# Reaktionskinetik von Verbrennungsprozessen in der Gasphase: Spektroskopische Untersuchungen der Geschwindigkeit, Reaktionsprodukte und Mechanismen von Elementarreaktionen und die Modellierung der Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit detaillierten Reaktionsmechanismen

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

**Thomas Zeuch**

aus Eschwege

Göttingen 2003

D 7

Referent: Prof. Dr. K. Hoyermann

Korreferent: Prof. Dr. M. Buback

Tag der mündlichen Prüfung: 04.07.2003

*„Bitte vergiß alles, was Du auf der Schule gelernt hast;*
*denn Du hast es nicht gelernt“*

Emil Landau

Bei Herrn Prof. Dr. K. Hoyermann bedanke ich mich für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit, die vielen lehrreichen Diskussionen und seine Hilfsbereitschaft zur Lösung theoretischer und experimenteller Probleme.

Herrn Prof. Dr. Fabian Mauß danke ich für die herzliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und seine stete Förderung meiner Arbeit auf dem Gebiet der Verbrennungsmodellierung während meines Forschungsaufenthaltes in Lund und darüber hinaus.

Herrn Prof. Dr. I. Morozov danke ich für viele interessante Diskussionen und die herzliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe während meines Forschungsaufenthalts in Moskau.

Den Mitgliedern der Göttinger Arbeitsgruppe, namentlich Herrn Dr. F. Nacke, Herrn Dr. Ch. Kersten, Herrn M. Fügener, Frau W.Heerdt, Frau G. Gnoyke und Herrn J. Nothdurft danke ich für die kollegiale Hilfe und das freundschaftliche Arbeitsklima. Herrn Dr. M. Hold und Herrn Dr. J. Wehmeyer gilt mein besonderer Dank für die gute Zusammenarbeit, viele fruchtbare Diskussionen und eine über Jahre gewachsene Freundschaft, Herrn Dr. M. Hold sei ausdrücklich für seine Hilfe bei der Modifikation der FT-IR-Apparatur gedankt.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe in Lund danke ich für die herzliche Aufnahme und die gute Zusammenarbeit. Für ihre Hilfsbereitschaft und viele interessante Diskussionen danke ich besonders den Herren P. Amnéus, H. Lehtiniemie und F. Saric.

Für ihre Hilfe bei vielen Problemen des Laboralltags danke ich Herrn D. Heinen und Herrn W. Noack sowie den Mitarbeitern der Werkstätten unter der Leitung von V. Meyer, A. Knorr und H. Nolte.

Der Europäischen Kommission danke ich für die Finanzierung meines Forschungsaufenthaltes in Lund im Rahmen des „Marie-Curie-Programms“.

All meinen Freunden sei für die vielen schönen Stunden gedankt, die Farbe in den Alltag bringen und Kraft für die Aufgaben des Lebens spenden.

Meiner Mutter danke ich für ihre Unterstützung während all meiner Studienjahre.

Béné danke ich für viele glückliche Stunden und ihr großes Herz.

# Inhaltsverzeichnis

**ABBILDUNGSVERZEICHNIS** ..... V

**TABELLENVERZEICHNIS** ..... X

**SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS** ..... XII

**1 EINLEITUNG** ..... 1

**2 PHYSIKALISCH-CHEMISCHE GRUNDLAGEN** ..... 9

**2.1 Chemische Kinetik** ..... 9
2.1.1 Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten, Absolutmethode ..... 9
2.1.2 Die Arrhenius-Gleichung ..... 11
2.1.3 Druckabhängige Reaktionen ..... 12
2.1.4 Bildungsgeschwindigkeit ..... 16
2.1.5 Rückreaktionen ..... 17

**2.2 Modellierung** ..... 18
2.2.1 Die allgemeinen Erhaltungsgleichungen ..... 18
2.2.2 Homogene Reaktionssysteme ..... 24
2.2.3 Eindimensionale Systeme ..... 25
2.2.4 Methoden zur Analyse von Reaktionsmechanismen ..... 28
2.2.5 Thermodynamische Größen ..... 31
2.2.6 Molekulare Transportprozesse und chemischer Quellterm ..... 33
2.2.7 Stöchiometrie ..... 35

**2.3 Fourier-Transformierte-IR-Spektroskopie** ..... 36
2.3.1 Mathematische Grundlagen ..... 36
2.3.2 Die Anwendung der Fouriertransformation in der Infrarotspektroskopie ..... 40

**3 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE UND AUSWERTUNGSMETHODEN** ..... 43

**3.1 FT-IR-Spektrometer mit Multireflexionszelle** ..... 44
3.1.1 Aufbauschema ..... 44
3.1.3 Laser-Photolyse ..... 46
3.1.4 Probennachweis und Signalaufnahme ..... 46
3.1.5 Computersteuerung und –auswertung der Messungen ..... 47

**3.2 Quasistatische Photolysezelle mit LIF-Nachweis** ..... 48
3.2.1 Aufbauschema ..... 48
3.2.2 Fluoreszenzzelle ..... 49
3.2.3 Die Lasersysteme ..... 50
3.2.4 Messsteuerung und Signalauswertung ..... 50
3.2.5 Dosierung der verwendeten Gase und Flüssigkeiten ..... 52

**3.3 Reinheit der verwendeten Chemikalien** ..... 53

**3.4 Durchführung und Auswertung der Messungen ..... 55**
3.4.1 Quantitative Produktanalyse ..... 55
3.4.2 Auswahl der Radikalvorläufer ..... 61
3.4.3 Zeitaufgelöste IR-Step-Scan-Experimente in Absorption ..... 63
3.4.4 Zeitaufgelöste kinetische Experimente mit LIF-OH-Nachweis ..... 71

**4 MODELLIERUNG MIT DETAILLIERTEN REAKTIONSMECHANISMEN ..... 80**

**4.1 Entwicklung ..... 80**

**4.2 Experimente zur Validierung ..... 81**
4.2.1 Stoßwellenexperimente ..... 81
4.2.2 Experimentelle Untersuchungen von Flammen ..... 82

**4.3 Grundstruktur des Mechanismus ..... 83**
4.3.1 Das Knallgassystem ..... 83
4.3.2 Das $CO/O_2$-System ..... 84
4.3.3. Kohlenwasserstoffe ..... 85

**5 MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION ..... 86**

**5.1 Die Reaktion von Methyl mit O-Atomen ..... 86**
5.1.1 Einleitung ..... 86
5.1.2 Produkte, Messwerte und Auswertung ..... 86
5.1.1 Weitere Auswertung ..... 95
5.1.2 Diskussion ..... 98

**5.2 Die Reaktionen von Ethyl mit O-Atomen ..... 99**
5.2.1 Einleitung ..... 99
5.2.2 Produkte, Messerwerte und Auswertung ..... 100
5.2.3 Weitere Auswertung ..... 111
5.2.4 Kinetik und OH-Schwingungszustand, Messwerte und Auswertung ..... 113
5.2.5 Diskussion ..... 115

**5.3 Die Reaktion von Ethyl mit OH ..... 117**

**5.4 Die Reaktionen von Ethyl mit $O_2$ ..... 120**
5.4.1 Einleitung ..... 120
5.4.2 Messwerte und Auswertung ..... 121
5.4.3 Weitere Auswertung ..... 123
5.4.4 Diskussion ..... 125

**5.5 Die Reaktion von 1-Propyl mit O-Atomen ..... 127**
5.5.1 Einleitung ..... 127
5.5.2 Produkte, Messwerte und Auswertung ..... 127
5.5.3 Weitere Auswertung ..... 136
5.5.4 Kinetik und OH- Schwingungszustand, Messwerte und Auswertung ..... 137
5.5.5 Diskussion ..... 140

**5.6 Die Reaktion von 2-Propyl mit O-Atomen ..... 141**
5.6.1 Einleitung ..... 141
5.6.2 Produkte, Messwerte und Auswertung ..... 142
5.6.3 Weitere Auswertung ..... 153
5.6.4 Kinetik und OH-Schwingungszustand, Messwerte und Auswertung ..... 154
5.6.5 Diskussion ..... 155

**5.7 Die Reaktion von 1-Butyl mit O-Atomen ..... 157**
5.7.1 Einleitung ..... 157
5.7.2 Produkte, Messwerte und Auswertung ..... 157
5.7.3 Weitere Auswertung ..... 163
5.7.4 Diskussion ..... 164

**5.8 Die Reaktion von 2-Butyl mit O-Atomen ..... 164**
5.8.1 Einleitung ..... 164
5.8.2 Produkte, Messwerte und Auswertung ..... 165
5.8.3 Weitere Auswertung ..... 174
5.8.4 Diskussion ..... 176

**5.9 Die Reaktion von Isobutyl mit O-Atomen ..... 177**
5.9.1 Einleitung ..... 177
5.9.2 Produkte, Messwerte und Auswertung ..... 177
5.9.4 Diskussion ..... 184

**5.10 Die Reaktion von t-Butyl mit O-Atomen ..... 185**
5.10.1 Einleitung ..... 185
5.10.2 Produkte, Messwerte und Auswertung ..... 185
5.10.3 Weitere Auswertung ..... 190
5.10.4 Diskussion ..... 190

**5.11 Die Reaktion von Neopentyl mit O-Atomen ..... 191**
5.11.1 Einleitung ..... 191
5.11.2 Produkte, Messwerte und Auswertung ..... 191
5.11.3 Weitere Auswertung ..... 196
5.11.4 Diskussion ..... 196

**5.12 Diskussion und Interpretation der experimentellen Ergebnisse ..... 197**
5.12.1 Vergleich mit RRKM-Rechnungen ..... 197
5.12.2 Interpretation mittels Struktur-Aktivitäts-Beziehungen ..... 199

**5.13 Produktanalyse der Kombination von Dimethylallylradikalen ..... 203**

**6 DETAILLIERTER MECHANISMUS UND ERGEBNISSE DER SIMULATIONSRECHNUNGEN ..... 207**

**6.1 Einleitung ..... 207**

**6.2 Änderungen am Reaktionsmechanismus....208**
6.2.1 C1-Reaktionen....208
6.2.2 C2-Reaktionen....210
6.2.3 C3-Reaktionen....212
6.2.4 C4-Reaktionen....215
6.2.5 Zusätzliche C2-C3-Reaktionen....216
6.2.6 Zusätzliche C4-Reaktionen....218
6.2.7 Zusätzliche C5-C6-Reaktionen....220
6.3.8 Die Reaktionen von Phenylanthrazen und die Oxidation von Benzol....220

**6.3 Der Speziesfluss in der Methanflamme....221**

**6.4 Ergebnisse der Simulationsrechnungen....223**
6.4.1 Die Oxidation von Methan....223
6.4.2 Die Oxidation der C2-Kohlenwasserstoffe....232
6.4.3 Die Oxidation der C3- und C4-Kohlenwasserstoffe....241
6.4.4 Konzentrationsprofile stabiler und radikalischer Spezies in brennstoffreichen Ethin-, Ethin-Propen- und Propen-Flammen....248

**6.5 Diskussion und Analyse der chemischen Struktur brennstoffreicher C2-C3-Flammen und der Reaktionswege zum Benzol....264**
6.5.1 Flammenstrukturen....264
6.5.2 Reaktionswege zum Benzol....266

**7 ZUSAMMENFASSUNG....275**

**7.1 Allgemeines zur Durchführung der Messungen....275**
7.1.1 Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten mittels LIF von OH(v=0,1)....275
7.1.2 Produktuntersuchungen mittels FT-IR-Spektroskopie....275

**7.2 Reaktionen von Alkylradikalen mit O-Atomen....276**

**7.3 Reaktionen von Ethylradikalen mit OH-Radikalen....283**

**7.4 Reaktionen von Ethylradikalen mit $O_2$....283**

**7.5 Radikal-Kombinationsreaktion....284**

**7.6 Modellierung von Verbrennungsprozessen mit detaillierten Reaktionsmechanismen....285**

**8 ANHANG....287**

**8.1 Reinstoffspektren....287**

**8.2 Reaktionsmechanismus....300**

**8.3 IR-Eichfaktoren und Integrationsgrenzen....336**

**9. LITERATURVERZEICHNIS....337**

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1, Erste Schritte der Alkanoxidation ..... 2
Abbildung 2, Integrale Reaktionsflussanalyse einer $CH_4$/Luft-Flamme. ..... 4
Abbildung 3, Die Schwingungsdarstellung des Kammertons a..... 37
Abbildung 4, Frequenzspektrum des Kammertons a ..... 37
Abbildung 5, Die Lichtwege im Michelsen-Interferometer ..... 41
Abbildung 6, Aufbauskizze Apparatur FT-IR ..... 44
Abbildung 7, Aufbauskizze Apparatur LIF ..... 48
Abbildung 8, Schematische Darstellung eines Gassättigers ..... 52
Abbildung 9, Produktspektren mit (a) und ohne Vorläufersubstanzen (b)..... 57
Abbildung 10 a-f, Banden der Produkte aus Produktspektren (links) und Reinstoffspektren (rechts) ..... 59
Abbildung 11, Residuum der C-H-Banden..... 60
Abbildung 12, Eichmessung von $SO_2$. ..... 74
Abbildung 13, Auswertung von LIF-Profilen, Bestimmung des Schnittpunkts $t_{schnitt}$..... 78
Abbildung 14, a) Reaktion $CH_3$ + O, Produktspektrum b) Produktspektrum ohne verbrauchte Vorläufersubstanzen..... 88
Abbildung 15, Reaktion $CH_3$ + O, Produktspektrum ohne Vorläufersubstanzen, Methan und Ethan ..... 89
Abbildung 16, a) Reaktion $CH_3$ + O, Produktspektrum, b) Spektrum Formaldehyd, Ausschnitt von a), c) Spektrum CO-Streck-Schwingung von Kohlenmonoxid, d) Residuum des Fingerprintbereichs der C-C-Gerüstschwingungen..... 90
Abbildung 17, Konzentrationseichung von Formaldehyd. ..... 91
Abbildung 18, Reaktion $CH_3$ + O, Produktbildung. ..... 92
Abbildung 19, Reaktion $CH_3$ + O, Produktbildung ..... 93
Abbildung 20, Reaktion $CH_3$ + O, Produktbildung. ..... 94
Abbildung 21, Simulation der Konzentrationsprofile der Spezies $CH_4$, $C_2H_6$, CO und HCHO ..... 95
Abbildung 22, Simulation der Konzentrationsprofile der Spezies $CH_4$, $C_2H_6$, CO und HCHO ..... 96
Abbildung 23, Reaktion $C_2H_5$ + O Produktspektrum ..... 103
Abbildung 24, Reaktion $C_2H_5$ + O Produktspektrum ohne Vorläufersubstanzen ..... 103
Abbildung 25, Reaktion $C_2H_5$ + O, charakteristische Banden der Reaktionsprodukte, links: aus dem Produktspektrum gewonnen, rechts: Reinstoffbande ..... 104
Abbildung 26, Residuum der C-H-Streckschwingung ..... 105
Abbildung 27, Reaktion $C_2H_5$ + O, Produktbildung. ..... 106
Abbildung 28, Reaktion $C_2H_5$ + O,.Produktbildung..... 107
Abbildung 29, Reaktion $C_2H_5$ + O, Produktbildung..... 108
Abbildung 30, Reaktion $C_2H_5$ + O, Produktbildung..... 109
Abbildung 31, Reaktion $C_2H_5$ + O, Produktbildung..... 110
Abbildung 32, Reaktion $C_2H_5$ + O, LIF OH(v=1) Intensitätsprofil..... 113
Abbildung 33, Reaktion $C_2H_5$ + O, LIF OH(v=0,1) Intensitätsprofil..... 114
Abbildung 34, Reaktion $C_2H_5$ + OH, OH-Intensität, Vergleich Messung - Simulation. 118
Abbildung 35, Reaktion $C_2H_5$ + OH, OH-Intensität, Vergleich Messung - Simulation .119

Abbildung 36, Reaktion $C_2H_5 + O_2$, zeitaufgelöste Entstehung des $CH_3CH_2O_2$-Radikals, statisches Verfahren ..... 121
Abbildung 37, Reaktion $C_2H_5 + O_2$, zeitaufgelöste Entstehung des $CH_3CH_2O_2$-Radikals, quasi-statisches Verfahren ..... 122
Abbildung 38, zeitaufgelöste Entwicklung der Absorbanz des $CH_3CH_2O_2$-Radikals... 124
Abbildung 39, Auswertung der zeitaufgelöste Entwicklung der Absorbanz des $CH_3CH_2O_2$-Radikals ..... 125
Abbildung 40, Reaktion 1-$C_3H_7$ + O, Produktspektrum..... 129
Abbildung 41, Reaktion 1-$C_3H_7$ + O, Banden der Reaktionsprodukte..... 130
Abbildung 42, Reaktion 1-$C_3H_7$ + O, Produktspektrum..... 131
Abbildung 43, Reaktion 1-$C_3H_7$ + O, Banden der Reaktionsprodukte..... 132
Abbildung 44, Reaktion 1-$C_3H_7$ + O, Produktbildung ..... 133
Abbildung 45, Reaktion 1-$C_3H_7$ + O, Produktbildung ..... 134
Abbildung 46, Reaktion 1-$C_3H_7$ + O, Produktbildung ..... 135
Abbildung 47, LIF OH(v=1), Intensitätsprofil. ..... 137
Abbildung 48, LIF OH(v=0,1), Intensitätsprofil. ..... 139
Abbildung 49, Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Produktspektrum..... 143
Abbildung 50, Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Banden der Reaktionsprodukte..... 144
Abbildung 51, Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Produktspektrum..... 145
Abbildung 52, Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Banden der Reaktionsprodukte..... 146
Abbildung 53, Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Produktbildung ..... 147
Abbildung 54, Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Produktbildung ..... 148
Abbildung 55, Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Produktbildung ..... 149
Abbildung 56, Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Produktbildung ..... 150
Abbildung 57, Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Produktbildung ..... 151
Abbildung 58, Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Produktbildung ..... 152
Abbildung 59 2-$C_3H_7$ + O, LIF OH(v=1) Intensitätsprofil..... 154
Abbildung 60, Reaktion 1-$C_4H_9$ + O, Produktspektrum..... 158
Abbildung 61, Reaktion 1-$C_4H_9$ + O, Banden der Reaktionsprodukte..... 159
Abbildung 62, Reaktion 1-$C_4H_9$ + O, Residuum der CH-Streckschwingung..... 160
Abbildung 63, Reaktion 1-$C_4H_9$ + O, Produktbildung ..... 161
Abbildung 64, Reaktion 1-$C_4H_9$ + O, Produktbildung ..... 162
Abbildung 65, Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Produktspektrum..... 166
Abbildung 66, Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Banden der Reaktionsprodukte..... 167
Abbildung 67, Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Produktspektrum..... 167
Abbildung 68, Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Banden der Reaktionsprodukte..... 168
Abbildung 69, Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Produktbildung ..... 169
Abbildung 70, Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Produktbildung ..... 170
Abbildung 71, Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Produktbildung ..... 171
Abbildung 72, Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Produktbildung ..... 172
Abbildung 73, Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Produktbildung ..... 173
Abbildung 74, Reaktion iso-$C_4H_9$ + O, Produktspektrum ..... 178
Abbildung 75, Reaktion iso-$C_4H_9$ + O, Banden der Reaktionsprodukte, ..... 179
Abbildung 76, Reaktion iso-$C_4H_9$ + O, Produktbildung..... 180
Abbildung 77, Reaktion iso-$C_4H_9$ + O, Produktbildung..... 181
Abbildung 78, Reaktion iso-$C_4H_9$ + O, Produktbildung..... 182

Abbildung 79, Reaktion iso-$C_4H_9$ + O, Produktspektrum……..……186 Abbildung 80, Reaktion t-$C_4H_9$ + O, Banden der Reaktionsprodukte ..... 186
Abbildung 81, Reaktion t-$C_4H_9$ + O, Produktbildung. ..... 188
Abbildung 82, Reaktion t-$C_4H_9$ + O, Produktbildung. ..... 189
Abbildung 83, Reaktion neo-$C_5H_{11}$ + O, Produktspektrum..... 192
Abbildung 84, Reaktion neo-$C_5H_{11}$ + O, Banden der Reaktionsprodukte..... 193
Abbildung 85, Reaktion neo-$C_5H_{11}$ + O, Produktbildung. ..... 194
Abbildung 86, Reaktion neo-$C_5H_{11}$ + O, Produktbildung ..... 195
Abbildung 87, Produktspektrum des Bereichs der C-H-Schwingungen der Selbstreaktion von Dimethylallyl ..... 205
Abbildung 88, Produktspektrum des Bereichs der C-C-Gerüstschwingungen der Selbstreaktion von Dimethylallyl ..... 205
Abbildung 89, Integrale Reaktionsflussanalyse für eine laminare stöchiometrische $CH_4$/Luft-Flamme ..... 222
Abbildung 90, Flammengeschwindigkeit einer Methan-Luft-Flamme, Vergleich Simulation- Experiment ..... 224
Abbildung 91, Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammengeschwindigkei. ..... 224
Abbildung 92, Konzentrationsprofile in einer stöchiometrischen Methan-Flamme, Vergleich Simulation Experiment..... 226
Abbildung 93, Konzentrationsprofile in einer stöchiometrischen Methan-Flamme, Vergleich Simulation Experimen..... 227
Abbildung 94, Konzentrationsprofile in einer stöchiometrischen Methan-Flamme, Vergleich Simulation Experiment..... 228
Abbildung 95, Zündverzugszeiten einer Methan-Sauerstoff-Mischung, Vergleich Simulation Experiment ..... 229
Abbildung 96, Zündverzugszeiten einer Methan-Sauerstoff-Mischung, Vergleich Simulation-Experiment..……230
Abbildung 97, Zündverzugszeiten einer Methan-Ethan-Sauerstoff-Mischung, Vergleich Simulation Experiment. ..... 230
Abbildung 98, Zündverzugszeiten einer Methan-Ethan-Sauerstoff-Mischung, Vergleich Simulation Experiment. ..... 231
Abbildung 99 Flammengeschwindigkeit einer Ethin-Luft-Flamme, Vergleich Simulation-Experiment ..... 234
Abbildung 100, Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammengeschwindigkeit..... 234
Abbildung 101, Flammengeschwindigkeit einer Ethin-Luft-Flamme, Vergleich Simulation- Experiment ..... 236
Abbildung 102, Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammengeschwindigkeit. ..... 236
Abbildung 103, Zündverzugszeiten einer Ethen-Sauerstoff-Mischung, Vergleich Simulation Experiment.. ..... 237
Abbildung 104, Flammengeschwindigkeit einer Ethan-Luft-Flamme, Vergleich Simulation- Experiment ..... 239
Abbildung 105, Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammengeschwindigkeit..... 239
Abbildung 106, Zündverzugszeiten einer Ethan-Sauerstoff-Mischung, Vergleich Simulation Experiment. ..... 240

