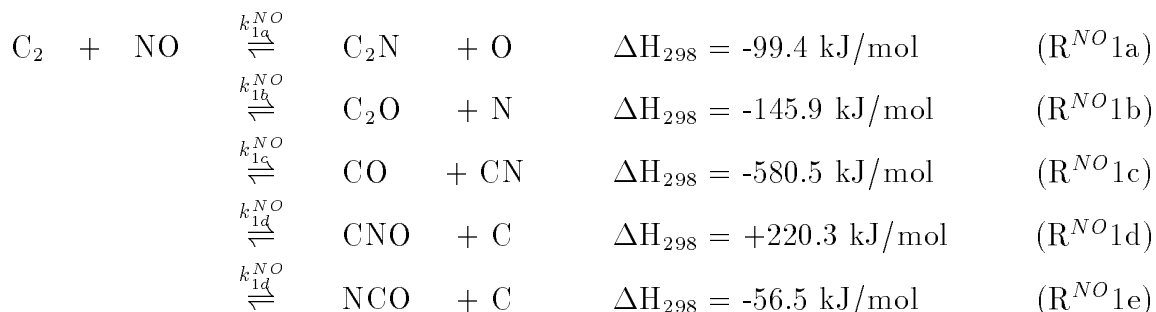
die von Patterson angegebene Aktivierungsenergie ähnlich der hier gefundenen, doch liegt der absolute Wert fast um einen Faktor 100 über dem dieser Studie. Bei 3400 K liegt der von Fairbairn ermittelte Wert nur um den Faktor 3 über dem hier gefundenen, doch ist dort eine deutlich höhere Aktivierungsenergie angegeben. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß in beiden Arbeiten trotz sehr hohen Ausgangskonzentrationen von einigen Prozent Sekundärreaktionen vernachlässigt wurden.

Neben den Literaturwerten zu  $k_{1a}^{N_2}$  sind in Abb. 6.18 die Koeffizienten der Reaktionen von  $N_2$  mit C [147] sowie von  $N_2$  mit CH [156] eingezeichnet. In der Literatur werden diese beiden Reaktionen als hauptsächlich verantwortlich für die *Prompt-NO-Bildung* angesehen. Es ist jedoch zu erkennen, daß bei einer Extrapolation zu typischen Verbrennungstemperaturen von  $T \leq 2500$  K der hier empfohlene Koeffizient  $k_{1a}^{N_2}$  für die Reaktion von  $N_2$  mit  $C_2$  etwa dem Koeffizienten der Reaktion von  $N_2$  mit C-Atomen entspricht. Die Koeffizient der Reaktion von  $N_2$  mit CH liegt bei etwa gleicher Temperaturabhängigkeit um einen Faktor 10 über dem Koeffizienten von (R<sup>N<sub>2</sub>1a</sup>). Da jedoch z.B bei brennstoffreicher Verbrennung die Konzentration von  $C_2$  die von CH in der Reaktionszone deutlich übersteigen kann [7], könnte Reaktion (R<sup>N<sub>2</sub>1a</sup>) von ähnlicher

Bedeutung für die NO-Bildung sein. Dieser Vergleich zeigt, daß die Reaktion ( $R^{N_2}1a$ ) bei zukünftigen, verbesserten Reaktionsmodellen zur Bildung von Stickoxiden berücksichtigt werden sollte.

## 6.4 Die Reaktion von $C_2$ mit Stickstoffmonoxid

Um die Stickoxid-Emissionen bei technischen Verbrennungsprozessen durch primäre Maßnahmen zu minimieren, sind neben der Aufklärung der NO-Entstehung, auch Reaktionen wichtig, die zu einer Rückbildung von NO beitragen. So kann das einmal entstandene NO bei bestimmten, überstöchiometrischen Reaktionsbedingungen durch kohlenstoffhaltige Radikale wieder zu  $N_2$  reduziert werden. Dieser *NO-reburn* Prozeß wird z.B. bei der gestuften Verbrennung in modernen Gasbrennern oder Turbinen genutzt [157], indem in der letzten Verbrennungsstufe nochmals Sekundärbrennstoff zugegeben wird. In der Literatur wurde bisher vor allem die Rolle der Kohlenstoffradikale CH und C bei der NO-Reduzierung diskutiert [144], [158]. Wie schon bei der NO-Bildung stellt sich jedoch auch hier die Frage, inwieweit die Reaktionen von  $C_2$  mit NO zu dem *NO-reburn*-Prozeß beitragen. So vermuten Le und Vanpee [14], basierend auf laserspektroskopischen Untersuchungen von vorgemischten  $C_2H_2$ -NO-Flammen, daß die Reaktion von  $C_2$  mit NO "sehr schnell" ist und entscheidend zum Abbau von NO direkt in der Flammenzone beiträgt, ohne jedoch einen Wert für den Koeffizienten dieser Reaktion bestimmen zu können. Zum jetzigen Zeitpunkt gibt es in der Literatur keine quantitativen, kinetischen Daten zu der Reaktion von  $C_2$  mit NO. Der Bedarf an solchen Daten wird z.B. in einer aktuellen Studie von Williams et al. [141] deutlich. Dort wurde der Einfluß von NO auf verschiedene Kohlenwasserstoffflammen durch den laserspektroskopischen Nachweis mehrerer Radikale, darunter auch  $C_2$ , untersucht. Dabei zeigte sich, daß sowohl die gemessene  $C_2$ -Konzentration als auch der Einfluß von  $C_2$  auf die NO-Konzentration mit den bekannten Reaktionsmechanismen nicht zufriedenstellend beschrieben werden kann. Insbesondere für die Reaktion von  $C_2$  mit NO mußten Williams et al. einen, durch keinerlei experimentelle Untersuchungen gestützten, Schätzwert annehmen. Für diese Reaktion sind fünf Reaktionskanäle möglich:



Der einzige endotherme Kanal ( $\text{R}^{NO}1d$ ) kann bei der vorliegenden hohen Reaktionsenthalpie von 220.3 kJ/mol vernachlässigt werden. Der Kanal ( $\text{R}^{NO}1e$ ) ist hingegen aufgrund der erforderlichen strukturellen Umwandlungen während des Reaktionsablaufes, bei der ein C-Atom zwischen die N=O Bindung eingefügt werden müßte, sehr unwahrscheinlich. Im Folgenden werden daher nur die drei exothermen Kanäle ( $\text{R}^{NO}1a$ ), ( $\text{R}^{NO}1b$ ) und ( $\text{R}^{NO}1c$ ) in Betracht gezogen. Auch hier wurde zunächst wieder die Gesamtreaktion  $\text{C}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{Produkte}$  durch  $\text{C}_2$ -Absorptionsmessung untersucht. Durch Auswertung von parallel zu den Absorptionsmessungen durchgeführten CN-Emissionsmessungen sowie durch ergänzende N- und O-Atom Messungen mit der ARAS-Technik wurde dann versucht, die Verzweigungsverhältnisse der einzelnen Reaktionskanäle zu bestimmen.

#### 6.4.1 Die Reaktion $\text{C}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{Produkte}$

Die Abbildung 6.19 zeigt, daß die Zugabe von NO zum 10 ppm  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ -Pyrolysesystem eine Verringerung der  $\text{C}_2$ -Maximalkonzentration und einen  $\text{C}_2$ -Rückgang zu späteren Reaktionszeiten verursacht. Die gezeigte Auswirkung von 30 und 90 ppm NO auf die  $\text{C}_2$ -Profile ist etwas schwächer, als die der gleichen Menge  $\text{O}_2$  (siehe Abb. 6.8), was auf einen vergleichbaren Koeffizienten in der Größenordnung von  $10^{13} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  für die Reaktion von  $\text{C}_2$  mit NO schließen läßt. Zur genaueren Auswertung der in den  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NO}/\text{Ar}$ -Mischungen durchgeführten  $\text{C}_2$ -, sowie der weiter unten diskutierten CN-, O- und N-Messungen, wurden die in Tabelle 6.4 aufgeführten Reaktionen  $\text{R}^{NO}1$  bis  $\text{R}^{NO}16$  berücksichtigt. Für die Reaktion von NO mit dem Ausgangsstoff  $\text{C}_2\text{H}_2$ , ( $\text{R}^{NO}2$ ), findet sich kein Literaturwert. Ihr Einfluß auf die  $\text{C}_2$ -Profile ist jedoch verschwindend klein, wenn die sicherlich plausible Annahme getroffen wird, daß die Reaktion von NO mit dem stabilen  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Molekül nicht wesentlich schneller abläuft als die Reaktion

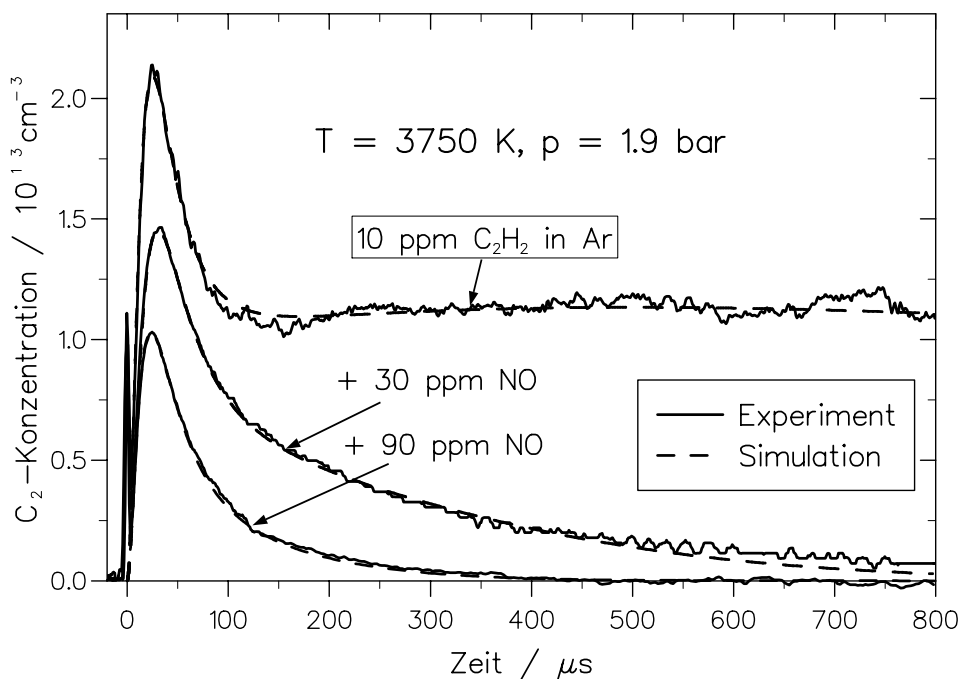
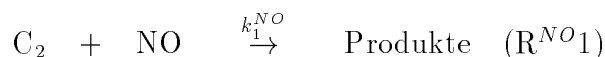


Abbildung 6.19: Auswirkungen auf die  $C_2$ -Profile bei Zugaben von 30 und 90 ppm NO zu 10 ppm  $C_2H_2/Ar$ -Mischungen.

von NO mit dem  $C_2H$ -Radikal, ( $R^{NO3}$ ), für die Stephens et al. [132] einen Wert von  $k_3^{NO} = 2.11 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angeben und die ebenfalls nur eine geringe Sensitivität bezüglich  $C_2$  aufweist. Die Reaktion von NO mit C-Atomen, ( $R^{NO4}$ ), wurde von Dean et al. [139] ausführlich untersucht und für die Reaktion von NO mit  $C_3$ , ( $R^{NO5}$ ), wird in zwei Arbeiten [160], [129] ein sehr kleiner, oberer Grenzwert für  $k_5^{NO}$  angegeben. Da O-Atome, im wesentlichen über ( $R^{NO1a}$ ), ( $R^{NO4b}$ ) und ( $R^{NO14}$ ), sowie N-Atome, im wesentlichen über ( $R^{NO1b}$ ), ( $R^{NO4a}$ ) und ( $R^{NO7}$ ), in relativ hohen Konzentrationen gebildet werden, müssen zusätzlich die in den Tabellen 6.1 und 6.3 aufgeführten Reaktionen bei der Simulation berücksichtigt werden. Wie jedoch in dem Doppelbild 6.20 deutlich wird, ist bei den hier gewählten Reaktionsbedingungen der Koeffizient der Reaktion:



der entscheidende Parameter für die Anpassung der Simulationsrechnungen an die gemessenen  $C_2$ -Profile.