Abbildung 107, Flammengeschwindigkeit einer Propen-Luft-Flamme, Vergleich Simulation- Experiment ... 243
Abbildung 108, Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammengeschwindigkeit ... 243
Abbildung 109, Flammengeschwindigkeit einer Propan-Luft-Flamme, Vergleich Simulation- Experimen ... 244
Abbildung 110, Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammengeschwindigkeit ... 244
Abbildung 111, Flammengeschwindigkeit einer Butan-Luft-Flamme, Vergleich Simulation- Experiment ... 245
Abbildung 112, Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammengeschwindigkeit ... 245
Abbildung 113, Zündverzugszeiten einer Propan-Sauerstoff-Mischung, Vergleich Simulation Experiment ... 246
Abbildung 114, Zündverzugszeiten einer Propen-Sauerstoff-Mischung, Vergleich Simulation Experimen ... 246
Abbildung 115, Zündverzugszeiten einer Butan-Sauerstoff-Mischung, Vergleich Simulation Experiment. ... 247
Abbildung 116, Interpolierte Temperaturprofile einer Ethin/Luft-Flamme ... 250
Abbildung 117, Interpolierte Tempe Interpolierte Temperaturprofile einer Ethin-Propen(1:1)-Flamme ... 250
Abbildung 118, Interpolierte Temperaturprofile einer Propen /Luft-Flamme ... 251
Abbildung 119, Konzentrationsprofile von $C_3H_3$, Vergleich Simulation/Experiment ... 252
Abbildung 120, Konzentrationsprofile von $C_6H_6$, Vergleich Simulation/Experiment ... 252
Abbildung 121, Konzentrationsprofile von $C_4H_3$, Vergleich Simulation/Experiment ... 253
Abbildung 122, Konzentrationsprofile von $C_4H_5$, Vergleich Simulation/Experiment ... 253
Abbildung 123, Konzentrationsprofile von $CH_3$, Vergleich Simulation/Experiment ... 254
Abbildung 124, Konzentrationsprofile von $C_2H_4$, Vergleich Simulation/Experiment ... 254
Abbildung 125, Konzentrationsprofile von $C_3H_3$, Vergleich Simulation/Experiment ... 255
Abbildung 126, Konzentrationsprofile von $C_3H_4$, Vergleich Simulation/Experiment ... 255
Abbildung 127, Konzentrationsprofile von $C_4H_2$ und $C_4H_4$, Vergleich Simulation/Experiment ... 256
Abbildung 128, Konzentrationsprofile von $C_4H_3$, Vergleich Simulation/Experiment ... 256
Abbildung 129, Konzentrationsprofile von $C_4H_5$, Vergleich Simulation/Experiment ... 257
Abbildung 130, Konzentrationsprofile von C6H6, Vergleich Simulation/Experiment.. 257
Abbildung 131, Konzentrationsprofile von $H_2$ und $CO_2$, Vergleich Simulation/Experiment. ... 258
Abbildung 132, Konzentrationsprofile von $H_20$ und CO, Vergleich Simulation/Experiment. ... 258
Abbildung 133, Konzentrationsprofile von $CH_3$, Vergleich Simulation/Experiment. ... 259
Abbildung 134, Konzentrationsprofile von $C_2H_2$ und $C_2H_4$, Vergleich Simulation/Experiment ... 259
Abbildung 135, Konzentrationsprofile von $C_3H_3$, Vergleich Simulation/Experiment. .. 260
Abbildung 136, Konzentrationsprofile von $C_3H_4$, Vergleich Simulation/Experiment. .. 260
Abbildung 137, Konzentrationsprofile von $C_4H_2$ und $C_4H_4$, Vergleich Simulation/Experiment ... 261
Abbildung 138, Konzentrationsprofile von $C_4H_3$ und $C_4H_5$, Vergleich Simulation/Experiment. ... 261

Abbildung 139, Sensitivitätsanalyse bezüglich der Benzolbildung einer brennstoffreichen, nicht rußenden $C_2H_2$ / $C_3H_6$ / Luft – Mischung ..... 262
Abbildung 140, Konzentrationsprofile von $CH_3$, Vergleich Simulation/Experiment .... 270
Abbildung 141, Sensitivitätsanalyse bezüglich der Benzolbildung einer brennstoffreichen, nicht rußenden $C_2H_2$ / Luft –Mischung ..... 270
Abbildung 142, Sensitivitätsanalyse bezüglich der Benzolbildung einer brennstoffreichen, nicht rußenden $C_3H_6$ / Luft –Mischung ..... 271
Abbildung 143, IR-Spektrum von Acetaldehyd ..... 287
Abbildung 144, IR-Spektrum von Propionaldehyd ..... 288
Abbildung 145, IR-Spektrum von Butanal ..... 288
Abbildung 146, IR-Spektrum von Isobutanal ..... 289
Abbildung 147, IR-Spekrum von Pivaldehyd ..... 289
Abbildung 148, IR-Spektrum von Aceton ..... 290
Abbildung 149, IR-Spektrum von Diethylketon ..... 290
Abbildung 150, IR-Spektrum von Ethyl-methylketon ..... 291
Abbildung 151, IR-Spektrum von Dipropylketon ..... 291
Abbildung 152, IR-Spektrum von Diisopropylketon ..... 292
Abbildung 153, IR-Spektrum von Methan ..... 292
Abbildung 154, IR-Spektrum von Ethan ..... 293
Abbildung 155, IR-Spektrum von Propan ..... 293
Abbildung 156, IR-Spektrum von Butan ..... 294
Abbildung 157, IR-Spektrum von Hexan ..... 294
Abbildung 158, IR-Spektrum von Ethen ..... 295
Abbildung 159, IR-Spektrum von Propen ..... 295
Abbildung 160, IR-Spektrum von IsoButen ..... 296
Abbildung 161, IR-Spektrum von Iodmethan ..... 296
Abbildung 162, IR-Spektrum von Iodethan ..... 297
Abbildung 163, IR-Spektrum von 1-Iodpropan ..... 297
Abbildung 164, IR-Spektrum von 2-Iodpropan ..... 298
Abbildung 165, IR-Spektrum von 2-Iodbutan ..... 298
Abbildung 166, IR-Spektrum von CO ..... 299
Abbildung 167, IR-Spektrum von $SO_2$ ..... 299

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1, Spezieskonzentrationen, die in die Massenbilanz eingehen ..... 91
Tabelle 2, Messwerte zu Messung 1 ..... 92
Tabelle 3, Messwerte zu Messung 2 ..... 93
Tabelle 4, Messwerte zu Messung 3 ..... 94
Tabelle 5, Konzentrationen der Spezies $CH_4$, $C_2H_6$, CO, und HCHO, experimentell bestimmt und simuliert. ..... 96
Tabelle 6, $CH_3$ + O, Reaktionssystem für die Simulation der Spezieskonzentrationen ... 97
Tabelle 7, Messwerte zu Messung 1 ..... 106
Tabelle 8, Messwerte zu Messung 2 ..... 107
Tabelle 9, Messwerte zu Messung 3 ..... 108
Tabelle 10, Messwerte zu Messung 4 ..... 109
Tabelle 11, Messwerte zu Messung 5 ..... 110
Tabelle 12, Resultate zur $C_2H_5$ + O Produktkanalverteilung ..... 111
Tabelle 13, Messwerte zu Messung 1 ..... 133
Tabelle 14, Messwerte zu Messung 2 ..... 134
Tabelle 15, Messwerte zur Messung 3 ..... 135
Tabelle 16, Resultate zur 1-$C_3H_7$ + O Produktkanalverteilung ..... 136
Tabelle 17, Messwerte zu Messung 1 ..... 147
Tabelle 18, Messwerte zu Messung 2 ..... 148
Tabelle 19, Messwerte zu Messung 3 ..... 149
Tabelle 20, Messwerte zu Messung 4 ..... 150
Tabelle 21, Messwerte zu Messung 5 ..... 151
Tabelle 22, Messwerte zu Messung 6 ..... 152
Tabelle 23, Resultate zur 2-$C_3H_7$ + O Produktkanalverteilung ..... 153
Tabelle 24, Messwerte zu Messung 1 ..... 161
Tabelle 25, Messwerte zu Messung 2 ..... 162
Tabelle 26, Messwerte zu Messung 1 ..... 169
Tabelle 27, Messwerte zu Messung 2 ..... 170
Tabelle 28, Messwerte zu Messung 3 ..... 171
Tabelle 29, Messwerte zu Messung 4 ..... 172
Tabelle 30, Messwerte zu Messung 3 ..... 173
Tabelle 31, Messwerte zu Messung 1 ..... 180
Tabelle 32, Messwerte zu Messung 2 ..... 181
Tabelle 33, Messwerte zu Messung 3 ..... 182
Tabelle 34, Messwerte zu Messung 1 ..... 188
Tabelle 35, Messwerte zu Messung 2 ..... 189
Tabelle 36, Messwerte zu Messung 1 ..... 194
Tabelle 37, Messwerte zu Messung 2 ..... 195
Tabelle 38, Vergleich des berechneten und gemessenen Verhältnisses k(β-C-C) / k(β-C-H) sowie der berechneter und angepassten Differenz der zugehörigen Barrierenhöhen ..... 198
Tabelle 39, relative Kanalanteile k(C-C) / k(C-H) und Ionisierungspotentiale für zugehörige Alkylradikale und Alkylabgangsgruppen R ..... 200

Tabelle 40, Vergleich von mit der empirischen Fornel berechneten und experimentell bestimmten Werten von k(C-C) / k(C-H). ..... 202
Tabelle 41, Vergleichstabelle, Spezieskonzentrationen und Brennerabstand ..... 263

# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

## 1.) Schreibweisen / Symbole:

| | |
|---|---|
| $^1CH_2$ | $CH_2$ im elektronisch angeregten Zustand (Singulett) |
| $^3CH_2$ | $CH_2$ im elektronischen Grundzustand (Triplett) |
| A | präexponentieller Faktor (auch als Arrhenius Faktor bezeichnet) |
| C1, (CX) | Kohlenwasserstoffe mit einem (x) Kohlenstoffatome(n) in der längsten C-Atomkette |
| $C_p^0$ | molare Wärmekapazität |
| $C_3H_4P$ | Propin |
| $E_a$ | Aktivierungsenergie |
| $h\nu$ | Bezeichnung für Lichtquant der Energie $h \cdot \nu$ |
| k | Geschwindigkeitskoeffizient |
| $k_a$ | (absoluter) Geschwindigkeitskoeffizient |
| $k_{ges}$ | Geschwindigkeitskoeffizient der Gesamtreaktion |
| $k_{uni}$ | Geschwindigkeitskoeffizient einer unimolekularen Reaktion |
| M | Stoßpartner bei druckabhängigen Reaktionen |
| $M_r$ | relative Molekülmasse |
| n | Stoffmenge |
| n | Exponent des Temperaturfaktors der Arrheniusgleichung |
| OH(v=0,1) | OH-Radikale im Schwingungsgrundzustand (v=0) oder erstem angeregten Zustand (v=1) |
| p | Druck |
| R | nicht näher bestimmter Kohlenwasserstoffrest |
| t | Zeit |
| T | Temperatur (in K) |
| x | Höhe über dem Brenner in mm |
| β(C-C) | Abkürzung für C-C-Bindungsbruchs in β-Position zum radikalischen Zentrum |
| $\chi_i$ | Stoffsymbol für chemische Spezies i |
| ν | Frequenz |
| Φ | Brennstoff / Luft-Verhältnis |
| ∞ | Mathematisches Symbol für unendlich |
| [X] | Konzentration der Substanz X, Einheit mol / $cm^3$ |

$A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$

Symbol für den elektronischen Übergang eines zweiatomigen Moleküls vom Grundzustand X in den angeregten Zustand A, die griechischen Buchstaben, hier Π, Σ, stehen für die zugehörigen Molekülorbitale, der hochgestellte Index, hier 2, gibt Multiplizität (hier Dublett) des Zustandes an

| | | | |
|---|---|---|---|
| $^3CH_2 + O_2 \leftrightarrow CH_2O + O$ | $3.3 \cdot 10^{21}$ | -3.3 | 12.0 |

parametrisierte Darstellung von Geschwindigkeitskoeffizienten der gegebenen Reaktion bei Verwendung in detaillierten Reaktionsmechanismen, von links nach rechts werden präexponentieller Faktor A, Temperaturexponent n und die Aktivierungsenergie $E_a$ angegeben

## 2. Abkürzungen:

| | |
|---|---|
| Abb. | Abbildung |
| abs. | absolut |
| Aufl. | Auflage |
| bzw. | beziehungsweise |
| ca. | circa (lat.) = etwa,ungefähr |
| CARS | Coherent anti-Stokes Raman scattering (engl.) |
| C.E.C. | Comission of the European Community (engl.) |
| est. | estimated (engl.) = geschätzt |
| HCCI | Homogeneous Charged Compression Ignition (engl.) |
| LIF | laserinduzierte Fluoreszenz |
| et al. | et alii (lat.) = und andere |
| FT-IR | Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie |
| ggf. | gegebenenfalls |
| Hrsg. | Herausgeber |
| i.A. | im Allgemeinen |
| IP | Ionisierungspotential |
| IR | infrarot |
| Lit. | Literatur |
| REMPI | Resonance Enhanced Multi Photon Ionization (engl.) |
| RRKM | Rice, Ramsperger, Kassel, Marcus Theorie |
| S. | Seite |
| SCCM | Standardkubikzentimeter / min ($cm^3$ / (60s) bei 101325 Pa und 273.15 K) |
| SEV | Sekundärelektronenvervielfacher |
| sog. | so genannten |
| u.a. | unter anderem |
| UV | ultraviolett |
| vgl. | vergleiche |
| w.E. | willkürliche Einheiten |
| z.B. | zum Beispiel |

# 1 Einleitung

Schon vor über einer Million Jahren nutzten Menschen der Art Homo Erectus die Verbrennung als erste praktische Energiequelle. Heute noch werden über 90% der verbrauchten Energie durch Verbrennungsprozesse bereitgestellt[1], trotz aller Bemühungen alternative, regenerative Energiequellen zu erschließen. Auch in der Zukunft werden auf absehbare Zeit fossile Brennstoffe die Energiegewinnung dominieren. Die zentrale Rolle der Energieversorgung in einer modernen Industriegesellschaft, die sich in vielen Teilen der Welt (z.B. China) rasant entwickelt, steht hinter dem enormen Forschungsaufwand in Wissenschaft und Industrie im Bereich der Energiegewinnung mittels Verbrennung. Optimale Energieausbeute und möglichst geringe Umweltbelastungen stehen heute im Mittelpunkt der Forschung. Durch die enormen Entwicklungsschübe im Bereich der Rechenleistung stehen immer komplexere und realistischere Modellierungsverfahren zur Verfügung und sind in allen Bereichen der Wissenschaft auf dem Vormarsch. Genaue Kenntnisse der eingehenden chemischen und physikalischen Elementarprozesse sind erforderlich, wenn die Ergebnisse von Modellrechnungen etwa hinsichtlich der chemisch-physikalischen Natur der ablaufenden Prozesse interpretiert und nicht nur die Abhängigkeiten gewisser globaler Prozessgrößen beschrieben werden sollen.

In der vorliegenden Arbeit werden sowohl experimentell Elementarreaktionen der Verbrennungschemie als auch über Modellierungsverfahren komplexe Verbrennungsprozesse untersucht.

Einen ersten Schwerpunkt bilden die Untersuchungen der Kinetik, Mechanismen und Produkte der Reaktionen von Alkylradikalen mit O-Atomen im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 357, „Molekulare Mechanismen unimolekularer Reaktionen“. Eine genaue Kenntnis der Geschwindigkeitskoeffizienten k ist erforderlich, um bei der Oxidation der zugehörigen Alkanbrennstoffe den Anteil zu charakterisieren, der über die O-Reaktion in Konkurrenz zur Reaktion mit $O_2$, H und OH oder dem Zerfall abgebaut wird (Abb. 1).

[1] Vgl. Griffiths, J.F.; Barnard, J. A.: Flame and Combustion S.1 (1995)

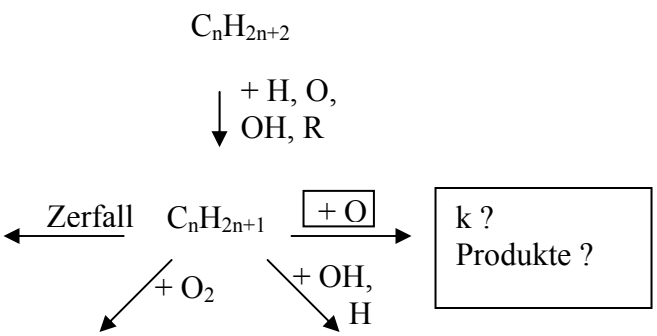
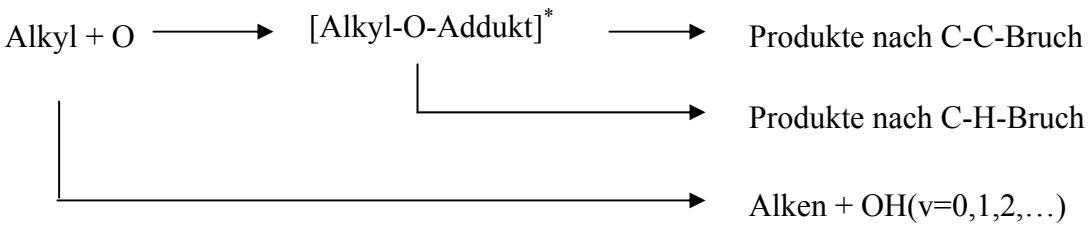



**Abbildung 1,** Erste Schritte der Alkanoxidation

Für die Reaktionen von Alkylradikalen mit O-Atomen wird der folgende Mechanismus angenommen:




Mechanismus und Kinetik der Reaktionen dieses Typs wurden in dieser Arbeit mit teilweise bisher noch nicht verwendeten Methoden untersucht.

Die in der Literatur angegebenen, massenspektrometrisch bestimmten oder geschätzten Geschwindigkeitskoeffizienten, z.B. für die Gesamtreaktion Ethyl + O zwischen[2,3] $5{,}0 \cdot 10^{13}$ $cm^3/s \cdot mol$ und $1{,}3 \cdot 10^{14}$ $cm^3/s \cdot mol$, unterscheiden sich erheblich. Mittels LIF-Spektroskopie wurde die Entstehung von OH (v=0,1) zeitlich verfolgt und der Geschwindigkeitskoeffizient sowie mechanistische Informationen erhalten[4]. Die Methode konnte auf weitere, zum Teil noch nicht untersuchte Alkyl + O Reaktionen angewandt werden.

[2] Warnatz, J. (1984)
[3] Slagle et al. (1988)
[4] Hack et al. (2002)

Die Charakterisierung des Zerfalls der chemisch aktivierten Alkoxyradikale ermöglicht Einsicht in die Dynamik dieser sowohl in der Verbrennungs- als auch Atmosphärenchemie wichtigen Intermediate.

Es stehen eine Vielzahl alter und neuer spektroskopischer Verfahren zu kinetischen Untersuchungen zur Verfügung, während die exakte Bestimmung von Produktkanalverhältnissen nach wie vor große Schwierigkeiten bereitet.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Methode zur FT-IR-Spektrenanalyse stabiler Endprodukte erarbeitet, mit der die Produkte vieler Alkyl + O Reaktionen systematisch untersucht werden. Die hohe Präzision der Konzentrationseichung mit FT-IR-Technik ermöglicht vollständige Massenbilanzen, d.h. die Bestimmung der Konzentrationen aller verbrauchten Vorläufersubstanzen und entstandenen Produkte und somit eine sehr gute Kontrolle der Reaktionsprozesse. Die Erzeugung der Reaktanten geschieht über Laser-Photolyse unter Verwendung geeigneter Vorläufersubstanzen.

Die Ergebnisse werden mittels Struktur- / Aktivitäts-Beziehungen interpretiert. Da exakte Rechenmethoden nicht zur Verfügung stehen, wird mit diesem Ansatz versucht, Strukturmerkmale und physikalische Eigenschaften der untersuchten, chemisch aktivierten Alkoxyradikale zu finden, die mit den beobachteten Kanalverteilungs-verhältnissen korrelieren. Ziel ist es, eine empirische Formel zu erhalten, die Vorhersagen für experimentell nicht zugängliche Radikale zulässt und Hinweise auf die zugrunde liegenden molekularen Prozesse geben kann. Dieser Ansatz ähnelt der zuerst von Benson zur Charakterisierung des thermischen Zerfalls von Alkoxyradikalen beschriebenen Vorgehensweise[5].

Begleitend werden die chemisch aktivierten Alkoxyradikale auch rein theoretisch mit der statischen, kinetischen Theorie untersucht. Diese RRKM-Rechnungen[6] können Rück-schlüsse auf die Barrierenhöhen der Zerfallskanäle geben.

Mit den gewonnenen experimentellen und theoretischen Ergebnissen wurden große Fortschritte bezüglich der Zielvorgaben des Projektes A8, „Dynamik teiloxidierter Kohlenwasserstoffe“ im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 357 erzielt.

---

[5] Choo; K.Y.; Benson, S.W. (1981)

[6] Rice, Ramsperger, Marcus, Kassel – Theorie, siehe z.B. Holbrook, K.A.; Pilling, M,J und Robertson, S.H.: Unimolecular Reactions 2nd Edition (1996), ausgeführt wurden die Rechnungen von Matthias Olzmann, Universität Karlsruhe

Erst 1990 wurde ein weiterer Produktkanal der für die Verbrennung aller Kohlenwasserstoffe im Hochtemperaturbereich wichtigen Reaktion von $CH_3$ mit O-Atomen entdeckt[7]. Neben der Bildung von Formaldehyd und H-Atomen führt der neue Kanal zu Kohlenmonoxid, Wasserstoff-Atomen und -Molekülen. Die Literaturangaben zur Kanalverteilung sind nicht konsistent und die Produktkanalverhältnisse werden mit dem FT-IR-Verfahren untersucht. Die Reaktion $CH_3$ + O ist Ausgangspunkt für den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit.

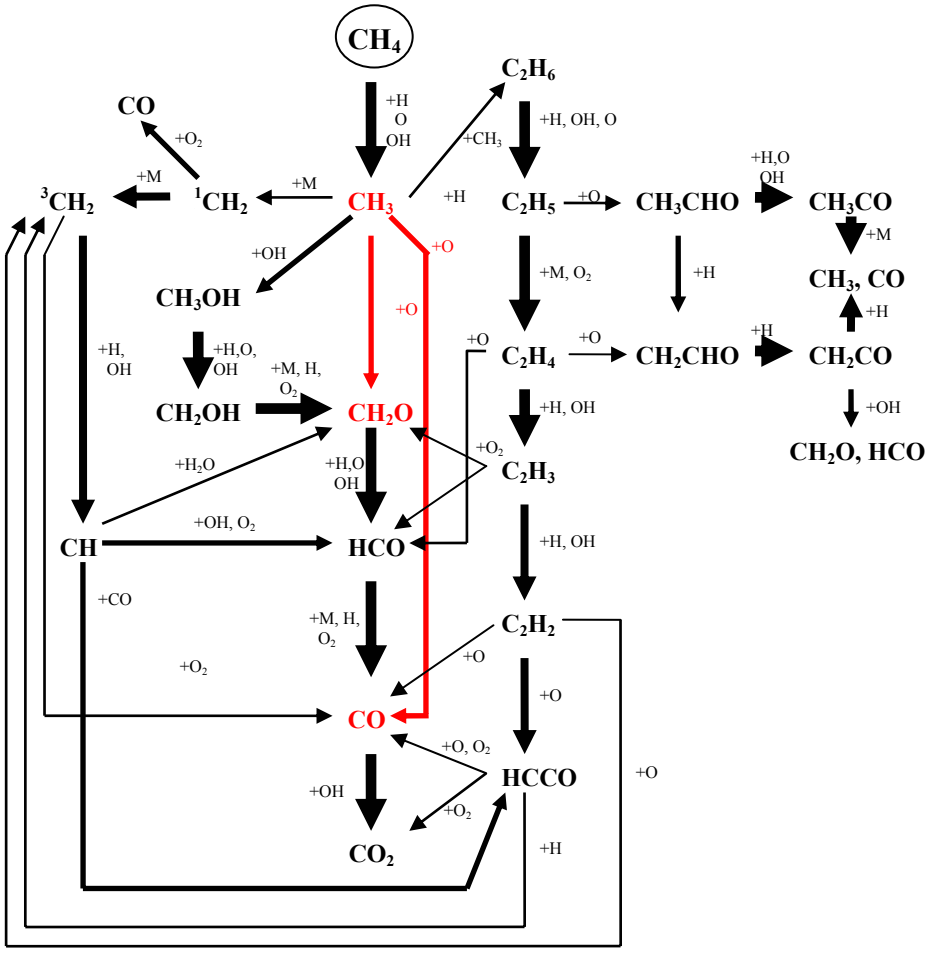


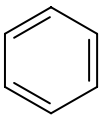

**Abbildung 2**, Integrale Reaktionsflussanalyse für eine laminare stöchiometrische $CH_4$/Luft-Flamme.

[7] Leone et al. (1990)

Gefördert durch die Europäische Kommission wurde eine Kooperation zum interdisziplinären Wissensaustausch mit der Verbrennungsphysik der Technischen Hochschule in Lund, Schweden ins Leben gerufen. Ziel ist die engere Verzahnung von experimenteller Reaktionskinetik mit der Modellierung von Verbrennungsprozessen, dem Forschungsschwerpunkt der Arbeitsgruppe „Chemical Kinetics“ an der LTH in Lund. Die neuen experimentellen Daten zur Alkyl + O Kinetik gehen in einen bestehenden und im Rahmen dieser Arbeit wesentlich erweiterten detaillierten Reaktionsmechanismus zur Oxidation von C1-C4 Kohlenwasserstoffen ein.
Wie in Abbildung 2 zu erkennen ist, beeinflusst das Verhältnis der zwei Kanäle für $CH_3$ + O entscheidend den Reaktionsfluss in einer stöchiometrischen Methanflamme, da über die direkte Bildung von CO eine Reihe von Reaktionsschritten übersprungen wird.

Ein aktueller Forschungsschwerpunkt ist die Bildung von Rußpartikeln. Sowohl die industrielle Produktion als auch die Bildung als Schadstoff bei der Dieselverbrennung stehen im Fokus des Interesses. Dabei ist die Frage der Hauptreaktionspfade zum Benzol in der Literatur umstritten[8, 9]. In der eigenen Arbeitsgruppe wurde für den mittleren Temperaturbereich die Benzolbildung untersuch[10]. Vor allem die Rolle anderer Reaktionen als die Propargyl - Kombination

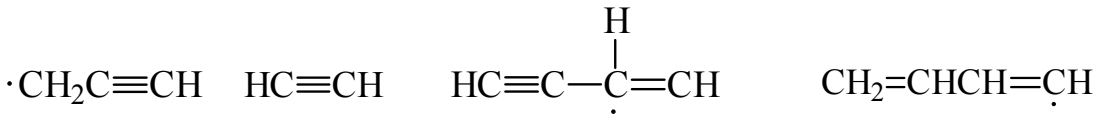
$$\cdot CH_2C{\equiv}CH \quad + \quad \cdot CH_2C{\equiv}CH \longrightarrow$$



wie z.B. $C_4H_5$ + $C_2H_2$ werden diskutiert. Unstrittig ist die Schlüsselrolle des Benzols als Grundbaustein für den Aufbau polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, deren Agglomerate als Ruß bezeichnet werden[11].
Ziel dieser Arbeit ist es, einen detaillierten Reaktionsmechanismus zu entwickeln, der die Rußbildung umfasst, bezüglich seiner Basischemie für viele Brennstoffe validiert und somit in der Lage ist, die ersten Schritte der Rußbildung für Brennstoffe unterschiedlicher

[8] Atakan et. al. (1998)
[9] Frenkalch, M. ; Wang, H. (1997)
[10] Goos et al. (2002)
[11] Mauß, F. ; Disseration (1996)

C-Atomzahl zu simulieren. Das macht die Analyse der Reaktionswege zum Benzol verlässlicher, da die Chemie zur Bildung von vermuteten Benzolvorläufern wie $C_3H_3$, $C_2H_2$, $C_4H_3$, $C_4H_5$ einer eingehenden Untersuchung unterworfen wird.



Als Referenz dienen hierzu Konzentrationsmessungen von Atakan et al.[12] in brennstoffreichen Ethin-, Propen- und Ethin/Propen-Mischflammen.

Zur Wahl des Ausgangspunktes werden die in der Literatur vorliegenden Mechanismen betrachtet. Die am weitesten verbreiteten detaillierten Mechansismen für die C1/C2-Chemie sind der GRI- Mechanismus und ein Mechanimus der Arbeitsgruppe von Warnatz, der zuletzt 1997 aktualisiert wurde.

Der GRI Mechanismus [http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/] ist etabliert und vor allem bezüglich der Zündverzugszeiten erdgasähnlicher Brennstoffe und Gemische mit Methan als Hauptanteil sowie seiner NOx – Chemie hervorragend validiert. Ein Nachteil, auf den seine Autoren deutlich hinweisen, ist, dass er für reine Nicht-Methanbrennstoffe nicht optimiert wurde und bei der Anwendung für solche Fälle große Vorsicht geboten ist.

Der Mechanismus von Warnatz umfasst die C1-C4-Chemie und ist für die C1- bis C4 Brennstoffe bezüglich Flammengeschwindigkeiten, Zündverzugszeiten und Konzentrationsprofilen wichtiger Spezies validiert. Die der Validierung zugrunde liegenden Experimente aus den 1950er – 1970er Jahren entsprechen bei den Flammengeschwindigkeiten jedoch nicht mehr dem Stand der aktuellen Forschung, eine neue, von Egolfopoulos[13] eingeführte, Messmethode, die sich inzwischen durchgesetzt hat, liefert durchweg niedrigere Flammengeschwindigkeiten als ältere Messungen. Auch fehlen eine Reihe für die Benzolbildung wichtiger Spezies im Warnatz-Mechanismus, der nicht für die Rußbildung vorgesehen ist. Eine Erweiterung um die Rußchemie wurde aber im Rahmen der letzten Überarbeitung von Karbach[14] vorgeschlagen.

[12] Siehe z. B. Atakan et. al. (1988)
[13] Egolfopoulos et al. (1990)
[14] Karbach, V. ; Diplomarbeit (1997)

Auf Basis der GRI 1.2 Chemie wurde 1997 von Frenklach und Wang ein detaillierter Mechanismus zum Aromatenaufbau publiziert, der für fette Flammen der C2-Brennstoffe Ethin und Ethen validiert wurde.

Die numerische Analyse ergab, dass neben der Propargyl-Kombination $C_3H_3$ + $C_3H_3$ auch die Reaktion $C_4H_x$ + $C_2H_{x=2,4}$ bedeutend für die Benzolbildung waren.

Aufgrund dieser Ausgangslage erscheint es als sinnvoll, die Basischemie des Rußmechanismus auf eine überarbeitete Version des Warnatz-Mechanismus zu stellen und die für die Rußbildung sehr gut validierte Chemie des Frenklach–Wang-Mechanismus als Grundlage zu verwenden. Dadurch wird die Basischemie im Gegensatz zur spezialisierten Chemie des GRI-Mechanismus universell für C1-C4-Brennstoffe verwendbar.

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Mechanismus wird für viele C1-C4-Brennstoffe bezüglich Flammengeschwindigkeiten, Zündverzugszeiten und Spezieskonzentrationsprofilen kritisch getestet. Seine Analyse hinsichtlich der Wege zum Benzol steht somit auf der Basis einer für C1-C4-Kohlenwasserstoffe validierten Chemie.

Neben der Analyse der Benzolbildung kann der Mechanismus für mannigfache Anwendungen in wissenschaftlicher und industrieller Forschung genutzt werden.

So wird er bereits für die Simulation der Zündung in HCCI-Motoren[15] in mehreren Arbeitsgruppen eingesetzt[16]. Der Verbrennung in einem HCCI-Motor ist ein aktueller Forschungsschwerpunkt der Technischen Hochschule in Lund und weltweit zahlreicher Arbeitgruppen mit einer stark wachsenden Anzahl an Publikationen auf diesem Gebiet.

Durch die selbstgezündete Verbrennung von Benzin lassen sich bessere Wirkungsgrade als bei der Diesel-Direkteinspritzung erzielen, bei deutlich verringerten $NO_x$-Emissionen[17]. Auch für die Modellierung von Diffusionsflammen und als Basis-Mechanismus für die Dieselverbrennung wird der Mechanismus bereits in Wissenschaft und Industrie (Toyota Motor Corp.) verwendet.

[15] HCCI: Homogeneous Charged Compression Ignition, „Benzin-Selbtszünder“
[16] siehe z.B. Ahmed, S.; Zeuch, T.; Amnéus, P. Blurock, E.; Soyhan, H.; Mauß, F. (2003)
[17] Vergleich von HCCI, Diesel- und Benzindirekteinspritzung, Aoyama et al. (1996)

Ein dritter Schwerpunkt ist die Weiterentwicklung des FT-IR-Step-Scan Verfahrens[18] auf Messungen in Absorption. Zeitaufgelöste Emissionsexperimente sind seit ca. 20 Jahren in der Forschung im Einsatz, die Arbeiten von Leone, wie z.B. die beschriebene Identifikation des CO-Kanals für $CH_3$ + O, zeigen die Stärken der IR-Step-Scan-Spektroskopie in Emission bei Anwendung für den Produktnachweis.

Im Step-Scan Verfahren wird die Zeitauflösung nur noch durch die des IR-Detektors begrenzt (max. ca. 5 ns), während sie im Standard-Modus durch die Zeit zur Aufnahme eines vollständigen Interferogramms limitiert wird (ca. 20 ms). Der Sprung um sechs Größenordnungen in der Zeitauflösung ist jedoch verbunden mit Nachteilen in der Empfindlichkeit, besonders bei Messungen in Absorption.

Der Vorteil von Absorptionsmessungen ist die zeitlich konstante Empfindlichkeit der Signale mit der Möglichkeit zur Konzentrationseichung, was für Emissionsmessungen wegen der sehr komplizierten zeitlichen Entwicklung der Chemilumineszenz nicht möglich ist.

Es werden in dieser Arbeit zwei Verfahren vorgestellt, die zeitaufgelöste Step-Scan Messungen in Absorption trotz ihrer vergleichsweise geringen Empfindlichkeit ermöglichen. Am Beispiel der Reaktion von Ethylradikalen mit molekularem Sauerstoff wird ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten von Elementarreaktionen in der Gasphase demonstriert.

Besonders für die bisher experimentell schwer zugänglichen, aber in Verbrennungs- und Atmosphärenchemie zentralen Reaktionen von Alkoxy- und Peroxylradikalen ist der IR-Nachweis in Absorption aussichtsreich. So ist aufgrund der großen experimentellen Schwierigkeiten im Rahmen des interdisziplinären SPARC Programms (Stratospheric Processes And their Role in Climate) die Evaluierung der Kinetik der Reaktionen kleiner organischer Alkylperoxylradikale ein Forschungsschwerpunkt.[19]

---

[18] Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens findet sich in Kapitel 3.4.3

[19] Vgl. Tyndall, G.S., R.A. Cox, C. Granier, R. Lesclaux, G.K. Moortgat, M.J. Pilling, A.R. Ravishankara and T.J. Wallington: Atmospheric Chemistry of Small Organic Peroxy Radicals (2001)

# 2 Physikalisch-chemische Grundlagen

## 2.1 Chemische Kinetik

Für die Beschreibung der Kinetik physikalisch-chemischer Prozesse während der Verbrennung oder in der Atmosphäre ist die Elementarreaktion der grundlegende Baustein. Elementarreaktionen laufen auf molekularer Ebene genauso ab, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt, womit sich eine Reaktionsordnung ergibt, die der Reaktionsmolekularität entspricht. Der Kinetiker versucht für möglichst große Temperatur- und Druckbereiche die Geschwindigkeitskoeffizienten relevanter Elementarreaktionen zu bestimmen, der Modellierer greift auf diese Koeffizienten bei der Entwicklung detaillierter Reaktionsmechanismen zurück (vgl. Kap. 4). Die für die vorliegende Arbeit wesentlichen Konzepte werden im Folgenden beschrieben: Zur Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten dient die Absolutmethode, der modifizierte Arrhenius-Ansatz ermöglicht die Beschreibung von Geschwindigkeitskoeffizienten über weite Temperaturbereiche und mit dem Troe-Formalismus sowie dem Kassel-Modell lässt sich die Kinetik druckabhängiger Reaktionen erfassen. Die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten für Rückreaktionen im chemischen Gleichgewicht ist wichtig für die Modellierung.

### 2.1.1 Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten, Absolutmethode

Für eine Elementarreaktion der Art A + X → *Produkte* gilt folgendes Zeitgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A][X] \tag{2.1}$$

Trennung der Variablen und Integration führt zu

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{[A]'}{[A]} = -k_a \int_{t_o}^{t} [X]\,dt' \tag{2.2}$$

Mit der Anfangsbedingung $[A] = [A]_0$ bei $t_0$ erhält man:

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right) = k_a \int_{t_0}^{t} [X] dt' \tag{2.3}$$

Unter der Bedingung pseudo-erster Ordnung $([X] >> [A])$ ergibt sich für $t_0 = 0$ in Gleichung (2.3) der folgende analytische Ausdruck, weil sich dann die Konzentration $[X]$ während der Reaktion nur in kaum messbarer Weise verringert und somit als konstant angesehen wird:

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right) = k_a [X]\, t \tag{2.4}$$

Durch eine Auftragung der linken Seite der Gleichung (2.4) gegen die Zeit t erhält man aus der Geradensteigung, sofern die Konzentration des Reaktanten X bekannt ist, den gesuchten Geschwindigkeitskoeffizienten $k_a$.

Experimentell sind bei dieser Art von Messung einige Schwierigkeiten zu überwinden. Die Bestimmung der Konzentration von X ist ein kritischer Punkt. Es muss über sorgfältige Kalibrierungsmessungen sichergestellt werden, dass der Fehler klein gehalten wird, da er direkt auf $k_a$ durchschlägt.

Oft ist es nur möglich, die Entstehung eines Produktes und nicht den Verbrauch des Eduktes A zeitlich zu verfolgen. In diesem Fall kann eine Analyse des Zeitgesetzes zu einem Ausdruck führen, der eine Bestimmung von $k_a$ dennoch ermöglicht (vgl. Kapitel 3.4.4)

Die Relativmethode[20] umgeht die Probleme der Konzentrationsbestimmung, doch wird das chemische System durch eine zweite, konkurrierende Reaktion erweitert, was mehr unerwünschte Folgereaktionen wie z.B. Radikalkreuzkombinationen mit ins Spiel bringt,

[20] Vgl. Hold, M.; Dissertation; S. 22 (2001)

und man bleibt letztlich von einem absolut bestimmten Wert abhängig, auf dem das System relativ gemessener Koeffizienten aufbaut.

### 2.1.2 Die Arrhenius-Gleichung

Wie von Arrhenius bereits 1889 publiziert, kann die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten für eine Vielzahl von Reaktionen wie folgt ausgedrückt werden:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{2.5}$$

R steht hierbei für die universelle Gaskonstante, T für die absolute Temperatur. Die als temperaturunabhänigig angesehenen Parameter A und $E_a$ werden zwar experimentell bestimmt, doch sie lassen sich in einfachen reaktionskinetischen Modellen physikalisch interpretieren. Für den Fall einer unimolekularen Reaktion bezeichnet man A als Frequenzfaktor, da man einen Zusammenhang mit der Geschwindigkeit herstellen kann, mit der sich Bindungen in einem Molekül neu ordnen, die wiederum als Schwingungsfrequenz (~ $10^{13}$ $s^{-1}$) aufgefasst werden kann. In anderen Fällen wird A präexponentieller Faktor genannt und steht in Verbindung mit Stoßfrequenzen der reagierenden Teilchen in Elementarreaktionen. In allen Fällen ist die Einheit von A somit auch die Einheit von k[21].

$E_a$ bezeichnet man als (experimentelle) Aktivierungsenergie, sie lässt sich als Maß für die Energiebarriere der Reaktion interpretieren. Eine Diskussion einer konsistenten theoretischen Definition von $E_a$ findet sich bei Pilling und Seakins[22].

Für die meisten Reaktionen lässt sich die Temperaturabhängigkeit mit zwei Parametern zufrieden stellend beschreiben, vor allem dann, wenn der erfasste Temperaturbereich nicht allzu groß ist. Bei manchen Anwendungen in der Verbrennung muss jedoch ein weiter Temperaturbereich von 500 – 2500 K abgedeckt werden und für einige Reaktionen

[21] vgl. Griffiths, J.F. Barnard, J.A. Flame and Combustion, S. 21. (1995)
[22] Pilling, M. J.; Seakins, P.W.; Reaction Kinetics (1995)

ist ein modifizierter Arrhenius-Ansatz mit einem dritten Parameter für eine adäquate Beschreibung der Temperaturabhängigkeit erforderlich:

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{2.6}$$

mit n als Temperaturexponenten. Hier hat $AT^n$ die Einheit von k.

Diese Parametrisierung von temperaturabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten ist der Standard und findet sich in Kompilationen wie der NIST-Datenbank oder Kinetik-Programmen wie Chemkin[23] oder dem in dieser Arbeit verwendeten Mechanismus. Der Sonderfall n = 0 entspricht der ursprünglichen Arrhenius-Gleichung und ist der Regelfall für den in dieser Arbeit vorgestellten (Hochtemperatur-) Mechanismus.

### 2.1.3 Druckabhängige Reaktionen

Mehr noch als die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit stellt die Beschreibung der Druckabhängigkeit ein sehr komplexes Problem dar. Es zeigt sich hier, dass das Konzept der Elementarreaktion, also die Betrachtung eines einzigen Reaktionsschritts auf molekularer Ebene, an seine Grenzen stößt.