Die bei der Auswertung von 17 Experimenten im Temperaturbereich  $3150 \text{ K} \leq T \leq 3950 \text{ K}$  ermittelten Werte für den Koeffizienten  $k_1^{NO}$  der Gesamtreaktion ( $R^{NO1}$ ) sind

Tabelle 6.4: Zusätzlich berücksichtigte Reaktionen zur Beschreibung des NO-Einflusses auf die C<sub>2</sub>-, CN-, N-, und O-Konzentrationsprofile in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NO/Ar-Mischungen.

Reaction		A	n	E <sub>A</sub> /R	Literatur
		cm, mol, s		K	
R <sup>NO</sup> 1a	C <sub>2</sub> + NO ⇌ C <sub>2</sub> N + O	4.7 · 10 <sup>13</sup>	0.	4350	siehe Text
R <sup>NO</sup> 1b	⇌ C <sub>2</sub> O + N	2.8 · 10 <sup>13</sup>	0.	4350	siehe Text
R <sup>NO</sup> 1c	⇌ CO + CN	< 2.0 · 10 <sup>12</sup>	0.	0	siehe Text
R <sup>NO</sup> 2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + NO ⇌ Produkte	< 2.0 · 10 <sup>13</sup>	0.	0	geschätzt
R <sup>NO</sup> 3	C <sub>2</sub> H + NO ⇌ Produkte	2.11 · 10 <sup>13</sup>	0.	0	[132]
R <sup>NO</sup> 4a	C + NO ⇌ CO + N	2.80 · 10 <sup>13</sup>	0.	0	[159]
R <sup>NO</sup> 4b	⇌ CN + O	2.30 · 10 <sup>13</sup>	0.	0	[159]
R <sup>NO</sup> 5	C <sub>3</sub> + NO ⇌ Produkte	< 1.30 · 10 <sup>11</sup>	0.	0	[160], [129],
R <sup>NO</sup> 6a	CN + NO ⇌ NCO + N	9.64 · 10 <sup>13</sup>	0.	21200	[161]
R <sup>NO</sup> 6b	⇌ N <sub>2</sub> + CO	2.51 · 10 <sup>10</sup>	0.	0	[152]
R <sup>NO</sup> 7	CN + O ⇌ CO + N	1.50 · 10 <sup>14</sup>	0.	0	[162], gesch.
R <sup>NO</sup> 8	CN + M ⇌ C + N + M	2.50 · 10 <sup>14</sup>	0.	71000	[163]
R <sup>NO</sup> 9	CN + H <sub>2</sub> ⇌ HCN + H	1.81 · 10 <sup>14</sup>	0.	4000	[161]
R <sup>NO</sup> 10	C <sub>2</sub> N + N ⇌ CN + CN	6.03 · 10 <sup>13</sup>	0.	0	[164]
R <sup>NO</sup> 11	C <sub>2</sub> N + O ⇌ C <sub>2</sub> O + N	1.0 · 10 <sup>14</sup>	0.	0	geschätzt
R <sup>NO</sup> 12	C <sub>2</sub> N + M ⇌ CN + C + M	1.0 · 10 <sup>16</sup>	0.	65000	geschätzt
R <sup>NO</sup> 13	HCN + M ⇌ H + CN + M	3.70 · 10 <sup>18</sup>	-1.58	61400	[165]
R <sup>NO</sup> 14	NO + N ⇌ N <sub>2</sub> + O	4.29 · 10 <sup>13</sup>	0.	790	[166]
R <sup>NO</sup> 15	NO + M ⇌ N + O + M	9.64 · 10 <sup>14</sup>	0.	74600	[165]
R <sup>NO</sup> 16	H + NO ⇌ N + OH	1.69 · 10 <sup>14</sup>	0.	24560	[167]

in dem Arrheniusdiagramm in Abb. 6.21 dargestellt. Der Koeffizient weist eine leichte Temperaturabhängigkeit auf und wird mit einer Standardabweichung von 20 % durch den folgenden Arrheniusausdruck wiedergegeben:

$$k_1^{NO} = 7.5 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-4350K/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Simulation der gemessenen C<sub>2</sub>-Profile zeigt nur zu späteren Reaktionszeiten eine geringfügige Abhängigkeit davon, welcher Kanal für die Reaktion (R<sup>NO</sup>1) gewählt wird. Ein genauere Untersuchung des Verzweigungsverhältnisses der drei hier in Frage kommenden Reaktionskanäle (R<sup>NO</sup>1a, b, oder c) wird nachfolgend diskutiert.