Ein erstes einfaches Modell für unimolekulare Reaktionen liefert der Lindemann-Mechanismus (1922)[24]. Es ist ein zwei Schritt-Mechanismus, der eine „Zeitlücke“ zwischen Kollisionsanregung und Zerfall annimmt:

$$A + M \underset{k^{-1}}{\overset{k}{\rightleftarrows}} A^* + M \rightarrow Produkte + M \tag{2.7}$$

Aus dem Modell leiten sich zwei Grenzfälle ab:

[23] http://www.reactiondesign.com/ps_software.html
[24] Vgl. Holbrook, K.A.; Pilling, M. J.; Robertson, S.H. Unimolecular Reactions (1996), S.10

- Im Hochdruckbereich ist die Stoßdesaktivierung von $A^*$ wesentlich schneller als der Zerfall und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen $A$ und $A^*$ ein. Folglich ist der Zerfall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ist druckunabhängig und von erster Ordnung:

$$k_{uni} = k_\infty = \frac{k_1 k_2}{k^{-1}} \tag{2.8}$$

- Im Niederdruckbereich ist die Anregung von $A$ zum aktivierten Komplex $A^*$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Stoßstabilisierung ist in diesem Fall zu langsam, die Gesamtreaktion somit zweiter Ordnung und es gilt: $k = k_1 c_M$ . Für einige Reaktionen, z.B. des $H_2 - O_2 -$ Systems, sind für bestimmte Stoßpartner (M = $H_2$, $N_2$, Ar) die Geschwindigkeitskoeffzienten für niedrige Drücke ( $k_1$ ) bekannt. Die Wirksamkeit des Stoßpartners M in einer Reaktion wird anhand der Stoßeffektivitäten $\eta_{M,i}$ berücksichtigt[25]. :

| Spezies | $H_2O$ | $O_2$ | $N_2$ | Ar | CO | $CO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\eta_{M,i}$ | 6,5 | 0,4 | 0,4 | 0,35 | 0,75 | 1,5 |

Die Konzentration $c_M$ des Stoßpartners berechnet sich dann aus der Summe der Stoßeffektivitäten eines Stoffes multipliziert mit der jeweiligen Konzentration

$$c_M = \sum_{i=1}^{N_s} \eta_{M,i}\, c_i \tag{2.9}$$

Zwischen den Extremfällen existiert ein Übergangsbereich, „Fall-Off-Bereich“, der von der Natur des betrachteten Moleküls abhängt. Für kleine Moleküle liegt er bei höheren Drücken und ist breiter ausgeprägt als für vielatomige Teilchen. Gerade dieser Fall-Off-Bereich wird durch den einfachen Lindemann-Ansatz nicht korrekt wiedergegeben. Eine

korrekte Beschreibung liefert erst die Theorie der unimolekularen Reaktionen, welche die unterschiedlichen Anregungsmoden des aktivierten komplexes $A^*$ berücksichtigt.
Einige druckabhängige Reaktionen des Knallgas- oder CO-$CO_2$-Systems sowie C1-Reaktionen wurden mit dem Lindemann-Formalismus für den Niederdruckbereich beschrieben, da für sie der Fall-Off-Bereich bei Drücken beginnt, die in den Experimenten zur Validierung des in dieser Arbeit vorgestellten Mechanismus nicht erreicht wurden.

Für die anderen druckabhängigen Reaktionen wurden die folgenden zwei Verfahren zur Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten verwendet:
Der von Troe entwickelte Formalismus[26, 27] stellt einen modifizierten Lindemann-Hinshelwood-Ansatz dar und hat die folgende Form:

$$k = \frac{k_0 k_\infty [M]}{k_0 [M] + k\infty} F , \tag{2.10}$$

$$k_0 = A_0 T^{b_0} \exp\left( -\frac{E_{a_0}}{RT} \right), \tag{2.11}$$

$$k_\infty = A_\infty T^{b_\infty} \exp\left( \frac{E_{a_\infty}}{RT} \right). \tag{2.12}$$

F ist eine Verbreiterungsfaktor, der die Form des Übergangsbereich bestimmt. Mit $F = 1$ folgt der einfache Lindemann-Hinshelwood-Ansatz. Die Berechnung von $F$ ergibt sich:

$$\log F = \frac{F_{cent}}{1 + \left\{ \frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)} \right\}^2} \tag{2.13}$$

wobei

[25] Warnatz, J. (1984)
[26] Troe, J. (1983)

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty}, \tag{2.14}$$

$$c = -0{,}4 - 0{,}67 \log F_{cent}, \tag{2.15}$$

$$n = 0{,}75 - 1{,}27 \log F_{cent}, \tag{2.16}$$

$$d = 0{,}14 \tag{2.17}$$

mit

$$F_{cent} = (1-a)\exp\left(\frac{T}{T^{***}}\right) + a\exp\left(-\frac{T}{T^{*}}\right) + a\exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right). \tag{2.18}$$

Die beiden ersten Summanden in Gleichung (2.18) sind unter atmosphärischen Bedingungen relevant, wohingegen der letzte Term nur bei hohen Temperaturen Bedeutung erlangt. Sämtliche Parameter der o.g. Gleichungen sind reaktionsspezifisch und für verschiedene Reaktionen in den Berichten der „Commission of European Communities“ (CEC) tabelliert[28,29].

Im aktuellen Mechanismus wurde im C1-C4 Grundmechanismus für eine und im Rußteil für eine Vielzahl von Reaktionen die druckabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten nach dem Troe-Formalismus berechnet.

Als zweites Verfahren zur Berechnung druckabhängiger Geschwindigkeitskoeffizienten wurde das quantenmechanisches Kassel-Modell verwendet[30]. Danach gilt:

$$\frac{k_{uni}}{k_\infty} = \left(1-\alpha^s\right)\sum_{p=0}^{\infty}\frac{\alpha^p\,(p+s-1)!\,/\,[p!(s-1)!]}{1+\frac{A_\infty}{k_{coll}[M]}(p+m)!\,(p+s-1)!\,/\,[(p+m+s-1)!\;p!]} \tag{2.19}$$

mit $p = n - m$, $m = E_\infty \,/\, h\bar{\nu}$, $\alpha = \exp(-h\bar{\nu}/kT)$, $A_\infty$ und $E_\infty$ Arrhenius-Parameter des Geschwindigkeitskoeffizienten $k_\infty$ bei hohem Druck, sowie $\bar{\nu}$ als geometrischem Mittel

[27] Gilbert, R.G.; Luther, K.; Troe, J. (1983)
[28] Baulch et al. (1992)
[29] Baulch et al. (1994)
[30] Holbrook et al.; S. 33 ff. (1996)

der s Schwingungsfrequenzen des dissoziierenden Moleküls. Der Term $k_{coll}[M]$ ist gegeben durch:

$$k_{coll}[M] = \lambda Z \,, \tag{2.20}$$

wobei die Stoßeffektivität $\lambda$ zum Anpassen der berechneten an die gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten dient. Unter der Annahme eines Lenard-Jones-Potentials gilt für die Stoßzahl $Z$:

$$Z = 2{,}078\, N_A\, \pi\sigma^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{0,5} \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{0,5} \tag{2.21}$$

mit der intermolekularen Potentialtiefe $\varepsilon$, dem Moleküldurchmesser $\sigma$, der reduzierten Masse $\mu$ des aktivierten Stoßkomplexes und der Avogadro Zahl $N_a$.

### 2.1.4 Bildungsgeschwindigkeit

Allgemein lässt sich ein Reaktionsmechanismus aus R Elementarreaktionen und $N_s$ enthaltenden Spezies darstellen durch das Gleichungssystem[31,32]

$$\sum_{i=1}^{N_s} \nu_{ir}^{(E)}\, \chi_i \;\rightarrow\; \sum_{i=1}^{N_s} \nu_{ir}^{(P)}\, \chi_i \quad (r=1,\ldots,R) \tag{2.22}$$

mit dem Stoffsymbol $\chi_i$ für die chemische Spezies in der Reaktion r.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i, $\dot{\omega}_i = \left(\frac{dc_i}{dt}\right)_r$, berechnet sich dann als

$$\dot{\omega}_i = \sum_{r=1}^{R} \left(\nu_{ir}^{(P)} - \nu_{ir}^{(E)}\right) k_r \prod_{i=1}^{R} c_i^{\nu_{ir}^{(E)}} \,, \tag{2.23}$$

wobei die Konzentration $c_i$ gegeben ist durch

$$c_i = \frac{p}{RT} \frac{w_i}{\sum_j \frac{w_j}{M_j}} \tag{2.24}$$

Siehe hierzu auch Kap.2.2.6

[31] Warnatz, J; Maas, U.; Dibble, R.W. (1997)
[32] Mauß, F. (1996)

### 2.1.5 Rückreaktionen

Befindet sich eine chemische Reaktion r im thermodynamischen Gleichgewicht, so sind Hin-, bzw. Rückreaktion gleich schnell. Dieses Prinzip der mikroskopischen Reversibilität nutzt man zur Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion $\left(k_r^{-1}\right)$ aus denen der Hinreaktion $\left(k_r\right)$. Es gilt

$$k_r^{-1}(T) = \frac{k_r(T)}{K_{c_r}(T)}. \tag{2.25}$$

Die Gleichgewichtskonstante $K_{c_r}(T)$ erhält man aus der Definitionsgleichung für $K_{p_r}(T)$ und ihrer thermodynamischen Identität:

$$K_{c_r}(T) = K_{p_r}(T)\left(\frac{p^0}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^{R}\left(\nu_{ir}^{(P)} - \nu_{ir}^{(E)}\right)} \quad \text{mit} \quad K_{p_r}(T) = \exp\left[-\frac{\Delta_R \overline{G}_r^0}{RT}\right] \tag{2.26}$$

wobei $\Delta_R \overline{G}_r^0$ die molare freie Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen darstellt.

Im Falle unzureichend bekannter thermodynamischer Daten der an der Reaktion beteiligten Spezies finden die auf diese Weise berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen keine Anwendung. Hier greift man auf experimentell bestimmte Geschwindigkeitskoeffizienten für Hin- und Rückreaktion zurück.

## 2.2 Modellierung

### 2.2.1 Die allgemeinen Erhaltungsgleichungen

Eine mathematische Modellierung chemisch reaktiver Strömung wird durch die Lösung der dem System zugrunde liegenden Erhaltungsgleichungen ermöglicht[33]. Diese sog. Navier-Stokes-Gleichungen beschreiben die

- die Erhaltung der Gesamtmasse
- die Erhaltung der Speziesmassen
- die Erhaltung der Energie und
- die Erhaltung des Impulses

Sie werden im Folgenden kurz makroskopisch entwickelt. Die Darstellung basiert zu großen Teilen auf den Arbeiten von Warnatz und Karbach[34], Mauß[35] und Nilsson[36]. Aus den allgemeinen Erhaltungsgleichungen werden die speziellen für die in dieser Arbeit untersuchten Verbrennungssysteme abgeleitet.

Betrachtet man ein beliebig geformtes Volumenelement $\Omega$ mit der Oberfläche $\partial\Omega$ im 3-dimensionalen Raum, so lässt sich eine extensive Größe $F(t)$ zu einem gegebenen Zeitpunkt t durch Integration ihrer zugehörigen Dichteverteilung $f(\vec{r}, t) = dF/dV$ ($\vec{r}$ = Ortsvektor, $dV$ = differentielles Volumenelement) über das gesamte Volumenelement $\Omega$ darstellen als

$$F(t) = \int_{\Omega} f(\vec{r}, t)\, dV \tag{2.27}$$

[33] Warnatz, J; Maas, U.; Dibble, R.W. (1997)
[34] Karbach, V.; Diplomarbeit (1997)
[35] Mauß, F. Dissertation (1996)
[36] Nilsson, D.; Dissertation (2001)

Eine Änderung einer extensiven Größe F(t) kann im zugrunde liegenden Modell durch drei verschieden Prozesse erfolgen:

1. Änderung durch einen Fluss $\vec{\Omega}_f \vec{n} dS$ durch die Oberfläche $\partial\Omega$ des Volumenelementes (bedingt z.B. durch Diffusion, Wärmeleitung, Reibungskräfte, Konvektion usw.), wobei $\vec{n}$ den Normalenvektor zur Oberfläche, dS ein differentielles Oberflächenelement und die Stromdichte $\vec{\Phi}_f$ die Menge F, die pro Zeit- und Oberflächeneinheit fließt, beschreibt.
2. Änderung durch einen Quellterm $q_f$ (z.B. durch chemische Reaktion) im inneren des Volumenelementes
3. Änderung der Fernwirkung $s_f$ (z.B. durch Wärmestrahlung und Gravitation) von außerhalb in das Innere des Volumenelementes $\Omega$

Die zeitliche Änderung der betrachteten Größe F

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \int_{\Omega} \frac{\partial F}{\partial t} dV \tag{2.28}$$

lässt sich durch Integration des Flusses über die gesamte Oberfläche $\partial\Omega$ und Integration der Quellterme und Fernwirkungen über das gesamte Volumenelement $\Omega$ berechnen:

$$\int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV + \int_{\partial\Omega} \vec{\Phi}_f \, \vec{n} \, dS = \int_{\Omega} q_f \, dV + \int_{\Omega} s_f \, dV \tag{2.29}$$

Unter Verwendung des Gauß´schen Integralsatzes[37] lässt sich das Oberflächenintegral für die Änderung der Größe F in Folge des Flusses $\vec{\Omega}_f \vec{n}$ durch ein Volumenintegral ersetzen:

[37] Forster, O.; Analysis 3 (1996)

$$\int_{\partial\Omega} \vec{\Phi}_f \, \vec{n} \, dS = \int_{\Omega} div \, \vec{\Phi}_f \, dV \tag{2.30}$$

Führt man nach dem Einsetzten von Gleichung (2.30) in Gleichung (2.29) den Grenzübergang $\Omega \rightarrow 0$ durch, so erhält man für ein betrachtetes infinitesimal kleines Volumenelement

$$\frac{\partial f}{\partial t} + div \, \vec{\Phi}_f = q_f + s_f \tag{2.31}$$

Im Folgenden werden aus dieser allgemeinen Gleichung die Bilanzgleichungen für Masse Energie und Impuls hergeleitet.

#### 2.2.1.1 Erhaltung der Gesamtmasse

Betrachtet man die Gesamtmasse des Systems (F = m), so folgt

$$f_m = \rho(\vec{r}) \, ,$$
$$\vec{\Phi}_m = \rho \vec{v}$$

mit $\rho$ = Massendichte und $\vec{v}$ = Geschwindigkeit. Da sich die Gesamtmasse nicht ändert, treten weder Quell- noch Fernwirkungsterme auf ($q_m = 0$, $s_m = 0$). Somit geht Gleichung (2.31) über in

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + div(\rho \vec{v}) = 0 \tag{2.32}$$

mit ρ = Dichte, t = Zeit und $\vec{v}$ = Geschwindigkeit, der sog. Massenerhaltungsgleichung bzw. Kontinuitätsgleichung

#### 2.2.1.2 Erhaltung der Speziesmassen

Ebenso wie für die Gesamtmasse gilt für die Massen der im Reaktionssystem vorhandenen Spezies eine Erhaltungsgleichung. Hier ist die Dichte $f_{m_i}$ gegeben durch die partielle Teilchendichte $\rho_i$ der jeweiligen Spezies. Die Stromdichte $\Phi_i$ setzt sich aus einem konvektiven und einem diffusiven Anteil zusammen. Im Gegensatz zur Erhaltungsgleichung für die Gesamtmasse tritt ein zusätzlicher Quellterm auf, da sich durch chemische Reaktionen die Teilchenmassen ändern können. Fernwirkungen treten dagegen keine auf. Danach erhält man die folgenden Zuordnungen.

$$
\begin{aligned}
f_{m_i} &= \rho_i = w_i \rho \,, \\
\vec{\Phi}_{m_i} &= \rho_i \,(\vec{v} + \vec{v}_i^{\,D}) \,, \\
q_{m_i} &= M_i \dot{\omega}_i \,, \\
s_{m_i} &= 0
\end{aligned}
$$

mit $w_i$ = Massenbruch, $\vec{v}$ = mittlere Strömungsgeschwindigkeit, $\vec{v}_i^{\,D}$ = Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchensorte i relativ zur Geschwindigkeit des Massenschwerpunktes, $\dot{\omega}_i$ = Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i (molare Skala) und $M_i$ = molare Masse der Teilchensorte i. Definiert man die Diffusionsstromdichte $\vec{j}_i = \rho_i \vec{v}_i^{\,D}$, so ergibt sich als Erhaltungsgleichung für die Speziesmassen [15, 54]:

$$
\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + div(\rho\, \vec{v}) + div\, \vec{j}_i = M_i\, \dot{\omega}_i \,. \tag{2.33}
$$

#### 2.2.1.3 Erhaltung des Impulses

Betrachtet man den Impuls $\vec{p} = m\vec{v}$, so ist die Dichte $f_{\vec{p}}$ durch die Impulsdichte $\rho\vec{v}$ bestimmt. Die Impulsstromdichte $\vec{\Phi}_{\vec{p}}$ setzt sich aus einem konvektiven $\rho\vec{v} \otimes \vec{v}$ und einem auf Druck- und Reibungskräften beruhenden Anteil $\vec{\vec{p}}$, der die Impulsänderung

beschreibt, zusammen. Während kein Quellterm $q_{\vec{p}}$ auftritt, muss als Fernwirkung die Gravitation $\vec{g}$ einbezogen werden. Somit gelten

$$f_{\vec{p}} = \rho \vec{v}$$

$$\vec{\Phi}_{\vec{p}} = \rho \vec{v} \otimes \vec{v}$$

$$q_{\vec{p}} = 0$$

$$s_{\vec{p}} = \rho \vec{g}$$

wobei $\vec{\vec{p}}$ den Drucktensor und $\otimes$ das dyadische Produkt zweier Vektoren darstellen. Durch Einsetzen dieser Beiträge in Gleichung (2.31) ergibt sich die Impulserhaltungsgleichung

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + div(\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) + div\,\vec{\vec{p}} = \rho \vec{g} \tag{2.34}$$

#### 2.2.1.4 Erhaltung der Energie

Durch eine getrennte Betrachtung der potentiellen, der kinetischen und der Gesamtenergie lässt sich eine Erhaltungsgleichung für die innere Energie herleiten. Es gelten:

$$f_e = \rho e,$$

$$\vec{\Phi}_e = \rho e \vec{v} + \vec{\vec{p}} + \vec{j}_q,$$

$$q_e = 0$$

$$s_e = q_r.$$

Dabei stellt e die spezifische Gesamtenergie dar. Demgemäß setzt sich die Energiestromdichte $\vec{\Phi}_e$ aus einem konvektiven Anteil $\rho e \vec{v}$, einem durch Druck und Reibungskräfte bedingten Anteil $\bar{\bar{p}}\vec{v}$ und der Wärmestromdichte $\vec{j}_q$ zusammen. Ein Quellterm $q_e$ tritt nicht auf, dagegen findet sich als Fernwirkung die Strahlung $q_r$.

Unter Berücksichtigung der aus der Dichte der inneren (ρu), kinetischen $\frac{1}{2}|\vec{v}|^2$ und potentiellen (-grad G) Energie bestehen Gesamtenergiedichte $f_e$

$$f_e = \rho e = \rho u + \rho G + \tfrac{1}{2}\rho|\vec{v}|^2, \tag{2.35}$$

mit G = zeitunabhängiges Potential und $\vec{g}$ = - grad G, resultiert die Energieerhaltungsgleichung der spezifischen inneren Energie u :

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + div(\rho u \vec{v} + \vec{j}_q) + \bar{\bar{p}} : grad\, \vec{v} = q_r . \tag{2.36}$$

wobei : die doppelte Verjüngung zweier Tensoren bezeichnet. Hieraus gewinnt man unter Berücksichtigung der Beziehung $\rho h = \rho u + p$ die Erhaltungsgleichung für die spezifische Enthalpie h:

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} - \frac{\partial \rho}{\partial t} + div(\rho \vec{v} h) + \vec{j}_q) + \bar{\bar{p}} : grad\, \vec{v} - div(\rho \vec{v}) = q_r . \tag{2.37}$$

Im Folgenden sollen die Erhaltungsgleichungen für die Gesamtmasse (2.32), der Speziesmassen (2.33) und der Energie (2.37) auf die dem Modellierungsteil dieser Arbeit zugrunde liegenden Verbrennungssysteme angewandt werden.

### 2.2.2 Homogene Reaktionssysteme

Viele instationäre Verbrennungsprozesse lassen sich in guter Näherung als räumlich homogen betrachten und als solche auch mathematisch modellieren. Dazu gehören die Selbstzündung von Gasgemischen im Stoßwellenrohr, die Verbrennung in einem idealen Rührreaktor oder die Zündung in Verdichtungsmaschinen. In solchen homogenen Systemen treten keine Konzentrations-, Druck-, bzw. Temperaturgradienten auf, und somit auch keine Transportphänomene (wie z.B. Diffusion, Konvektion, oder Wärmeleitung). Dies stellt für die Modellierung eine erhebliche Vereinfachung dar, da sich aus dem partiellen Differentialgleichungssystem ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem ergibt[38]. Weitere Vereinfachungen sind

- die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes und
- die Vernachlässigung von Strahlungsphänomenen.

#### 2.2.2.1 Erhaltungsgleichungen nulldimensionaler Systeme

Aus den im Kapitel 2.1. hergeleiteten Erhaltungsgleichungen lassen sich die benötigten Gleichungen durch Anpassen an das nulldimensionale System gewinnen :

1. Erhaltung der Gesamtmasse:

Die Kontinuitätsgleichung (2.32) wird durch eine Differentialgleichung ersetzt, welche die zeitlich konstante Masse beschreibt,

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{\partial(\rho V)}{\partial t} = 0 . \tag{2.38}$$

[38] Maas, U. (1996)

2. Erhaltung der Speziesmassen

Aus Gleichung (2.33) erhält man

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = M_i \dot{\omega}_i \quad . \tag{2.39}$$

Daraus folgt mit $\rho_i = \rho \cdot w_i$

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = \frac{M_i}{\rho} \dot{\omega}_i \tag{2.40}$$

3. Erhaltung der Energie

Mit den thermodynamischen Beziehungen $h = \sum_i w_i h_i$ und $dh_i = c_{p_i} dT$ geht Gleichung (2.37) über in

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{\rho C_p} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{\rho C_p} \sum h_i M_i \dot{\omega}_i = 0 \tag{2.41}$$

4. Ideales Gasgesetz

$$pV = nRT \tag{2.42}$$

### 2.2.3 Eindimensionale Systeme

Betrachtet man Verbrennungsprozesse die sich nicht homogen verhalten, so sind neben der Zeit- auch Ortsabhängigkeit der chemischen und physikalischen Größen zu berücksichtigen. Ein typisches Beispiel hierfür sind laminare flache Vormischflamen. Bei ausreichender Größe der Flamme sind mögliche Randeffekte vernachlässigbar, und es bildet sich eine ebene Flammenfront aus, in der keine radialen Gradienten auftreten. Ein solches System lässt sich in guter Näherung als eindimensional betrachten und

mathematisch modellieren[39]. Hierbei treten molekulare Transportterme (z.B. Wärmeleitung, Diffusion, Reibung) auf, welche die Simulation durch ihre Wechselwirkung mit den Termen, die die chemischen Reaktionen beschreiben, komplizieren. Durch die folgenden Vereinfachungen lässt sich das die Komplexität etwas reduzieren:

- Es gilt das ideale Gasgesetz.
- Externe Kräfte (z.B. Gravitation) werden vernachlässigt.
- Wärmeflüsse aufgrund von Strahlung treten nicht auf.
- Die kinetische Energie des Gasflusses wird vernachlässigt.
- Die Flamme ist stationär, d.h. es finden keine zeitlichen Änderungen statt.
- Der Druck in der Flammenfront bleibt konstant (Viskosität wird nicht berücksichtigt).
- Diffusion, die von einem Druckgradienten verursacht wird, ist vernachlässigbar.
- Das System ist kontinuierlich, d.h. die mittlere freie Weglänge der Spezies ist klein gegenüber der Flammendicke.
- Es herrscht lokales thermisches Gleichgewicht.

#### 2.2.3.1 Eindimensionale Erhaltungsgleichungen

Die benötigten Erhaltungsgleichungen werden wieder aus den in Kapitel 2.2.1 eingeführten Gleichungen durch Anpassen an die eindimensionale Geometrie abgeleitet. Aufgrund der Stationaritätsannahme verschwinden alle Terme mit partiellen Ableitungen nach der Zeit:

1. Erhaltung der Gesamtmasse:

   Aus Gleichung (2.32) folgt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial z} = 0 \qquad (2.43)$$

2. Erhaltung der Speziesmassen

[39] Warnatz, J. (1981)

Gleichung (2.33) geht über in

$$\frac{\partial(\rho_i v)}{\partial z} + \frac{j_i}{\partial z} = M_i \dot{\omega}_i . \tag{2.44}$$

Mit $\rho_i = \rho w_i$ und unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung (2.43) ergibt sich

$$\rho v \frac{\partial w_i}{\partial z} + \rho v \frac{\partial w_i}{\partial z} + \frac{j_i}{\partial z} = M_i \dot{\omega}_i . \tag{2.45}$$

3. Die Impulserhaltung wird durch $p = p_0$ wiedergegeben.

4. Energieerhaltung

Formt man die Energieerhaltungsgleichung für die spezifische Enthalpie (2.37) um und setzt man die Wärmekapazität des Gemisches bei konstantem Druck und dessen Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ ein $\left( Subst.\ \frac{\partial h}{\partial z} = \frac{\partial h}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial z},\ \frac{\partial j_q}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right)$, so erhält man eine Differentialgleichung für die Erhaltung der Energie, die auch die Temperatur T bestimmt:

$$\rho v c_p \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial T}{\partial z} \sum_i j_i c_{p_i} - \sum_i h_i M_i \dot{\omega}_i \tag{2.46}$$

### 2.2.4 Methoden zur Analyse von Reaktionsmechanismen

Die Komplexität detaillierter Reaktionsmechanismen zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen erfordert analytische Hilfsmittel, um deren innere Struktur erfassen zu können. Es gibt eine Vielzahl analytisch-numerischer Methoden, mehr und weniger anspruchsvolle, die diesem Zweck dienen. Solange man nicht auf die Reduktion oder Generierung von Reaktionsmechanismen abzielt, stehen mit der Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalyse relativ elementare, aber sehr effektive Methoden zur Verfügung, die im Folgenden beschrieben werden.

#### 2.2.4.1 Sensitivitätsanalyse

Ein chemisch-physikalisches Modell z.B. das einer stationären, vorgemischten Flamme, beschreibt die verschiedenen abhängigen Variablen $\vec{f} = (T, M_1, ...., M_n, ...)$ , wie z.B. Spezieskonzentrationen als Funktionen von unabhängigen Variablen wie dem Ort und den Modellparametern. Wichtige Modellparameter sind z.B. die thermodynamischen Daten und die reaktionskinetischen Parameter.

Der Sensitivitätsanalyse liegt ein einfaches Konzept zugrunde: Man möchte die Auswirkungen quantifizieren, die Änderungen von Modellparametern auf eine bestimmte abhängige Variable haben. Die ersten partiellen Ableitungen der abhängigen Größe nach den Modellparametern $\vec{p} = (p_1, ..., p_n)$ nähern mit einer Genauigkeit „von erster Ordnung“ dieser Änderungen. Dieser Zusammenhang führt zur Definition der Sensitivität, wobei zwischen absoluten und relativen Sensitivitäten unterschieden wird:

$$S_{f_i, p_j} = \frac{\partial f_i}{\partial p_j} \qquad \text{bzw.} \qquad S^{(rel)}_{f_i, p_j} = \frac{p_j}{f_i} \frac{\partial f_i}{\partial p_j} = \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln p_j} \tag{2.47}$$

Im Besonderen lassen sich aus ihnen sowohl für stationäre als auch für instationäre Verbrennungsmodelle die Elementarreaktionen des Reaktionsmechanismus identifizieren, die für die Verbrennungsgeschwindigkeit oder für die Konzentrationen bestimmter Spezies bestimmend sind.

Für den Fall der stationären Flamme kann man z.B. im Brennerabstand des Konzentrationsmaxiums einer Spezies die Sensitivitäten der Geschwindigkeitskoeffizienten der verschiedenen Reaktionen betrachten. Die Reaktion mit der größten relativen Sensitivität bewirkt die größte Veränderung der Spezieskonzentration, wenn man ihren Koeffizienten variiert. Es ist hier zu beachten, dass sich aufgrund der linearen Näherung die Reihenfolge der sensitivsten Reaktionen verschieben kann, wenn man einen Koeffizienten deutlich, z.B. um eine Größenordnung verändert.

Experimentell bestimmte Flammengeschwindigkeiten und Spezieskonzentrationsprofile sind harte Testfälle für die Validierung eines Reaktionsmechanismus. Mit der Sensitivitätsanalyse steht hier ein starkes Werkzeug zur Analyse und Weiterentwicklung der Mechanismen zur Verfügung, das darüber hinaus zu einem besseren Verständnis der chemischen Vorgänge beiträgt.

#### 2.2.4.2 Reaktionsflussanalyse

Die Reaktionsflussanalyse ist eine Methode, die es ermöglicht, die Reaktionswege eines Mechanismus zu verfolgen. Mit ihrer Hilfe lassen sich die Hauptreaktionswege identifizieren, die eine statische Beschreibung des Verbrennungssystems ermöglichen. Bei der Reduktion von Mechanismen stellen Spezies, die nur in Wegen mit geringen Flüssen auftreten, aussichtsreiche „Streichkandidaten“ dar. Aber erst eine Sensitivitätsanalyse kann sicherstellen, dass sie nicht großen Einfluss auf wichtige Parameter wie z.B. Flammengeschwindigkeit oder Zündverzugszeit haben.

In der Reaktionsflussanalyse wird der Fluss einer bestimmten Atomsorte wie C, H oder O zwischen zwei Spezies berechnet. Für die Atomsorte a und Reaktanten i und j lässt sich der Fluss wie folgt beschreiben[40]:

$$f_{ij}^{a} = \sum_{k=1}^{N_r} r_k \left( n_i^a \nu''_{ik} - n_j^a \nu'_{jk} \right), \qquad (2.48)$$

wobei $N_r$ die Menge von irreversiblen Reaktionen, über die summiert wird, $r_k$ die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion k, $n_i^a, n_j^a$ die Anzahl von Atomen a in den

[40] Nilsson, D. (2001)

Spezies i und j und $\nu''_{ik}, \nu'_{jk}$ die stöchiometrischen Koeffizienten der Spezies i und j in der Reaktion k bezeichnen.

Dieser absolute Fluss bietet oft erst im Verhältnis zum Gesamtfluss zu oder von einer Spezies eine verwertbare Information. Aus diesem Grund werden die folgenden zwei normierten Flussparameter eingeführt: $f_{ij}^{a}$ ist der Fluss des Atoms a bei der Bildung von Spezies i aus Spezies j relativ zur Gesamtbildung von i, $c_{ij}^{a}$ ist der Fluss des Atoms a beim Verbrauch von Spezies i zu Spezies j relativ zum Gesamtverbrauch von i,

$$f_{ij}^{a} = \frac{\sum_{k=1}^{N_r} r_k \nu'_{jk} \nu''_{ik} \frac{n_i^a}{\Delta n_k^q}}{\sum_{k=1}^{N_r} \nu''_{ik}} \tag{2.49}$$

$$c_{ij}^{a} = \frac{\sum_{k=1}^{N_r} r_k \nu'_{jk} \nu''_{ik} \frac{n_i^a}{\Delta n_k^q}}{\sum_{k=1}^{N_r} \nu'_{ik}} \tag{2.50}$$

mit $r_k$ als Reaktionsgeschwindigkeit, $\nu''_{ik}, \nu'_{jk}$ als stöchiometrische Koeffizienten der Edukte und Produkte von Reaktion k. Die Anzahl der Atome $n_i^a$ wird normiert mit der Gesamtzahl der in Reaktion k überführten Atome a, $\Delta n_k^a = \sum_{i=1}^{N_s} \nu'_{ik} n_k^a$.

Diese beiden normierten Flüsse nehmen nun Werte zwischen 0 und 1 an, die dem Flussanteil von bzw. nach Spezies i bezüglich Spezies j entsprechen.

In Kapitel 6.3 findet sich als Ergebnis einer Reaktionsflussanalyse ein Schema für den Reaktionsfluss in einer Methanflamme. (Abb. 89, S.222)

### 2.2.5 Thermodynamische Größen

Die spezifische Enthalpie und die spezifische Entropie der Mischung sind durch

$$h = \sum_i w_i h_i \quad \text{und} \quad s = \sum_i w_i s_i \tag{2.51}$$

gegeben. Zustandsänderungen bzgl. der Komponente i werden durch die totalen Differentiale bestimmt:

$$d\,h_i = \left(\frac{\partial h_i}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h_i}{\partial p}\right)_T dp\,, \tag{2.52}$$

$$d\,s_i = \left(\frac{\partial s_i}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s_i}{\partial p}\right)_T dp\,. \tag{2.53}$$

Für ideale Gase gelten die folgenden partiellen Differentiale:

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial p}\right)_T = 0\,, \quad \left(\frac{\partial h_i}{\partial T}\right) = c_{p_i}\,, \quad \left(\frac{\partial s_i}{\partial p}\right)_p = \frac{c_{p_i}}{T}\,, \quad \left(\frac{\partial s_i}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\rho_i T} \tag{2.54}$$

mit $c_{p_i}$ als der spezifischen Wärmekapazität der Komponente i. Man erkennt, dass die spezifische Enthalpie idealer Gase druckunabhängig ist.

Führt man die Definition von Standardbedingungen ein (üblicherweise: $T^0 = 298.15$ K und $p^0 = 10^5\ Pa$) ein, so lassen sich Absolutwerte für die partielle spezifische Enthalpie $h_i$ und Entropie $s_i$ berechnen:

$$h_i(T) = h^0_{i,T^0} + \int_{T^0}^{T} c_{p_i}(T')dT' \tag{2.55}$$

$$s_i(T,p) = s^0_{i,T^0} + \int_{T^0}^{T} \frac{c_{p_i}(T')}{T'} dT' - \int_{p^0}^{p_i} \frac{R}{pM_i} dp\,. \tag{2.56}$$

Für die numerische Simulation könnte man die in den JANAF-Tabellen[41] aufgelisteten thermodynamischen Größen für alle Zustände in riesigen Datentabellen einlesen. Das ist jedoch Speicher und Rechenzeit raubend. Deshalb werden die thermodynamischen Daten über Polynomsätze genähert. Hierbei wird die molare Wärmekapazität $C_{p_i}^0(T)$ als Polynom 4. Grades dargestellt[42]:

$$\frac{C_{p_i}^0(T)}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 . \tag{2.57}$$

Nimmt man noch zwei weitere Koeffizienten für die spezifischen molaren Standardenthalpien und –entropien hinzu, $a_6 \cdot R = H_i^0(298\,K)$ und , $a_7 \cdot R = S_i^0(298\,K)$ so lassen sich wie in den Integralen (2.55) und (2.56) für die partiellen Größen die molaren Enthalpien und Entropien berechnen.

Um einen großen Temperaturbereich beschreiben zu können, verwendet man zwei unterschiedliche Datensätze für niedrige (T < 1000 K) und hohe (T > 1000 K) Temperaturen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass bei dem Wechsel der beiden Datensätze die Stetigkeit bzgl. der Temperaturabhängigkeit der Zustandsgrößen $C_p$, H und S gegeben ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im Wesentlichen der thermodynamische Datensatz der SANDIA-National-Labaratories in Livermore/USA verwendet. Für die Erweiterung des Mechanismus auf rußende Flammen wurden Spezies und Reaktionen auf der Basis des Frenklach / Wang Rußmechanismus[43] hinzugenommen. Dieser Mechanismus ist der am weitesten verbreitete und umfangreichsten validierte Rußmechanismus. Für die ergänzenden, in der Rußbildung besonders relevanten Spezies, wurde deshalb auf die thermodynamischen Daten dieses Mechanismus zurückgegriffen.

[41] Chase et al. (1985)
[42] Maas, U.; Warnatz, J.; Dibble, R.W. (1997)
[43] Frenklach, M.; Wang, H. (1997)

### 2.2.6 Molekulare Transportprozesse und chemischer Quellterm

Die Transportkoeffizienten werden analog zu Hirschfelder und Curtis[44] bestimmt. Danach wird für ein eindimensionales Problem der Diffusionsstrom durch

$$v_{D,i} = -\frac{D_i}{X_i}\frac{\partial X_i}{\partial x} \tag{2.58}$$

angegeben. Hierbei kann der mischungsgewichtete Diffusionskoeffizient $D_i$ aus den binären Diffusionskoeffizienten $D_{i,j}$ wie folgt berechnet werden:

$$D_i = \frac{1-w_i}{\sum_{j=1,\, j\neq i}^{n_s} \frac{X_j}{D_{i,j}}} \tag{2.59}$$

mit $w_i$ als Massenanteil der Komponente i. Bei Spezies mit geringer Molmasse wird zusätzlich der Diffusionsstrom auf Grund von Temperaturgradienten berücksichtigt:

$$v_{T,i} = -\frac{D_i^T}{X_i}\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x} \tag{2.60}$$

wobei $D_i^T$ der Koeffizient der Thermodiffusion ist. Die Nebenbedingungen für den Diffusionsstrom $\sum_{i=1}^{n_s} Y_i v_i = 0$ wird durch die Einführung eines massengewichteten Korrekturterms $v_{C,i}$ erfüllt. Damit lautet die vollständige Formulierung des Diffusionsstroms:

$$v_i = v_{D,i} + v_{T,i} + v_{C,i}\,. \tag{2.61}$$

[44] Hirschfelder, J.O.; Curtis, C.F. (1949)

Die Wärmeleitfähigkeit und die dynamische Viskosität des Gemisches werden aus den Wärmeleitfähigkeiten bzw. den Viskositäten der einzelnen Spezies berechnet

$$\lambda = \frac{1}{2}\left( \sum_{i=1}^{n_s} X_i \lambda_i + \left[ \sum \frac{X_i}{\lambda_i} \right]^{-1} \right) \tag{2.62}$$

$$\mu = \frac{1}{2}\left( \sum_{i=1}^{n_s} X_i \mu_i + \left[ \sum \frac{X_i}{\mu_i} \right]^{-1} \right). \tag{2.63}$$

Der chemische Quellterm wird aus der Stöchiometrie der chemischen Elementarreaktionen berechnet:

Allgemein lässt sich wie bereits in Kapitel 2.1.4 beschrieben ein Reaktionsmechanismus aus R Elementarreaktionen und $n_s$ enthaltenden Spezies darstellen durch das Gleichungssystem

$$\sum_{i=1}^{n_s} \nu_{ir}^{(E)} \chi_i \rightarrow \sum_{i=1}^{n_s} \nu_{ir}^{(P)} \chi_i \quad (r = 1, ..., R) \tag{2.64}$$

mit dem Stoffsymbol $\chi_i$ für die chemische Spezies in der Reaktion r.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i, $\dot{\omega}_i = \left(\frac{dc_i}{dt}\right)_r$, berechnet sich dann als

$$\dot{\omega}_i = \sum_{r=1}^{R} \left( \nu_{ir}^{(P)} - \nu_{ir}^{(E)} \right) k_r \prod_{i=1}^{R} c_i^{\nu_{ir}^{(E)}} , \tag{2.65}$$

wobei die Konzentration $c_i$ gegeben ist durch

$$c_i = \frac{p}{RT} \frac{w_i}{\sum_j \frac{w_j}{M_j}} \tag{2.66}$$

und die Reaktionsgeschwindigkeiten $k_{ir}$ über die Arrheniussche Gleichung

$$k_{ir} = A_{ir} T^{n_{ir}} \exp\left[\frac{E_{a,ir}}{RT}\right] \tag{2.67}$$

bestimmt werden. Der Frequenzfaktor A, der präexponentielle Temperaturexponent und die Aktivierungsenergie $E_a$ der einzelnen Elementarreaktionen werden in Kapitel 2.1.2 genauer beschrieben.

### 2.2.7 Stöchiometrie

Eine der wichtigsten Größen zur Charakterisierung des Verbrennungssystems ist das Brennstoff / Luft-Verhältnis $\Phi$. Es wird Bezug genommen auf die Gesamtreaktion Brennstoff + Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser. Werte von $\Phi > 1$ bedeuten Brennstoffüberschuss, Werte von $\Phi < 1$ Luft- bzw. Sauerstoffüberschuss. $\Phi$ ist hierbei wie folgt definiert:

$$\Phi = \frac{x_B / x_O}{x_B^{st} / x_O^{st}} \tag{2.68}$$

mit $x_B, x_O$ als Stoffmengenanteile von Brennstoff und Sauerstoff der Mischung und $x_B^{st}, x_O^{st}$ als die entsprechenden Stoffmengenanteile einer stöchiometrischen Mischung.

## 2.3 Fourier-Transformierte-IR-Spektroskopie

### 2.3.1 Mathematische Grundlagen

**Fouriersynthese**

Die in diesem Kapitel verwendeten Formeln aus der Fourier-Analysis sind dem Buch von James[45] entnommen.

Es ist üblich in der Mathematik neue Funktionen aus Linearkombination von Funktionen eines bestimmten Typs zu erzeugen. Ein Beispiel ist die Linearkombination oder, in der physikalischen Sprache formuliert, die Überlagerung unendlich vieler Sinus- und Cosinus-Funktionen, deren Periodenlängen Bruchteile einer Grundperiodenlänge ist. Dieser Prozess wird als Fourier-Synthese und die erhaltene Reihe als Fourier-Reihe bezeichnet.

Sei $\nu_0$ die zur Grundperiodenlänge $T_0$ zugehörige Grundfrequenz. Nun lässt sich die auf dieser Frequenz aufbauende Fouriersynthese wie folgt in der Reihendarstellung beschreiben:

$$F(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \cos 2\pi\nu_0 nt + B_n \sin 2\pi\nu_0 nt \qquad (2.69)$$

Die Variable t als Argument steht in den meisten physikalischen Anwendungen für die Zeit, $A_n$ und $B_n$ sind Amplituden der die Fourier-Reihe konstituierenden Sinus- und Cosinus-Schwingungen. Die physikalisch geprägten Begriffe Zeit und Schwingungen wecken bekannte Vorstellungen und erleichtern die Veranschaulichung der Fourier-Analysis. So ist das klassische Beispiel für eine Fouriersynthese die Erzeugung der Klangfarbe eines Instrumentes. Die Frequenz der Grundschwingung des Tons wird als Tonhöhe, z.B. 440 Hz für den Kammerton a, und das charakteristische Profil der Obertöne als Klangfarbe wahrgenommen. Auf zwei Weisen lässt sich nun der Klang des Instruments physikalisch darstellen:

[45] James, A student guide to Fourier transforms (1995)

Die Schwingung wird über den Druck als Funktion der Zeit beschrieben, die Abweichungen der Schwingung von der reinen Sinusform geben dem Ton seine spezielle Farbe. Abbildung 3 zeigt dies für den Kammerton a, der mit 2 Obertönen „gefärbt“ wurde.

In der anderen Darstellung werden die Amplituden der Oberton-Schwingungen als Funktion der Frequenz beschrieben, die Amplitudenpeaks treten jeweils bei Vielfachen der Grundtonfrequenz auf. In Abbildung 4 sind der Peak des Grundtons bei $\nu_0$ und die der beiden Obertöne bei $\nu = 2\ \nu_0$ und $5\ \nu_0$ zu erkennen.