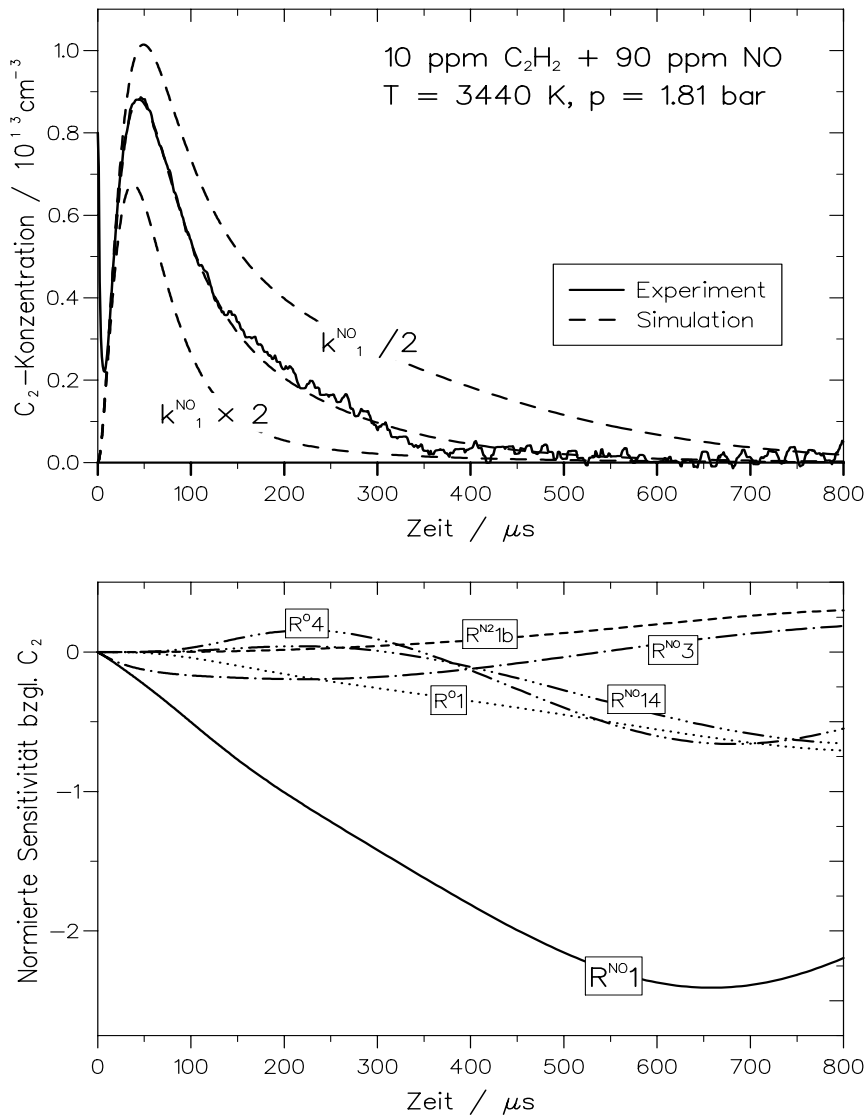


Abbildung 6.20: Zur Untersuchung der Reaktion  $\text{C}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{Produkte}$  verwendetes  $\text{C}_2$ -Profil mit Simulationsrechnungen. Unten: Zugehörige Sensitivitätsanalyse bezüglich  $\text{C}_2$ .

#### 6.4.2 Untersuchung der Produktkanäle durch CN-, O- und N-Messungen

Ein signifikanter Beitrag des Reaktionskanals ( $\text{R}^{\text{NO}}1\text{c}$ ) müßte eine starke CN-Bildung zur Folge haben. CN-Radikale konnten mit dem CCD-Kamera-Spektrometer über zeit- und wellenlängenaufgelösten Emission nachgewiesen werden, allerdings in vergleichsweise geringer Konzentration. Die als Schnittbild bei einer Reaktionszeit von 200  $\mu\text{s}$  aus einem CCD-Kameraspektrum erhaltene Emission für ein typisches Experiment in einer 10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> / 90 ppm NO / Ar-Mischung ist in Abbildung 6.22 dargestellt. Im Gegensatz zu dem weiter oben in Abb. 6.15 gezeigten Emissionsspektrum in dem C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Ar-System sind hier die CN-Emissionsbanden bei 358 nm, 388 nm und 422 nm



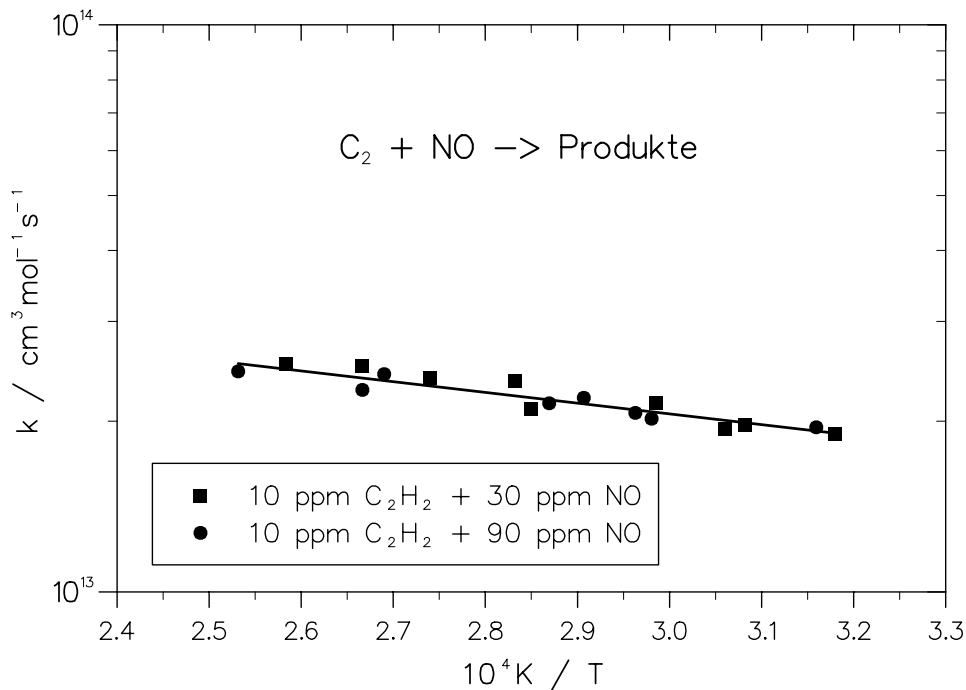


Abbildung 6.21: Ermittelte Koeffizienten für die Reaktion von  $C_2$  mit NO.