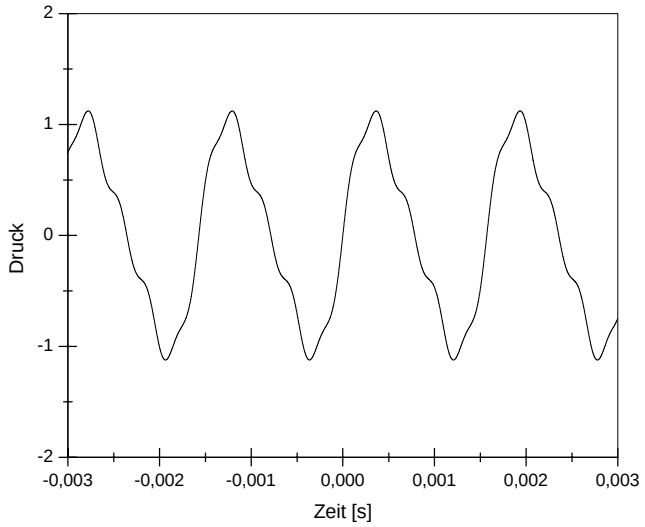



**Abbildung 3,** Die Schwingungsdarstellung des Kammertons a, $\nu_0$= 440 Hz, mit zwei Obertönen bei $2\nu_0$) und $5\nu_0$ als Schwingung

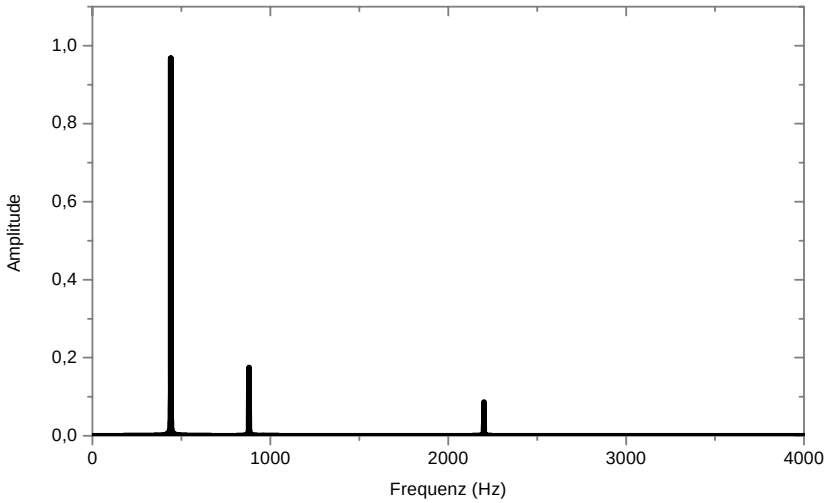



**Abbildung 4,** Frequenzspektrum des Kammertons a, $\nu_0$= 440 Hz, mit zwei Obertönen

Die Fouriertransformation leistet nun die Überführung dieser beiden Darstellungen ineinander. Das Frequenzspektrum F(ν) des Tons ist die Fouriertransformierte seiner Darstellung als Schwingung F(t) und umgekehrt. Der mathematische Hintergrund soll im Folgenden erläutert werden, dazu wird zuerst der Weg von der Schwingung zum Frequenzspektrum über die Fourieranalyse gezeigt.

**Fourieranalyse**

Der zur Fouriersynthese inverse Prozess ist die Fourieranalyse einer Schwingung. Die Orthogonalität der Sinus- und Cosinus-Funktion ist der Schlüssel dazu: Für die Grundfrequenz $\nu_0$ und ihre Schwingungsdauer $T_0 = 2\pi / \nu_0$ gilt:

$$\int_{t=0}^{T_0} \cos(2\pi\nu_0 nt)\ \cos(2\pi\nu_0 mt)\,dt = 0 \text{ für } m, n \in Z, m \neq n \tag{2.70}$$

$$\int_{t=0}^{T_0} \cos(2\pi\nu_0 nt)\ \sin(2\pi\nu_0 mt)dt = 0 \text{ für alle } m, n \in Z \tag{2.71}$$

$$\int_{t=0}^{T_0} \sin(2\pi\nu_0 nt)\ \sin(2\pi\nu_0 mt)dt = 0 \text{ für } m, n \in Z, m \neq n \tag{2.72}$$

Nur die Integrale (2.70), (2.72) besitzen den Wert $1 / 2\nu_0$ für m = n. Integriert man von 0 bis $T_0$ die Fourierreihe F(t) (2.69) multipliziert mit $2\nu_0\sin(2\pi\nu_0 nt)$, so erhält man nach (2.70) $A_n$ und entsprechend $B_n$ bei Multiplikation mit $2\nu_0\cos(2\pi\nu)$ nach (2.72), da die Integrale aller anderen Summanden verschwinden. Die Koeffizienten der Fourierreihe lassen sich also aus den entsprechenden Integralen gewinnen.

**Die Fouriertransformation**

Zur Beschreibung beliebiger Geräusche ist ein kontinuierliches Band von Frequenzen erforderlich, bei der Fouriersynthese geht $\nu_0$ gegen 0 und die Summation in (2.69) in eine Integration über:

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\nu)\cos(2\pi\nu\, t)d\nu + B(\nu)\sin(2\pi\nu\, t)d\nu \tag{2.73}$$

Durch Linearkombination von Sinus- und Cosinusfunktion gleicher Frequenz ν lässt sich eine Cosinusfunktion mit beliebiger Amplitude und Phasenverschiebung $\phi(\nu)$ darstellen, der Integralausdruck lautet dann:

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\nu)\cos(2\pi\nu\, t + \phi(\nu))d\nu \tag{2.74}$$

Es ist nur ein Spezialfall bei der Überlagerung von Schwingungen, dass sie sich alle in derselben Phase befinden. Eine kompakte Darstellung der Linearkombination von Sinus- und Cosinusfunktion ergibt sich aus der Eulerschen-Formel und F(t) hat dann die Form:

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\nu)\exp(2\pi\nu\, it)d\nu \tag{2.75}$$

Diese Darstellung wird meistens bevorzugt, weil die Exponentialfunktion mathematisch einfacher als die trigonometrischen Funktionen zu handhaben ist. Die Amplitude $\Phi(\nu)$ kann nun komplex sein, beinhaltet aber die reellen Werte von Phasenverschiebung und Amplitude der Schwingung für die Frequenz ν, die sich über die Eulersche Formel und einfache Rechnungen in der komplexen Ebene gewinnen lassen.

Die Darstellungen (2.73) – (2.75) beschreiben nun aber gerade die Transformation des Frequenzspektrums in die Schwingungsdarstellung, also die Fouriertransformation von $\Phi(\nu)$ in (2.75). Die Fouriersynthese (2.69) ist somit via Grenzprozess $\nu_0 \rightarrow 0$ in die Transformation übergegangen. Der umgekehrte Weg wurde bei der Fourieranalyse beschritten. Ist hier die Ausgangsfunktion F(t) aus einem kontinuierlichen Frequenzband erzeugt, also $\nu_0 \rightarrow 0$, so gehen in den Ausdrücken (2.70) – (2.72) $T_0 \rightarrow \infty$ und $n\nu_0$, $m\nu_0 \rightarrow \nu$ und man erhält:

$$A_n(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t)\cos(2\pi\nu\, t)dt \tag{2.76}$$

für den Fall einer symmetrischen (bzgl. der Amplitudenachse), gleichphasigen Schwingung. (Nur eine von Sinusanteilen freie Schwingung ist symmetrisch). Der allgemeine Fall lässt sich wieder über die Eulersche Formel und komplexe Umformungen auf die folgende Form bringen:

$$\Phi_n(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t)\exp(-2\pi i \nu t)dt \tag{2.77}$$

Das Ergebnis ist, dass die Fourieranalyse dieselbe Form wie die Synthese besitzt und sich die beiden Darstellungen F(t) und Φ(ν) durch dieselbe Transformation, die Fouriertransformation, ineinander überführen lassen. Es treten somit bei Prozessen, auf die die Fouriertransformation anwendbar ist, immer so genannte Fourierpaare auf, wie hier F(t) und Φ(ν).

### 2.3.2 Die Anwendung der Fouriertransformation in der Infrarotspektroskopie

Die physikalisch-mathematische Grundlage der FT-IR-Spektroskopie ist ein Interferenz-Phänomen. Wenn man einen Lichtstrahl aufteilt, die Teilstrahlen unterschiedliche Laufwege zurücklegen lässt und sie dann wiedervereinigt, so interferieren die Teilstrahlen miteinander. Betrachtet man nun die Intensität des wiedervereinigten Strahls in Abhängigkeit des Laufwegunterschieds x der Teilstrahlen, so erhält man eine Funktion I(x), die gerade die Fouriertransformierte des Wellenlängenspektrums des Strahls I(λ) ist. Und I(λ) kann z.B. das Infrarotspektrum einer Probe sein.

Der Vorteil der FT-IR-Spektroskopie gegenüber einem dispersiven Infrarotspektrometer (klassisches Verfahren) ergibt sich aus der Möglichkeit, die ganze Intensität des Lichtstrahls während der Messung zu nutzen und die Laufwegunterschiede sehr schnell zu erzeugen. Das optische Herausfiltern der Wellenlängen über Gitter im klassischen Verfahren reduziert die gemessene Intensität auf einen Bruchteil der Gesamtintensität und lässt sich nur langsam realisieren. Man erreicht mit der FT-IR-Technik eine deutlich höhere Messgeschwindigkeit bei größerem Signal-Rausch-Abstand.

Das Teilen und Wiedervereinigen des Strahls wird im Herzstück eines FT-IR-Spektrometers, dem Michelson Interferometer, realisiert (Abb. 5). Ein Strahlteiler schickt

im Idealfall jeweils 50% des einfallenden Lichts auf zwei rechtwinklig zueinander stehende optische Wege. Die Strahlen werden an Spiegeln reflektiert, am Strahlteiler wieder zusammengeworfen und der vereinigte Strahl verlässt das Interferometer in Richtung Probenraum. Einer der Spiegel ist beweglich und ermöglicht Laufwegunterschiede im Bereich von 0 bis $x_{max}$.

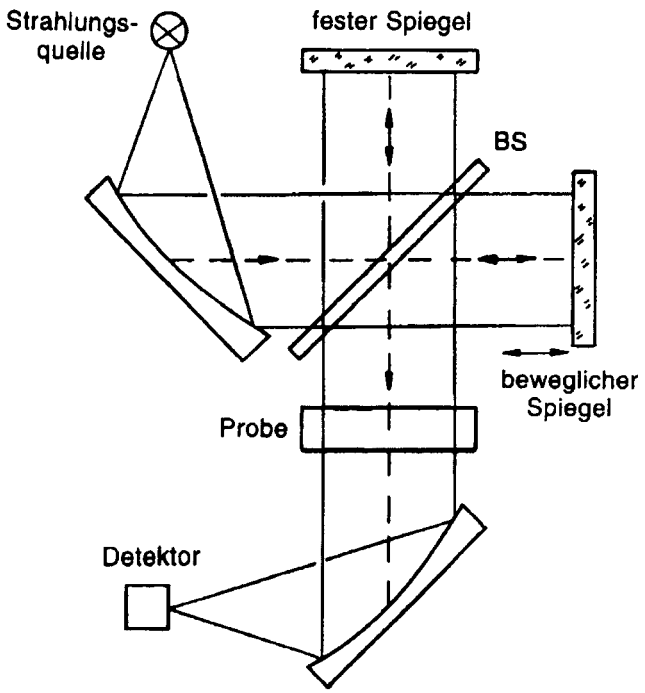



**Abbildung 5,** Schematischer Aufbau eines Michelsen-Interferometers (aus Günzler, 1996, S. 74)

Sei $A \cdot \exp(2\pi i \tilde{\nu} d)$ die komplexe Darstellung der Amplitude, die die Phase d beinhaltet, eines einfallenden, monochromatischen Lichtstrahls der Wellenlänge $\lambda$, bzw. Wellenzahl $\tilde{\nu}$, $d_1$ und $d_2$ die Laufwege der Teilstrahlen zwischen Strahlteiler und Spiegel. Bei der Interferenz addieren sich die Amplituden der beiden Strahlen zu $(A/2)[\exp(2\pi i \tilde{\nu} d_1) + \exp(2\pi i \tilde{\nu} d_2)]$.

Die Intensität des Austrittsstrahls ist dann:

$$I_T = (A^2/4)[\exp(2\pi i \lambda \tilde{\nu} d_1) + \exp(2\pi i \tilde{\nu} d_2)][\exp(-2\pi i \tilde{\nu} d_1) + \exp(-2\pi i \tilde{\nu} d_2)] \quad (2.78)$$

Schreibt man nun $\Delta$ für den Laufwegunterschied $2(d_1 - d_2)$ und formt den rechten Term weiter um, erhält man:

$$I_T = \frac{I}{2}[1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta)] \tag{2.79}$$

wobei $I = AA^*$ die Eingangsintensität darstellt. Die Funktion $I_T$ beschreibt nun das Interferrogramm, das ein monochromatischer Lichtstrahl liefert.

Fällt nun Licht mit verschiedenen Wellenlängen oder ein Ausschnitt eines kontinuierlichen Spektrums ein, so erfolgt durch das Michelson Interferometer gerade eine „Aufschlüsselung“ dieser Strahlen in Cosinusfunktionen bestimmter Frequenz, deren Amplituden der Intensität des Lichts bei der zugehörigen Wellenlänge entsprechen. Die resultierende Fourier-Reihe ist eine Funktion von der Auslenkung des Spiegels. Wendet man die oben dargestellte Fouriertransformation auf die Reihe an, so erhält man eine Fourieranalyse der Form

$$S(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I_T(\Delta)\cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta)d\Delta \tag{2.80}$$

die äquivalent zu Gleichung (2.76) im reellen Fall ist. Die Formel (2.80) erlaubt somit eine Berechnung der Intensität bezüglich jeder Wellenzahl des eingestrahlten Lichts.

Da nur zu den Amplitudenachsen symmetrische Funktionen vorliegen, wäre ein symmetrisches Wellenzahlspektrum zu erwarten. In der Praxis treten jedoch aufgrund optischer und elektronischer Effekte Phasenverschiebungen auf, so dass das erhaltene Interferogramm unsymmetrisch und somit eine komplexe Fouriertransformation notwendig ist.

# 3 Beschreibung der Experimente und Auswertungsmethoden

Die Reaktionen von Kohlenwasserstoffradikalen sind oft extrem schnell und können mehrere Produktkanäle besitzen. Das erfordert den Einsatz verschiedener experimenteller Techniken, oft beschränkt durch Mangel an geeigneten Radikalvorläufern, um sowohl Geschwindigkeit als auch Kanalanteile zu bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Apparaturen zur Durchführung kinetischer Untersuchungen in der Gasphase verwendet. Der Probennachweis erfolgte in einem Fall infrarotspektroskopisch unter Verwendung eines FT-IR-Spektrometers (FT-IR), im anderen über laser-induzierte Fluoreszenz (LIF). In der Arbeit von Tröger[46] wurde der Aufbau der FT-IR-Apparatur mit der Multireflexionszelle ausführlich beschrieben und mögliche Wege zu zeitaufgelösten Messungen im Step-Scan-Modus vorgeschlagen. Die Modifikationen an der Apparatur und zwei Verfahren, die zeitaufgelöste Experimente in Absorption ermöglichen, werden diesem Kapitel vorgestellt. Schon bei Kersten[47] und Tröger wurde die FT-IR-Apparatur zur quantitativen Endproduktanalyse eingesetzt. In dieser Arbeit kam eine Auswertungsmethode zur Anwendung, mit der über eine schrittweise Analyse der IR-Produktspektren die Reaktionsprodukte eindeutig nachgewiesen und ihre Kanalanteile bestimmt werden können. Darüber hinaus erlaubt sie Massenbilanzen, die u.a. der Abschätzung des Fehlers dienen, der aus der Eichung stabiler Endprodukte anstelle direkter in situ-Messungen herrührt.

Die Apparatur mit LIF-Produktnachweis wurde schon in der Arbeit von Kersten beschrieben und diente der Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten. Sie ergänzt die Produktanalysen mit der FT-IR-Apparatur und stellt eine Alternative zu kinetischen Untersuchungen im Strömungsreaktor mit massenspektrometrischen Nachweis dar[48,49,50].

[46] Tröger, U. Dissertation (1997)
[47] Kersten, Ch. Dissertation (2000)
[48] Hoyermann, K.; Habilitation (1979)
[49] Hold, M.; Dissertation (2001)
[50] Wehmeyer, J.; Dissertation, (2002)

## 3.1 FT-IR-Spektrometer mit Multireflexionszelle

### 3.1.1 Aufbauschema

Das Fouriertransform-Infrarotspektrometer vom Typ Bruker IFS 66 wurde für die Aufnahme von IR-Spektren reiner Substanzen und Produktspektren nach Photolyse von Reaktionsmischungen zum Zwecke der quantitativen Produktanalyse eingesetzt. Außerdem konnten im Step-Scan-Modus zeitaufgelöste (5 µs) Messungen in Absorption durchgeführt werden.

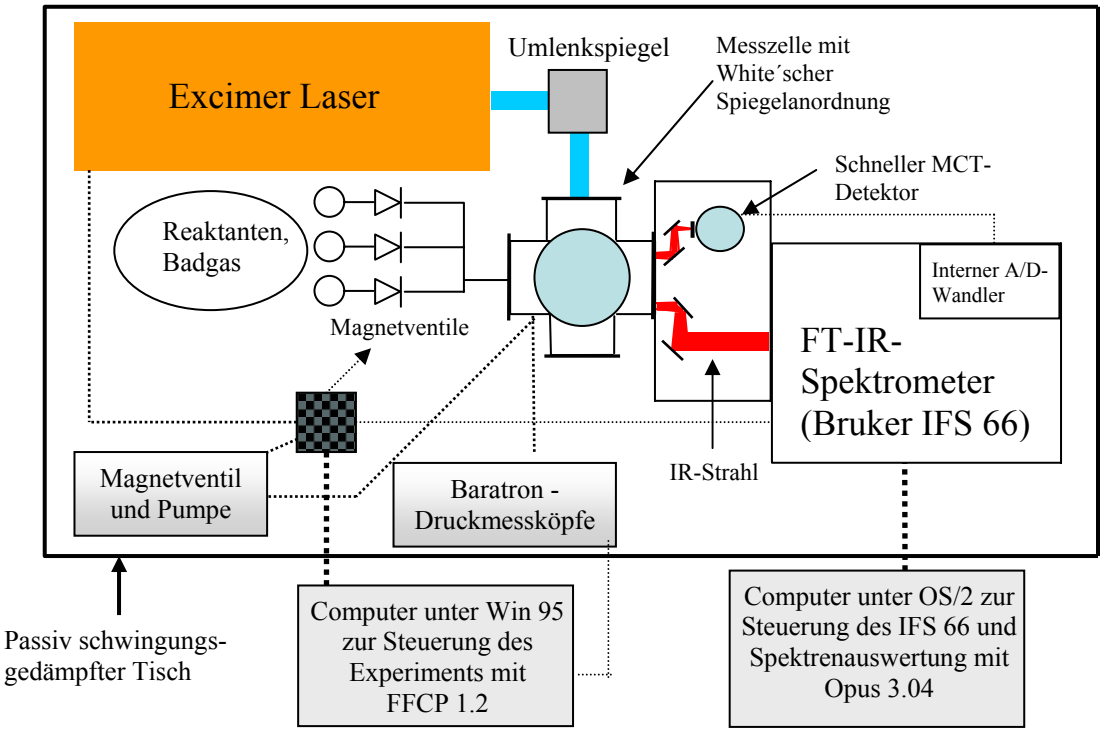



**Abbildung 6**, Aufbauskizze Apparatur FT-IR

Der prinzipielle Aufbau der Apparatur wurde schon bei Tröger[51] ausführlich beschrieben, deshalb werden die wesentlichen Komponenten hier nur kurz dargestellt, wie es für das Verständnis dieser Arbeit notwendig ist.

[51] Tröger, U. (1997)

Die Modifikationen, die zeitaufgelöste Step-Scan-Experimente ermöglichten, werden kurz beschrieben und in Kapitel 3.2.3 diskutiert.

Eine Veränderung war die Verlagerung des gesamten Aufbaus auf einen passiv schwingungsgedämpften Tisch (Eigenkonstruktion). Wegen der Schwingungsempfindlichkeit des Step-Scan-Experiments aufgrund des ruhenden Spiegels im Michelson-Interferometer während der Messung (Kap. 2.3) und der relativ geringen Anzahl an möglichen Experiment-Wiederholungen im Step-Scan-Modus (Kap. 3.3) war diese Maßnahme erforderlich.

### 3.1.2 Multireflexionskugelzelle

Die Multireflexionskugelzelle ist vielseitig verwendbar, sie diente als Probenraum für IR- und UV-spektroskopische Messungen sowie als Nachweis- und Photolysezelle. Sie bestand aus VA-Stahl (VAB Elmshorn VA 1.4311) und besaß sechs CF100-Flanschöffnungen bei einem Zellvolumen von 4,98 $dm^3$. Der untere Flansch war über ein Eckventil und eine Kühlfalle mit einer Vakuumpumpe (Brand RD 15) verbunden. Oberhalb des Eckventils befanden sich 3 Druckmessköpfe (MKS, BARATRON, 0-10, 0-100 und 0-1000 mbar), um den Gesamtdruck in der Zelle über weite Druckbereiche genau zu ermitteln. Von den vier horizontal liegenden Flanschen dienten jeweils zwei gegenüberliegende zur Justage der Spiegeloptik (Multireflexionsanordnung nach White) und als Ein- und Austrittsfenster für den Strahl des Excimer-Lasers. Der vordere und obere Flansch war mit jeweils zwei Gaseinlasshähnen versehen, wobei der obere Aufsatz im Vergleich zu früheren Arbeiten um einen Hahn erweitert wurde, um gleichzeitig z.B. Radikalvorläufer, Badgas und $SO_2$ sowie $CFCl_3$ als O- bzw. Cl-Atomquelle einzulassen. Zur computergesteuerten Befüllung der Zelle waren vor den Gaseinlässen Magnetventile angebaut. Die Zelle war an eine optische Bank angekoppelt. Über einen Parabolspiegel (f=153,7 mm) und einen Planspiegel wurde der IR-Strahl durch ein KBr-Fenster in die Zelle fokussiert. In der Zelle befanden sich drei goldbeschichtete Spiegel, die im Abstand ihrer Brennweite (f = 200 mm) eingebaut waren. Mittels dieser White´schen Anordnung konnte ein Lichtweg von bis zu 8 m über 40 Reflexionen erreicht werden. Das Nachweisvolumen zwischen den Spiegeln betrug 400 $cm^3$. Der die Photolysezelle

verlassende IR-Strahl wurde über einen Planspiegel und mit einen Ellipsoidspiegel (f = 250/40 mm) auf das Detektorfenster fokussiert.

### 3.1.3 Laser-Photolyse

Zur Photolyse der Vorläufer der Reaktionspartner und zur Ermittlung ihrer über das Profil des Laserstrahls gemittelten Absorptionskoeffizienten wurde ein Excimer-Laser (Lambda Physik, Compex 102) verwendet. Der Multigas-Excimer-Laser wurde mit einer Argon/Fluor-Füllung bei einer Wellenlänge von 193 nm betrieben. Die Energie eines Laser-Pulses lag bei 120-200 mJ; bei Eintritt in die Photolysezelle war sie jedoch auf 50-90 mJ aufgrund von Verlusten an Umlenkspiegel und durch Photolyse der Luft gesunken. Eine Ummantelung und Spülung ($N_2$ als Inertgas) des Lichtweges konnte die Energieausbeute in der Zelle zwar um ca. 10 % Prozent steigern; aufgrund des sehr negativen Einflusses auf das Schwingungsverhalten der Zelle (mechanische Ankoppelung des Lasers an die Zelle) und der geringen Energieverluste wurde im experimentellen Betrieb darauf verzichtet. Die Repetitionsrate des Lasers konnte mittels des von M. Hold[52] programmierten und im Rahmen dieser Arbeit zusammen mit ihm konzipierten Programms FCCP 1.2 zwischen 0,1 und 20 Hz eingestellt werden. Das im Nachweisvolumen liegende Reaktionsvolumen von ca. 12,3 $cm^3$ ergibt sich aus dem Lichtweg des Laserstrahls zwischen den IR-Spiegeln und seiner Fläche (1,24 $cm^2$) in der Zelle.

### 3.1.4 Probennachweis und Signalaufnahme

Für die Messungen wurde ein FT-IR-Spektrometer (BRUKER; Typ: IFS 66) eingesetzt. Die Fouriertransformation wurde dabei nach der Registrierung und Mittelung der Interferogramme einer Probenmessung auf einem Personalcomputer (Pentium 3 unter OS/2) durch die mitgelieferte Software (BRUKER, OPUS 3.04) durchgeführt. Mit dem Gerät war eine Auslösung von bis zu 0,12 $cm^{-1}$ möglich. Die Aufnahme eines sehr rauscharmen und mit 1 $cm^{-1}$ aufgelösten Spektrums einer stabilen Probe dauerte dank der FT-Technik weniger als eine Minute.

Für den Einsatz des FT-IR-Spektrometer für zeitaufgelöste Experimente standen zwei Aufnahme-Modi zur Verfügung:

Im so genannten Rapid-Scan-Modus mit fortfahrend laufendem Spiegel im Michelson-Interferometer können maximal 40 Interferogramme pro Sekunde aufgezeichnet werden, bei einer allerdings sehr geringen spektralen Auflösung von 32 $cm^{-1}$. Die so erreichte Zeitauflösung von 20 ms erlaubt keine Messungen in der Zeitdomäne der Gasphasen-Radikalkinetik.

Um Größenordnungen höhere Zeitauflösungen können hingegen im Step-Scan-Modus erreicht werden. Da der Interferometerspiegel während der Messungen fixiert ist, begrenzt nur noch der IR-Detektor die zeitliche Auflösung.

In allen Experimenten wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-IR-Detektor (Hg/Cd/Te) verwendet, der bei einer maximalen zeitlichen Auflösung von 5 µs im Wellenzahlbereich zwischen 5000 und 600 $cm^{-1}$ betrieben werden konnte.

Der im Spektrometer von einem Glühstift erzeugte IR-Strahl wurde wie in 3.1.2 erläutert durch den Probenraum gelenkt und auf den MCT-Detektor fokussiert. Das Ausgangssignal des Detektors wurde zuerst vorverstärkt und dann von dem internen AD-Wandler des FT-IR-Spektrometers aufgenommen und zusammen mit den anderen Geräteparametern von der mitgelieferten Software (BRUKER, OPUS 3.04) zu einem IR-Spektrum verarbeitet.

### 3.1.5 Computersteuerung und –auswertung der Messungen

Das FT-IR-Spektrometer konnte durch das mitgelieferte Programm OPUS 3.04 gesteuert werden. Die Software umfasste auch eine Reihe an Bearbeitungsmöglichkeiten für die aufgezeichneten IR-Spektren (z.B. Umwandlung von Einkanal in Transmissions- oder Absorptionsspektren, Spektrenoperationen wie Subtraktion, Multiplikation, Export der Spektren in ASCII Dateien, etc.). Sie kamen im Auswertungsverfahren zur qualitativen Produktanalyse, welches im Kapitel 3.3. ausführlich beschrieben wird, zur Anwendung.

Auf einem zweiten Personalcomputer wurde das oben erwähnte Programm FCCP 1.2 zur Steuerung der Experimente eingesetzt. Es ermöglichte bei Step-Scan-Experimenten das

[52] Hold, M.; Anhang Dissertation (2001)

Triggern von Excimer-Laser und FT-IR-Spektrometer und die automatische Zellenbefüllung. Einige Funktionen wie z.B. die Laser-Triggerung erwiesen sich auch als sehr nützlich bei der Durchführung anderer, nicht zeitaufgelöster Experimente. Weitere Details hierzu finden sich im Kapitel 3.3 .

## 3.2 Quasistatische Photolysezelle mit LIF-Nachweis

### 3.2.1 Aufbauschema

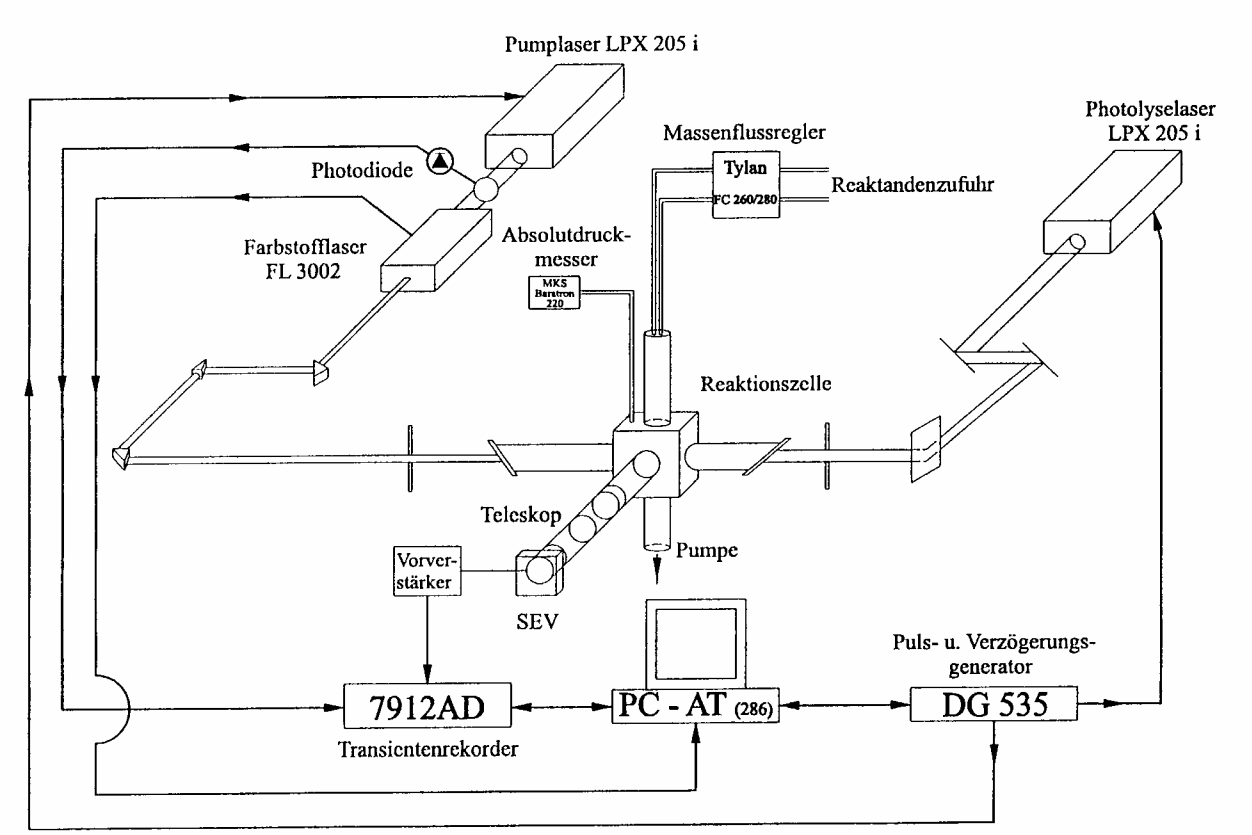



**Abbildung 7, Aufbauskizze Apparatur LIF**

Die quasistatische Photolysezelle wurde zur Aufnahme von OH-Konzentrationsprofilen in den Schwingungszuständen v = 0,1 verwendet. Über die Auswertung der Profile konnten Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen von Alkylradikalen mit O-Atomen bestimmt und durch Eichung der gemessenen OH-Maximalintensitäten mittels

bekannter Einsteinkoeffizienten die relative Besetzung der Schwingungszustände ermittelt werden.

Die Apparatur bestand aus einer Reaktionszelle, dem Lasersystem und der Detektionsanordnung wie in Abbildung 7 skizziert. In die Zelle wurden aus entgegen gesetzten Richtungen der Photolyselaser- und Nachweislaserstrahl kollinear eingekoppelt. Die in den untersuchten Reaktionen entstehenden OH-Radikale wurden mit laserinduzierter Fluoreszenz nachgewiesen (LIF).

Senkrecht zu den Laserstrahlen war ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) angebracht, der mit einer vorgesetzten Sammeloptik das Fluoreszenzlicht detektierte. Die erhaltenen Fluoreszenzsignale wurden zwischengespeichert und computergesteuert weiterverarbeitet. Die für die kinetischen Messungen nötige Zeitauflösung wurde durch Verzögerung des Nachweislasers relativ zum Photolyselaser erreicht.

### 3.2.2 Fluoreszenzzelle

Die Fluoreszenzzelle bestand aus einem zylindrischen Stahlblock mit 70 mm Durchmesser und 250 mm Länge. Seitlich gegenüberliegend sind zur Vermeidung von Streulicht vakuumdicht zwei schwarz eloxierte 380 mm lange Röhren angebracht, an deren Enden sich die Halterungen für die Eintrittsfenster (Durchmesser 50 mm, Dicke 2 mm, Heraeus Suprasil 2) befinden, die, um diffusen Streulichteinfall zu minimieren, im Brewsterwinkel (etwa 56° ) zur Laserstrahlrichtung geneigt sind.

Durch ein senkrecht zu den Laserstrahlen angebrachtes Fernster wurden die Fluoreszenzsignale mit Hilfe eines SEV beobachtet. Zur Erhöhung der Lichtausbeute befindet sich vor dem SEV ein aus vier Linsen bestehendes justierbares Teleskopsystem. Zwischen Teleskop und SEV wurde ein Filter (Schott WG 335) eingesetzt, um mögliches Streulicht des Photolyse- (193 nm) oder Nachweislasers abzutrennen. Der Gesamtdruck in der Zelle wurde mit zwei Druckmessköpfen (MKS, Baratron 220) für den Bereich 0-10 mbar und 1 – 100 mbar gemessen. Die Druckeinstellung in der Messzelle erfolgte mit Hilfe von Federbalgeckventilen (Leybold) über die Regulierung der Saugleistung des Pumpsystems, das aus einer einstufigen 250 $m^3/h$ Drehschieberpumpe (Leybold Heraeus,

Trivac) mit vorgeschaltete Wälzkolbenpumpe (Leybold Heraeus Ruvac) bestand. Die Messungen erfolgten bei Drücken um 5 mbar.

### 3.2.3 Die Lasersysteme

Zur Photolyse der Radikal- und Sauerstoffatomvorläufer wurde ein Excimer-Laser (Lambda Physik, LPX 205) verwandt. Die Photolysewellenlänge betrug 193 nm. Die Laser hatten eine Pulsenergie von 100 bis 150 mJ mit einer Pulsbreite von 15 ns und einem 24 x 7 mm großen Strahlprofil. Der Strahl wurde mit einem feinjustierbaren Linsensystem und mit Lochblenden verkleinert, homogenisiert und in die Fluoreszenzzelle gelenkt. Um die Bildung von Ozon zu vermeiden, wurde der Strahlengang mit einem Röhrensystem abgeschirmt und mit Stickstoff gespült.

Das Nachweissystem bestand aus einem mit einem Excimer-Laser (XeCl, 308 nm) gepumptem Farbstofflaser (LPX 205 und FL 3002, Fa. Lambda Physik). Der Excimer-Laser lieferte eine Pulsenergie von 160 bis 230 mJ. Der Farbstofflaser wurde mit einer Methanollösung von Rhodamin B (0.91 g/l) betrieben. Die Fundamentale wurde mit einem Kristall (Lambda Physik FL 30) frequenzverdoppelt. Zur Trennung des frequenzverdoppelten Strahls von dem Licht der Fundamentalen wurde ein UG-5-Filter hinter den Kristall in den Strahlengang eingeschoben. Die Pulsenergie des Nachweislaserstrahls betrug nach der Frequenzverdoppelung 280-400 µJ.

### 3.2.4 Messsteuerung und Signalauswertung

Die Messungen wurden computergesteuert ausgeführt. Mit Hilfe einer GPIB-Interface-Karte (Tektronix, GURU) wurden der Farbstofflaser, ein Puls- und Verzögerungsgenerator (Stanford Instruments, DG 535) und ein Transientenrekorder (Tektronix, 712 AD) angesprochen. Der Pulsgenerator löste durch separate Steuerpulse die Hochspannungsentladungen in den Excimer-Lasern aus. Durch zeitliche Verschiebung der Steuersignale konnte ein Zeitunterschied zwischen den beiden Laserstrahlen eingestellt werden. Die durch das Nachweissystem erzeugte LIF wurde senkrecht zu den Laserstrahlen spektral integral mit einem SEV (Hamamatsu, R 955)

beobachtet. Zwischen Zelle und SEV befand sich ein Linsensystem, das den Beobachtungswinkel in der Zelle vergrößerte. Das SEV-Signal wurde mit einem Vorverstärker (LeCroy) verstärkt und im Transientenrekorder weiterverarbeitet.

Die Synchronisation zwischen Signalsteuerung (Nachweislaser) und Signalspeicherung (Transientenrekorder) erfolgte mittels einer Photodiode, die am Rande des Excimerlaserstrahls des Nachweissystems angebracht war. Die zeitliche Abstimmung des erhaltenen Steuerpulses an die Messeinstellung erfolgte dabei durch geeignete Wahl der Länge der Verbindungskabel.

Im Transientenrekorder wurden bis zu 64 Signale gemittelt, vom Messcomputer ausgelesen und das gemittelte Signal bei der Aufnahme von Konzentrations-Zeit-Profilen zeitlich integriert.

Durch zeitliche Verzögerung von Photolyse- zu Analysepuls wurden aus den integrierten Fluoreszenzsignalen Konzentrations-Zeitprofile gewonnnen. Zur Aufnahme von Spektren wurde die Verzögerungszeit zwischen den Laserpulsen fest eingestellt und der Farbstofflaser über den gewünschten Wellenlängenbereich durchgestimmt.

### 3.2.5 Dosierung der verwendeten Gase und Flüssigkeiten

Die Gase wurden mit Massenflussreglern (Flow Controler FC 280 mit RO 701 FC Steuergerät, Fa. Tylan) dosiert. Als Badgas kam Helium mit einem Anteil von mehr als 90 % des Gesamtflusses zum Einsatz und wurde über zwei Massenflussregler zum einen mit dem Hauptgasstrom senkrecht zur Achse von Laser und Photomultiplier und zum anderen über die in 3.2.2 beschrieben seitlichen Röhren eingelassen, die auf diese Weise gespült wurden.

Das aggressive Gas Schwefeldioxid wurde unverdünnt über ein selbst kalibriertes Feindosierventil (Fa. Hoke) dem Hauptstrom zugeführt. Die als Radikalvorläufer verwendeten flüssigen Ketone wurden mittels Gassättiger (Abb. 8) und ebenfalls selbst kalibriertem Feindosierventil zugegeben. Der Gassättiger wurde bei einem Absolutdruck von 2 bar mit Helium als Trägergas betrieben.

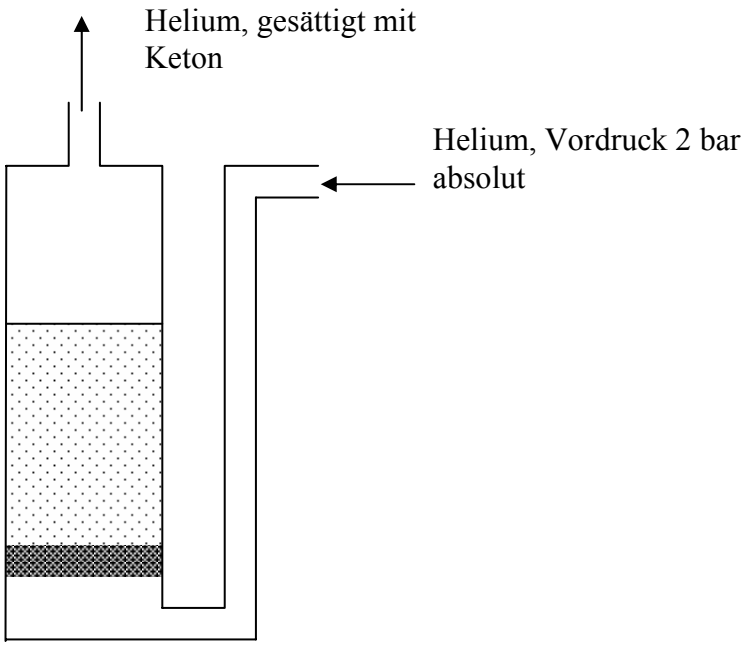



**Abbildung 8**, Schematische Darstellung eines Gassättigers

## 3.3 Reinheit der verwendeten Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt:

| Substanz | Reinheit | Hersteller/Verkäufer |
|---|---|---|
| Helium (He) | ≥ 99,996 % | Messer Griesheim |
| Argon (Ar) | ≥ 99,998 % | Messer Griesheim |
| Sauerstoff ($O_2$) | ≥ 99,995 % | Messer Griesheim |
| Methan ($CH_4$) | ≥ 99,995 % | Messer Griesheim |
| Ethan($C_2H_6$) | ≥ 99,5 % | Messer Griesheim |
| Propan($C_3H_8$) | ≥ 99 % | Aldrich |
| Butan ($C_4H_{10}$) | ≥ 99,1 % | Fluka |
| Isobutan ($(CH_3)_2CHCH_3$) | ≥ 99,6 | Fluka |
| Neopentan ($(CH_3)_4C$) | ≥ 99 % | Linde |
| Hexan ($C_6H_{14}$) | ≥ 99 % | Merck |
| Ethen ($C_2H_4$) | ≥ 99,7 % | Merck |
| Propen ($C_3H_6$) | ≥ 99,95 % | Linde |
| Isobuten $(CH_3)_2C{:}CH_2$ | ≥ 99 % | Fluka |
| Iodmethan ($CH_3I$) | ≥ 99 % | Fluka |
| Iodethan ($C_2H_5I$) | ≥ 99,5 % | Fluka |
| 1-Iod-propan ($CH_2ICH_2CH_3$) | ≥ 98 % | Fluka |
| 2-Iod-propan ($CH_3CHICH_3$) | ≥ 97 % | Fluka |
| 2-Iod-butan | ≥ 98 % | Fluka |
| Kohlenmonoxid (CO) | ≥ 98 % | Messer Griesheim |
| Aceton ($(CH_3)_2CO$) | ≥ 99 % | Fluka |
| Ethyl-methylketon ($CH_3COC_2H_5$) | ≥ 99,5 % | Fluka |
| Diethylketon ($(C_2H_5)_2CO$) | ≥ 99,5 % | Fluka |

| **Substanz** | **Reinheit** | **Hersteller/Verkäufer** |
|---|---|---|
| Dipropylketon ($(1\text{-}C_3H_7)_2CO$) | ~ 98 % | Fluka |
| Diispropylketon ($(2\text{-}C_3H_7)_2CO$) | ~ 98 % | Fluka |
| Propyl-methylketon ($C_3H_7COCH_3$) | ≥ 99 % | Fluka |
| Acetaldehyd ($CH_3CHO$) | ≥ 99,5 % | Fluka |
| Propionaldehyd ($C_2H_5CHO$) | ~ 98 % | Fluka |
| Butyraldehyd ($C_3H_7CHO$) | ≥ 99 % | Fluka |
| Isobutyraldehyd ($(CH3)_2CHCHO$) | ≥ 99 % | Fluka |
| Pivaldehyd ($(CH_3)_3CCHO$) | ≥ 97 % | Fluka |
| Trichlorfluormethan ($CFCl_3$) | ≥ 99,5 % | Fluka |
| Schwefeldioxid ($SO_2$) | ≥ 99,98 % | Messer Griesheim |

## 3.4 Durchführung und Auswertung der Messungen

### 3.4.1 Quantitative Produktanalyse

Alle quantitativen Produktanalysen wurden in dieser Arbeit mit der in Kapitel 3.1. beschriebenen FT-IR-Apparatur ausgeführt. Im Folgenden werden die Durchführung der Experimente und die quantitative Auswertung der Spektren beschrieben.