deutlich schwächer ausgeprägt, als die  $C_2$ -Emissionsbanden bei 473 nm, 516 nm und 565 nm. Dies deutet schon darauf hin, daß hier CN-Radikale im Vergleich zu  $C_2$  in relativ geringen Konzentrationen gebildet werden. Eine quantitative Bestimmung der CN-Konzentration aus den Emissionsspektren ist auch hier wieder unter Einbeziehung der simultan durch Absorptionsmessung bestimmten  $C_2$ -Konzentration nach Gl. 6.2 möglich. Ein so erhaltenes CN-Konzentrationsprofil zeigt die verrauschte Linie in Abbildung 6.23. Zusätzlich sind als gestrichelte Linien Simulationsrechnungen dargestellt, bei denen unterschiedliche Verzweungsverhältnisse  $k_{1c}^{NO}/k_1^{NO}$  des Reaktionskanals ( $R^{NO}1c$ ) zur Gesamtreaktion ( $R^{NO}1$ ) angenommen wurden. Die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment ergibt sich bei einem Verzweungsverhältnis von  $k_{1c}^{NO}/k_1^{NO} < 10\%$ . Durch Multiplikation mit dem oben angegebenen Koeffizienten  $k_1^{NO}$  für die Gesamtreaktion kann eine obere Grenze für  $k_{1c}^{NO}$  angegeben werden:

$$k_{1c}^{NO} < 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Dieser geringe Beitrag zur Gesamtreaktion ist nicht überraschend, da ( $R^{NO}1c$ ) eine Vier-Zentren-Reaktion ist, für die ein kleiner sterischer Faktor  $P \ll 1$  zu erwarten ist.

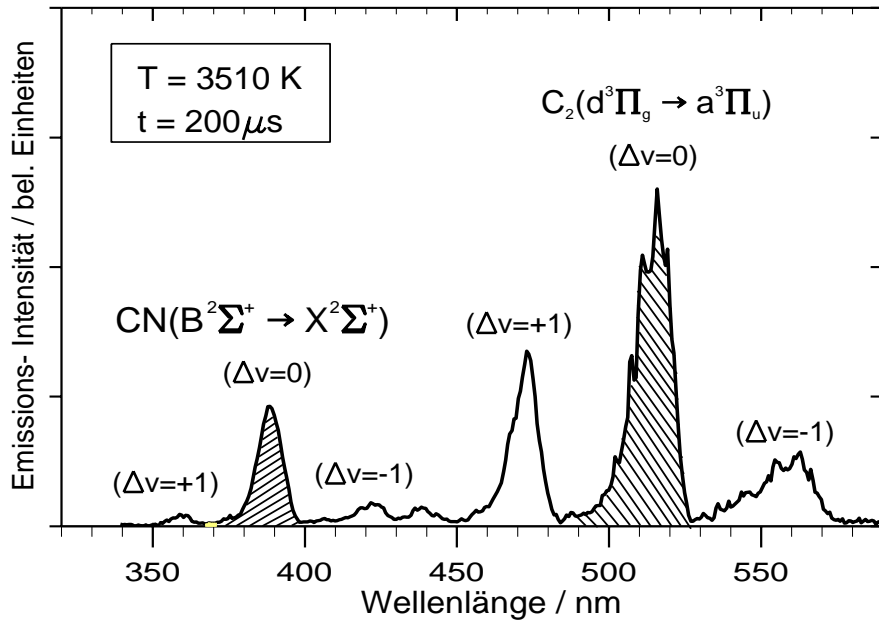


Abbildung 6.22: Zeitschnitt durch das Emissionsspektrum einer 10 ppm  $C_2H_2$  / 90 ppm NO / Ar-Mischung,  $200\mu s$  nach Eintreffen der reflektierten Stoßwelle.

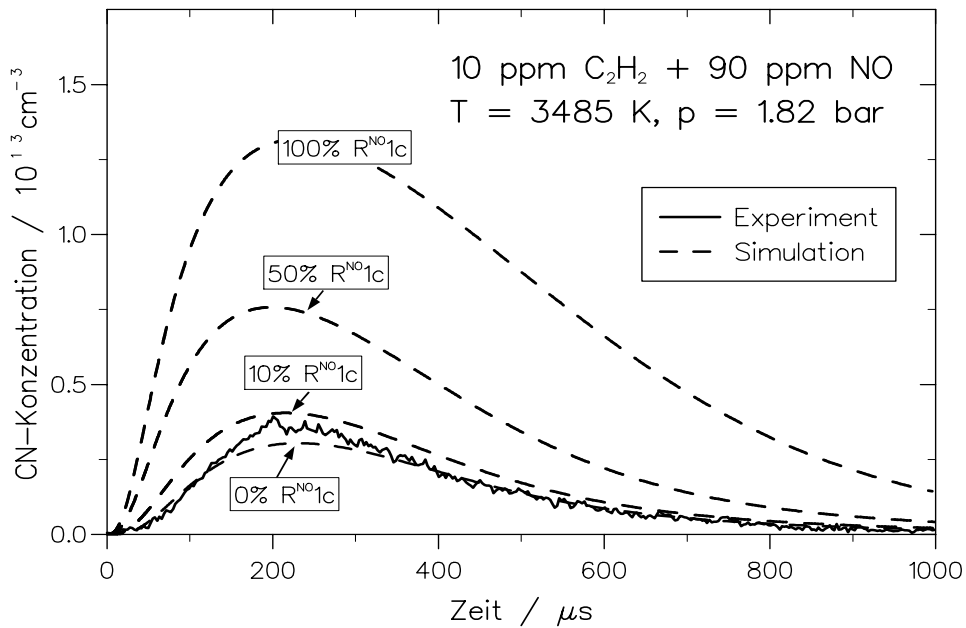


Abbildung 6.23: Aus der Emissionsmessung erhaltene CN-Konzentration im Vergleich zu Simulationen mit unterschiedlichen Anteilen des Kanals ( $R^{NO1c}$ ) zur Gesamtreaktion ( $R^{NO1}$ ).

Die in Abb. 6.23 zu erkennende schwache CN-Bildung wird gut durch Reaktion ( $R^{NO4b}$ ) erklärt, während der CN-Rückgang zu späteren Reaktionszeiten im wesentlichen durch die Reaktion CN mit O, ( $R^{NO7}$ ) erfolgt. Die beste Simulation des in allen Experimenten beobachteten CN-Rückgangs wurde mit dem in Tabelle 6.4 angegebenen

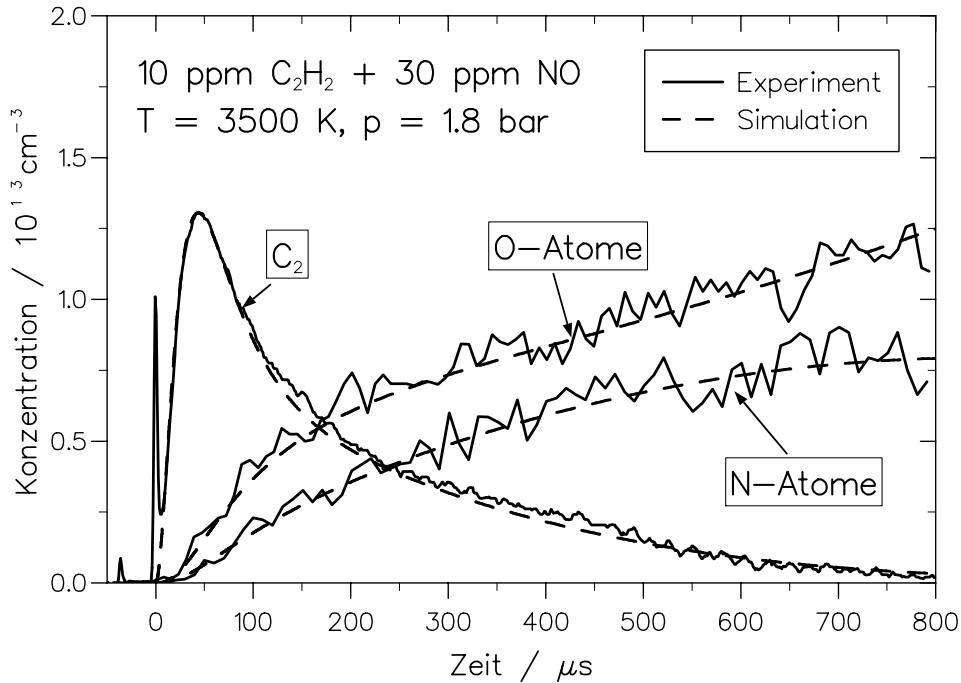


Abbildung 6.24: Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen gemessene C<sub>2</sub>-, O- und N-Konzentrationen in 10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> / 30 ppm NO / Ar-Mischungen.

Koeffizienten für (R<sup>NO</sup>7) erzielt, der etwa um einen Faktor 2 größer ist, als der von Davidson et al. [162] angegebene Wert.

Das Verzweungsverhältnis der beiden verbleibenden Reaktionskanäle (R<sup>NO</sup>1a) und (R<sup>NO</sup>1b) sollte sich stark auf die Bildung von O- und N-Atomen auswirken, die mit Hilfe der ARAS-Technik nachgewiesen wurden. Die Abbildung 6.24 zeigt Konzentrationsprofile von O- und N-Atomen sowie von C<sub>2</sub>-Radikalen, die unter annähernd gleichen Reaktionsbedingungen in 10 ppm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> / 30 ppm NO / Ar-Mischungen gemessen wurden. Simultan zum C<sub>2</sub>-Rückgang werden O- und N-Atome gebildet, wobei die O-Atom Konzentration für das ganze Experiment um etwa den Faktor 1.4 höher als die N-Atom-Konzentration ist. Die gestrichelten Linien zeigen Simulationsrechnungen mit dem Reaktionsmechanismus aus Tabelle 6.4, wobei für alle drei Konzentrationsprofile die gleichen Koeffizienten verwendet wurden.

Der Einfluß der beiden Reaktionskanäle (R<sup>NO</sup>1a) und (R<sup>NO</sup>1b) auf die gemessenen O- und N-Konzentrationsprofile soll im Folgenden am Beispiel zweier weiterer Experimente und den hierzu durchgeführten Simulationsrechnungen etwas genauer diskutiert

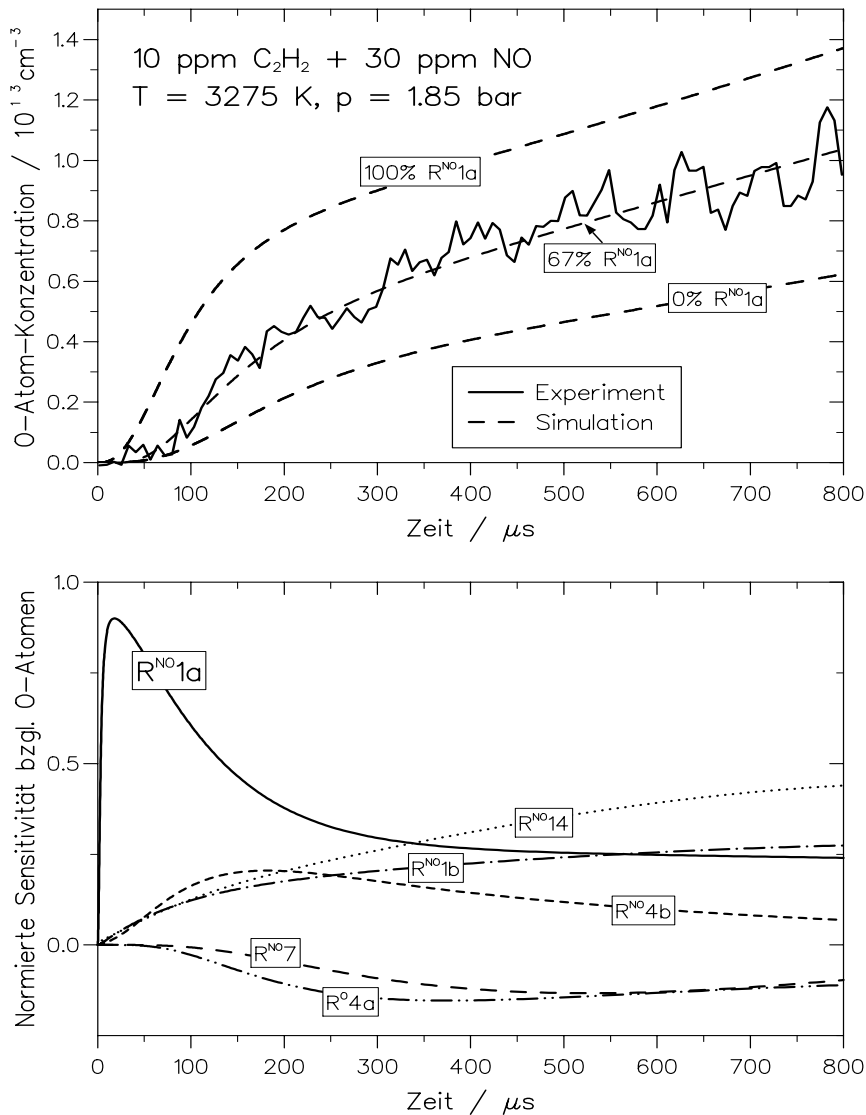


Abbildung 6.25: Zur Untersuchung des Reaktionkanals ( $\text{R}^{\text{NO}1\text{a}}$ ) verwendetes O-Atom-Profil. Simulationsrechnungen siehe Text. Unten: Zugehörige Sensitivitätsanalyse bezüglich O.

werden. Die verrauschte Linie in der oberen Hälfte von Abb. 6.25 zeigt ein ebenfalls in einer  $10 \text{ ppm C}_2\text{H}_2 / 30 \text{ ppm NO} / \text{Ar}$ -Mischung gemessenes O-Atom Profil. Die gestrichelten Linien zeigen Simulationsrechnungen, bei denen angenommen wurde, daß jeweils nur Kanal ( $\text{R}^{\text{NO}1\text{a}}$ ) bzw. ( $\text{R}^{\text{NO}1\text{b}}$ ) zur Gesamtreaktion beiträgt, sowie eine Rechnung mit dem für dieses Experiment optimalen Wert von  $k_{1\text{a}}^{\text{NO}} = 1.35 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  entsprechend einem Verzweungsverhältnis von  $k_{1\text{a}}^{\text{NO}} / k_1^{\text{NO}} = 68 \%$ . In der unteren Hälfte von Abb. 6.25 sind die 6 bezüglich der O-Atom-Konzentration sensitivsten Reaktionen dargestellt. In den ersten  $400 \mu\text{s}$  überwiegt Kanal ( $\text{R}^{\text{NO}1\text{a}}$ ), doch beeinflussen auch andere Reaktionen wie ( $\text{R}^{\text{NO}4\text{b}}$ ) und, insbesondere zu späteren Reaktionszeiten ( $\text{R}^{\text{NO}14}$ ) die O-Atom-Konzentration. Da die Koeffizienten dieser Reaktionen relativ

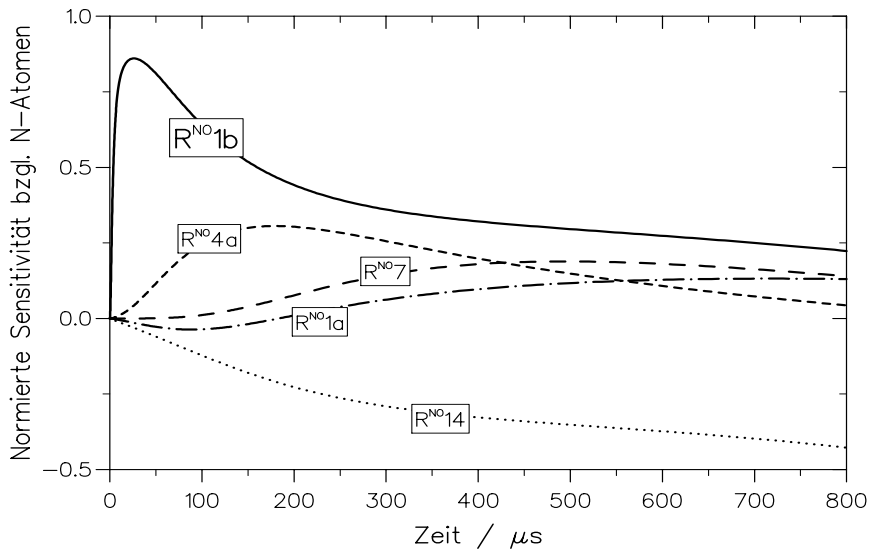
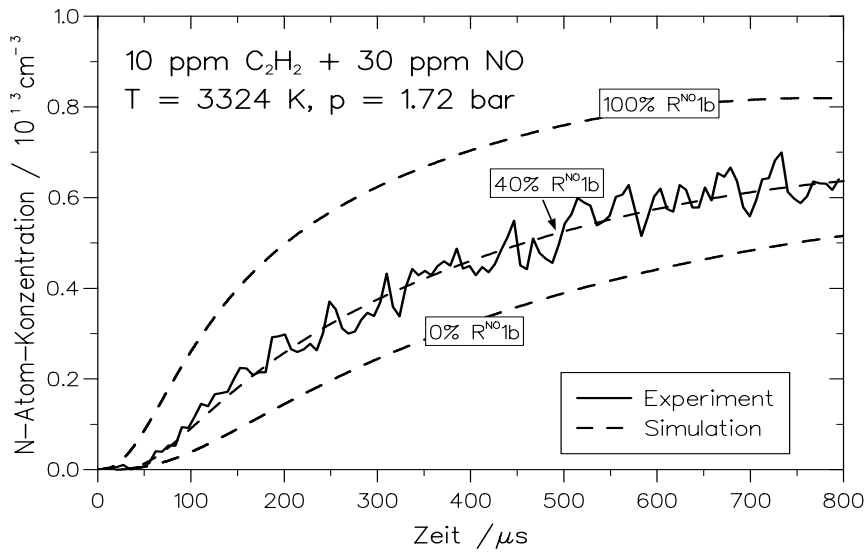


Abbildung 6.26: Zur Untersuchung des Reaktionkanals ( $R^{NO}1b$ ) verwendetes N-Atom-Profil. Simulationsrechnungen siehe Text. Unten: Zugehörige Sensitivitätsanalyse bezüglich N.

gut bekannt sind [139], [166] kann ihr Beitrag zur O-Atom Bildung von dem des zu untersuchenden Kanals ( $R^{NO}1a$ ) jedoch gut getrennt werden.

Ein unter ähnlichen Reaktionsbedingungen in der gleichen Mischung gemessenes N-Atom-Profil zeigt die verrauschte Linie im oberen Teil von Abb. 6.26. Die gestrichelten Linien sind wieder Simulationen unter Annahme der beiden Extremfälle  $k_{1b}^{NO}/k_1^{NO} = 100\%$  und  $k_{1b}^{NO}/k_1^{NO} = 0\%$  sowie die optimal angepaßte Simulation, die für dieses Beispiel für einen Wert von  $k_{1b}^{NO} = 0.80 \cdot 10^{13} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ , bzw. einem Verhältnis von  $k_{1b}^{NO}/k_1^{NO} = 40\%$ , erzielt wurde. Die Sensitivitätsanalyse bezüglich der N-Atom-Konzentration in der unteren Hälfte zeigt, daß Kanal ( $R^{NO}1b$ ) den stärksten

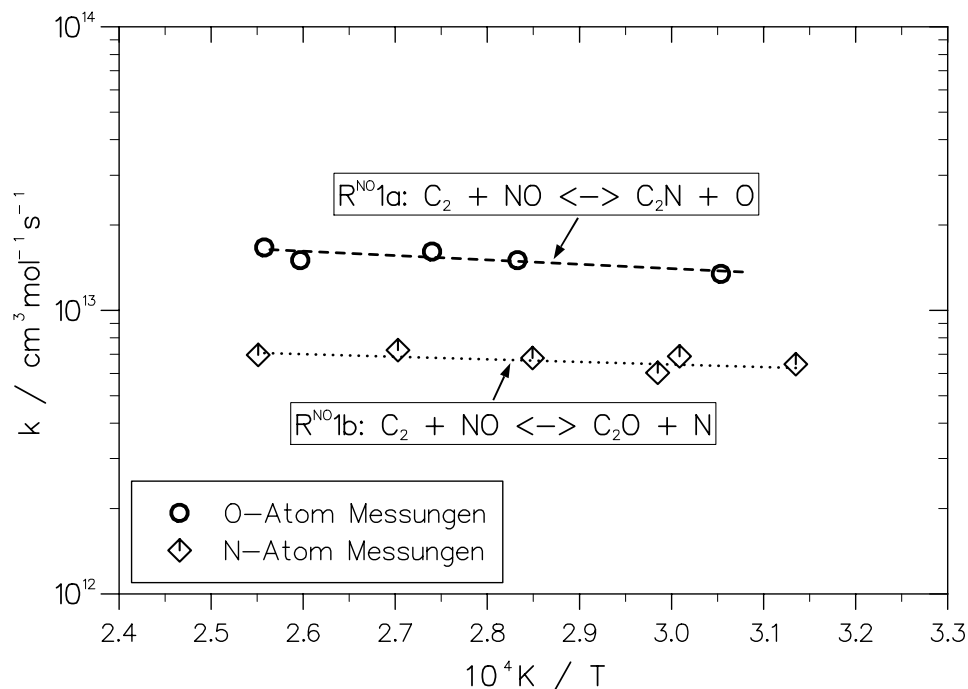


Abbildung 6.27: Aus den O- und N-Atom-Messungen resultierende Koeffizienten der Reaktionskanäle ( $R^{NO}1a$ ) und ( $R^{NO}1b$ ).

Einfluß auf die N-Atom-Bildung aufweist, jedoch auch hier andere Reaktionen, insbesondere ( $R^{NO}4b$ ) und wieder ( $R^{NO}14$ ) nicht vernachlässigt werden dürfen.

Die aus 5 O - Atom- und 6 N - Atom - Messungen in 10 ppm  $C_2H_2$  / 30 ppm NO / Ar-Mischungen erhaltenen Werte für  $k_{1a}^{NO}$  und  $k_{1b}^{NO}$  sind in dem Arrheniusdiagramm in Abb. 6.27 zusammengefaßt. Der relative Gesamtfehler für  $k_{1a}^{NO}$  und  $k_{1b}^{NO}$  muß hier, unter Berücksichtigung des relativ starken Einflusses anderer Reaktionen und der Meßungengenauigkeit der ARAS-Technik zu etwa 30 % angenommen werden. Die Tatsache, daß die Summe der über die ARAS-Messungen bestimmten Koeffizienten  $k_{1a}^{NO} + k_{1b}^{NO}$  ziemlich genau dem unabhängig über die  $C_2$ -Laserabsorptionsmessungen bestimmten Gesamtkoeffizienten  $k_1^{NO}$  entspricht, zeigt jedoch die Konsistenz der hier vorgestellten Messungen. Aus den in Abb. 6.27 dargestellten Ergebnissen der O- und N-Atom-Messungen ergibt sich ein Verzweigungsverhältnis der beiden Kanäle ( $R^{NO}1a$ ) und ( $R^{NO}1b$ ) von  $k_{1a}^{NO}/k_{1b}^{NO} \approx 1.7$ . Zusammen mit dem Ergebnis der CN-Messungen (Beitrag von Kanal ( $R^{NO}1c$ ) vernachlässigbar) können, basierend auf dem oben angegebenen Koeffizienten  $k_1^{NO}$  für die Gesamtreaktion folgende Ausdrücke für die Koeffizienten der Kanäle

(R<sup>NO</sup>1a) und (R<sup>NO</sup>1b) empfohlen werden:

$$\begin{aligned}k_{1a}^{NO} &= 4.7 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-4350K/T) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1} \\k_{1b}^{NO} &= 2.8 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-4350K/T) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}\end{aligned}\tag{6.4}$$

Der hier gefundene Koeffizient  $k_1^{NO}$  für die Reaktion von NO mit C<sub>2</sub> entspricht ungefähr dem Koeffizient der Reaktion von NO mit C-Atomen und liegt etwa um den Faktor 5 unter dem Koeffizienten der Reaktion von NO mit CH [139]. Dieser Vergleich zeigt, daß die hier untersuchte Reaktion bei zukünftigen Simulationsrechnungen zum *NO-reburn*-Prozeß berücksichtigt werden sollten.