#### 3.4.1.1 Durchführung der Messungen

Die Komponenten der Reaktionsmischung, Radikal-, Atomvorläufer und das Badgas wurden zu Beginn der Messung über Einlasshähne in die Messzelle geleitet. Der Anstieg des Gesamtdrucks wurde während des Füllvorgangs verfolgt und die eingefüllten Partialdrücke bestimmt. Der Zufluss wurde gegebenenfalls durch ein zwischengeschaltetes Dosierventil (Hoke, Mikromite) vermindert.

Wenn man nach dem Befüllen in Abständen von etwa 20 Sekunden IR-Spektren der Mischungen aufnahm, so nahm die Konzentration mancher Substanzen wie z.B. die längerkettiger Ketone oder Aldehyde scheinbar zu. Wartete man einige Minuten, so erreichten die Absorptionen der entsprechenden Banden ihre Sättigung und die Spektren veränderten sich in der Folgezeit nicht mehr. Dieser Effekt ist druckabhängig und lässt sich durch eine relativ langsame Benetzung der Oberfläche der IR-Spiegel durch die genannten Substanzen erklären. Um hierdurch verursachte Fehler zu vermeiden, wurde mit den Photolysen erst begonnen, nachdem sich stabile Spektren eingestellt hatten. Desweiteren wurden die Eichmessungen mit den Reinsubstanzen bei denselben Drücken wie die Photolyse-Experimente vorgenommen. (Eine detaillierte Untersuchung des Phänomens findet sich in der Examensarbeit von Nothdurft[53])

In den Experimenten zur Produktanalyse wurden die Reaktionen von Alkylradikalen mit Sauerstoff-Atomen untersucht und die reaktive Mischung durch Co-Photolyse geeigneter Vorläufersubstanzen bei 193 nm präpariert. Es wurden unterschiedliche Mischungsverhältnisse verwendet, um störende Einflüsse möglicher Folgereaktionen erfassen zu können.

Als Radikalvorläufer kamen Ketone mit der Struktur R-CO-R, Alkan-$CFCl_3$-Mischungen und Alkyliodide zum Einsatz. Eine Diskussion ihrer Vor- und Nachteile folgt im nächsten

Kapitel. Sauerstoffatome im elektronischen Grundzustand wurden durch Photolyse von $SO_2$ gemäß

$$SO_2 + h\nu \rightarrow SO + O$$

erzeugt.

Vor Beginn der Photolyse und nach einer definierten Anzahl von Photolysen wurden IR-Spektren aufgenommen. In der Regel wurde nach jeweils 50-100 Photolysen, diese Zahl bleibt während eines Experimentes konstant, der Laser gestoppt, die Probe gemessen, dann wieder photolysiert und so schrittweise insgesamt 4-6 Spektren aufgezeichnet, die sich somit um Vielfache der gewählten Photolysenzahl unterschieden. Jedes Spektrum wurde zur Reduzierung des Untergrundrauschens 50-200 mal gemittelt.

Die so gewonnenen Spektren wurden anschließend mit dem im nächsten Kapitel ausführlich beschriebenen Verfahren weiterverarbeitet, dabei die Reaktionsprodukte nachgewiesen und die Reaktionskanäle quantifiziert.

#### 3.4.1.2 Quantitative Spektrenauswertung

In den Experimenten wurden Alkylradikale und Sauerstoffatome durch Co-Photolyse geeigneter Vorläufersubstanzen erzeugt und nach Ablauf aller Reaktionen des Systems die stabilen Endprodukte IR-spektroskopisch untersucht. Diese experimentelle Vorgehensweise ist möglich, da bei den untersuchten Reaktionen schon im ersten Reaktionsschritt Produkte mit stabilen C=O Doppelbindungen oder stabile andere Moleküle gebildet werden, die an weiteren Reaktionen nur in sehr geringem Umfang beteiligt sind. Dass diese Voraussetzung erfüllt war, wurde durch Simulationsrechnungen mit für die Reaktionssysteme geeigneten Mechanismen und C-Atom-Massenbilanzen (siehe unten) belegt.

Somit ist mit der FT-IR-Spektroskopie eine Methode anwendbar, mit der sich schnell Stoffe nachweisen und bei nur sehr kleinen Messfehlern Konzentrationen bestimmen lassen. Trotzdem erfordern besonders Experimente mit zwei Alkylradikalen im Reaktionssystem eine sorgfältige Analyse der Produktspektren, die im Folgenden am Beispiel von Messergebnissen zu $C_2H_5$ + O erläutert wird.

[53] Nothdurft, J.; Examensarbeit (2002)

Ausgangspunkt der Auswertung ist ein Produkt-Absorbanzspektrum, das nach 250 Photolysen einer $(C_2H_5)_2CO$ / $SO_2$ Mischung zur Untersuchung der Reaktion $C_2H_5$ + O aufgezeichnet wurde. In Abbildung 9a erkennt man die Banden der entstandenen Produkte mit positiven und die der verbrauchten

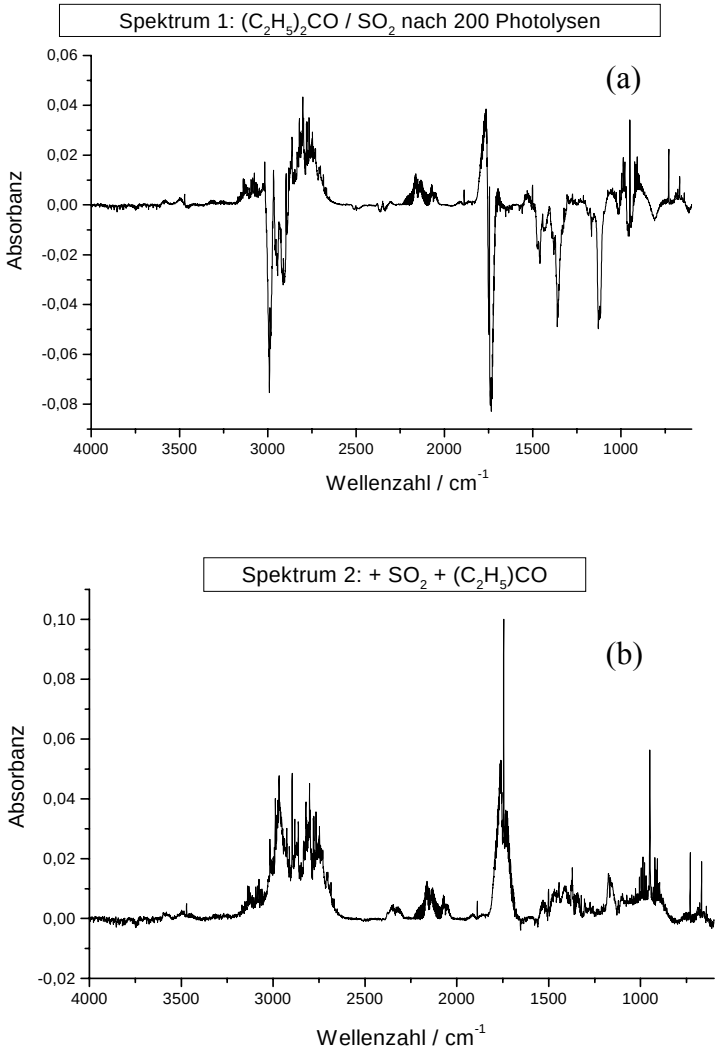



**Abbildung 9**, Produktspektren mit (a) und ohne Vorläufersubstanzen (b)

Vorläufersubstanzen mit negativen Absorbanzen. Im ersten Schritt werden geeignete freie Banden der Vorläufer zur Konzentrationsbestimmung integriert und Spektren der reinen Substanzen gleicher Konzentration hinzuaddiert. Details zur Eichung der

Reinstoffe finden sich in Kapitel 3.3.1.4. Das resultierende reine Produktspektrum (Abbildung 9b) zeigt nur noch positive Absorbanzen.

Aus der so ermittelten Stoffmenge des Radikalvorläufers (im Beispiel $(C_2H_5)_2CO$) ergibt sich die Gesamtstoffmenge an C-Atomen, die zu Produkten reagierte. Die Spektren von Produkten, die wie Formaldehyd (HCHO) kleine Moleküle sind, zeigen rotationsaufgelöste Banden (Abb. 10c,d) und können über diese mittels Spektren der Reinsubstanzen direkt geeicht werden. Bei Subtraktion eines Reinstoffspektrums vom Produktspektrum verschwinden alle Rotationspeaks der Substanz, wenn die Konzentrationen dieselben sind. Eine Integration des Reinstoffspektrums liefert somit sehr genau die Konzentration des entsprechenden Produkts und man läuft nicht Gefahr, Bandenanteile anderer Produkte die der Integration mitzuerfassen, was bei direkter Integration des Produktspektrums der Fall sein kann. Auch nicht oder nur schwach rotationsaufgelöste Banden eines Produktes lassen sich sicher auswerten, wenn man die Reinstoffspektren der anderen, meist über Rotationspeaks oder freie Bande geeichten Produkte vorher abzieht. Dank der relativ kleinen, nur wenige Produkte umfassenden Reaktionssysteme erhält man nach dieser Prozedur auch für solche Produkte freie, den Reinstoffen entsprechende Banden. Die Abbildungen 10a-f illustrieren das für das Beispielexperiment; links sind jeweils die aus dem Produktspektrum „extrahierten“, rechts die Reinstoffbanden zu sehen.

Auf diese Weise lassen sich die Produkte eindeutig nachweisen und quantifizieren. Zur Bestimmung der Kanalanteile wertet man die nach unterschiedlichen Anzahlen an Photolysen aufgenommen Produktspektren wie beschrieben aus und trägt die Konzentrationen der Produkte gegen die Abnahme der Konzentration der Vorläufersubstanz auf. Es ergeben sich Geraden, wenn keine störenden Effekte, wie z.B. die Photolyse der gebildeten Produkte, auftreten. Die Sekundärphotolyse wird in den Experimenten durch eine niedrige Gesamtzahl an Photolysen, wobei der Verbrauch der Vorläufersubstanzen auf maximal 10 % der eingefüllten Stoffmenge beschränkt wurde. Zudem besitzen die

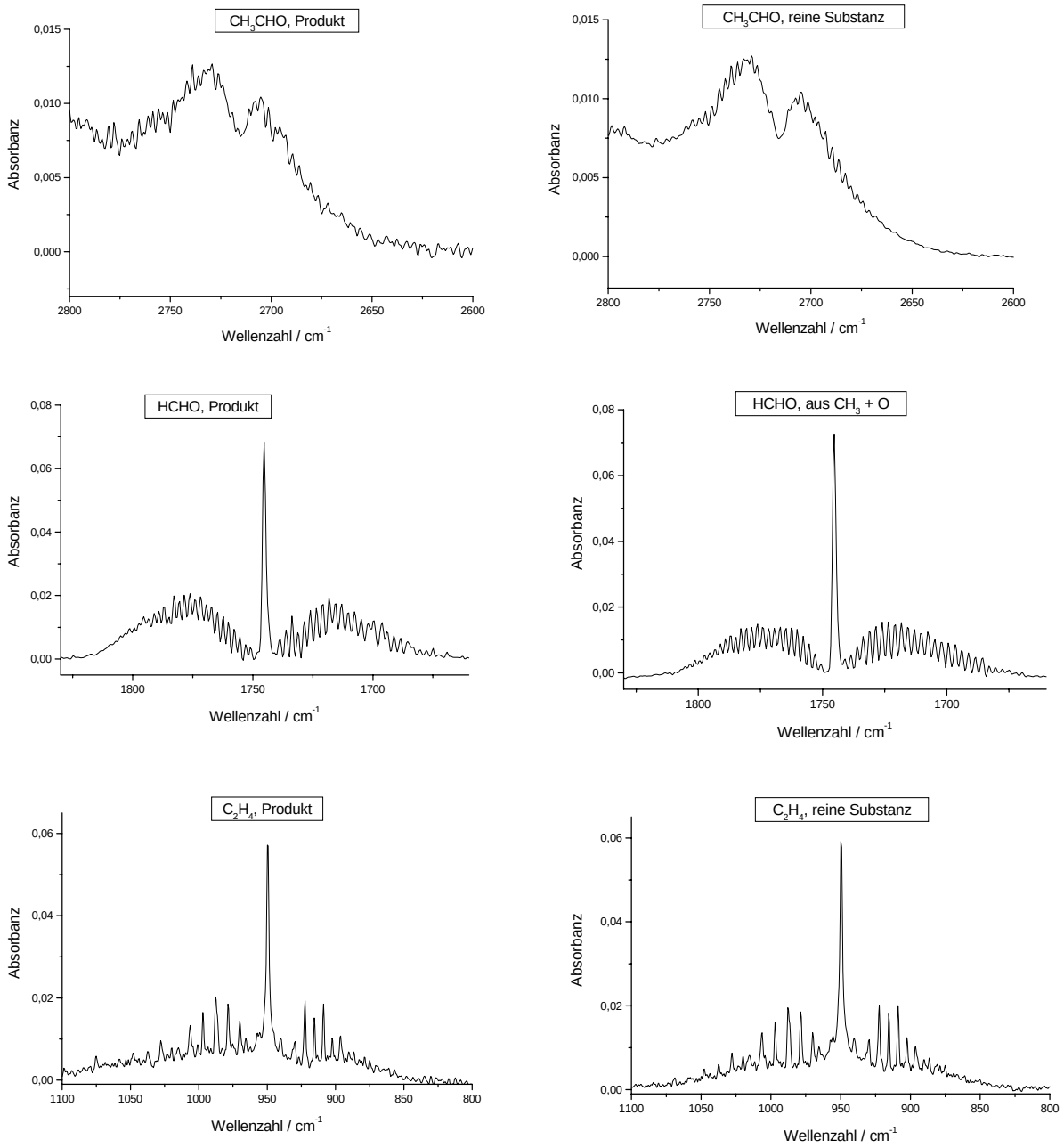



**Abbildung 10 a-f,** Banden der Produkte aus Produktspektren (links) und Reinstoffspektren (rechts)

Produkte zumeist deutlich kleinere Absorptionskoeffizienten als die Vorläufersubstanzen. Die Auswertung der Spektren nach verschiedenen Photolyseanzahlen erhöht damit die statistische Sicherheit. Da für jede Photolysenanzahl die Konzentrationen der Produkte aufgetragen werden, entsprechen die Verhältnisse der Geradensteigungen den Anteilsverhältnissen der Reaktionskanäle.

Nach Subtraktion der Produkte der Reaktion R + O findet man in der IR-Region, in der C-H-Streckschwingungen absorbieren (3200-2600 $cm^{-1}$), noch Banden von Produkten aus Radikal-Radikal-Reaktionen und evtl. anderer Photolyseprodukte. Eicht und subtrahiert man auch sie, so erhält man als Residuum eine Nulllinie für die C-H-Banden; man hat praktisch alle C-Produkte erfasst und deren Stoffmengen bestimmt (Abb. 11). Dies ermöglicht eine C-Atom-Stoffmengen- oder Massenbilanz, indem man vom C-Atom-Äquivalent des verbrauchten Radikalvorläufer die C-Atom-Äquivalente der wie erläutert geeichten (Konzentrationsbestimmung) Spezies abzieht. Im Falle der Beispielreaktion (Kap. 5.2.1) ließen sich z.B. anhand der Massenbilanz übersehene Kanäle mit hohem Anteil ausschließen, im Falle der Reaktion $CH_3$ + O konnte man einen Eichfaktor für HCHO gewinnen. In jedem Fall können Massenbilanzen klären oder zumindest helfen abzuschätzen, ob im Reaktionssystem die unterstellten Reaktionen ablaufen oder wie stark Folgereaktion eine Rolle spielen.

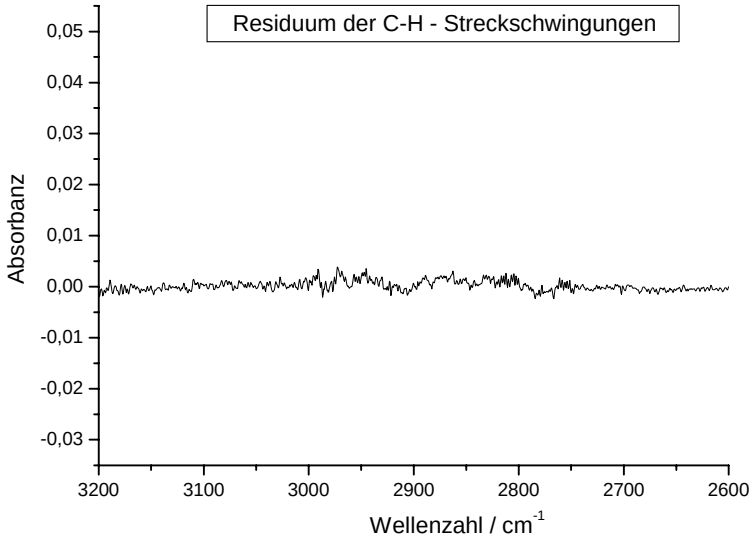



**Abbildung 11,** Residuum der C-H-Banden

### 3.4.2 Auswahl der Radikalvorläufer

Es kamen drei verschiedene Alkylradikal-Vorläufer zum Einsatz: Ketone, $CFCl_3$/Alkan-Mischungen und Alkyliodide. Es zeigte sich im Verlauf der Experimente, dass die richtige Wahl des Radikalvorläufers oft entscheidend für den Erfolg der Messung war. Für ein und dieselbe Reaktion konnten abhängig von der Zielsetzung des Experiments, z.B. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit oder der Produktverteilung, unterschiedliche Vorläufer die jeweils optimale Lösung sein. Allgemeine Vor- und Nachteile der verwendeten Vorläufersubstanzen sollen in diesem Kaptitel diskutiert werden. Die konkreten Abwägungen für die untersuchten Reaktionen finden sich im Ergebnisteil.

1. Ketone von dem Typ R-CO-R.
Als Hauptkanal der Photolyse werden über

$$\text{R-CO-R} + h\nu \rightarrow \text{R-CO} + \text{R}\cdot \rightarrow 2\,\text{R}\cdot + \text{CO}$$

im Idealfall 2 Alkylradikale pro absorbiertes Photon erzeugt. Ein weiterer Vorteil dieses Radikalvorläufers ist, dass mit CO ein chemisch inerter Stoff neben den Radikalen entsteht. Nachteilig wirkt sich aus, dass vor allem bei längerkettigen Ketonen nicht zum überwiegenden Teil die C-C-Bindung an der Keto-Gruppe, sondern andere C-C-Bindungen photolytisch gespalten und unerwünschte Radikale erzeugt werden können. Ebenso können die im ersten Schritt nach der Photolyse entstehenden Acylradikale im Falle großer Ketone stabil sein und in das Reaktionssystem mit eingreifen.

2. Mischungen aus Alkanen und $CFCl_3$
Durch Photolyse von $CFCl_3$ entstehen gemäß

$$CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl_2\cdot + Cl$$

Cl-Atome, die in der Folge schnell[54] ($k \approx 1 \cdot 10^{14}$ $cm^3$ /(mol·s)) mit Alkanen gemäß

$$R\text{-}H + Cl \rightarrow R\cdot + HCl$$

zu R· + HCl weiterreagieren. Vorteile dieses Vorläufers sind, dass das die Cl-Abspaltung der fast ausschließliche Photolyse-Prozess ist[55] und $CFCl_2\cdot$ zwar in das chemische System eingreift, die Produkte aus diesem Zweig des Reaktionssystems aber IR-spektroskopisch leicht von Alkyl + O Produkten zu unterscheiden sind. Ein Nachteil ist, dass bei Alkanen mit mehr als zwei C-Atomen zumeist mindestens zwei unterschiedliche Radikale erzeugt werden, deren Produkte aus der Reaktion mit O-Atomen oft nicht leicht IR-spektroskopisch zu unterscheiden sind.

3. Alkyliodide R-I

Als Hauptkanal der Photolyse werden über

$$R\text{-}I + h\nu \rightarrow R\cdot + I$$

die gewünschten Alkylradikale erzeugt. Ein Vorteil ist, dass I-Atome im Vergleich zu den Radikalen und Atomen chemisch wenig reaktiv sind und so spezifisch Alkylradikale präpariert werden können. Nachteile sind, dass ein weiterer Photolysekanal zu HI und einem Alken mit einem relativ hohen Anteil (10-50 %) existiert und die Reaktionen von O-Atomen mit Alkyliodiden schnell (siehe Kap. 5.3) und die Produktbildung wenig erforscht sind. Das Reaktionssystem wird damit kompliziert und eignet sich z.B. nicht für kinetische Untersuchungen der Alkyl + O Reaktionen mit der LIF -Apparatur.

[54] Pilgrim et al. (1997)
[55] Seinfeld J.H.; Pandis, S.N., S. 177 (1998)

### 3.4.3 Zeitaufgelöste IR-Step-Scan-Experimente in Absorption

#### 3.4.3.1 Step-Scan-Prinzip

Wie beschrieben sind das Frequenz- oder Wellenzahlspektrum und das Interferogramm ein Fourier-Paar (Vgl. Kap. 2.3). Für die Fouriertransformation eines Interferogramms in ein Wellenzahlspektrum muss das komplette Interferogramm vorliegen. Im Gegensatz zum Standard-Rapid-Scan-Modus, in dem der Spiegel des Michelson-Interferometers zwischen den Positionen 0 und $x_{max}$ oszilliert und immer komplette Interferogramme aufgezeichnet werden, ruht im Step-Scan-Modus der Spiegel auf einer festen Position und das IR-Signal kann mit der Zeitauflösung des verwendeten IR-Detektors aufgezeichnet werden; es können z.B. 10 Zeitscheiben mit 5 µs Abstand gewählt werden. Der Spiegel wird sukzessive auf alle erforderlichen Positionen bewegt und dort werden zeitaufgelöst die jeweils 10 Interferogrammpunkte gemessen. Erst am Ende des Gesamtexperimentes ergeben die zusammengehörenden Zeitscheiben 10 Interferogramme zu 10 verschiedenen Zeitpunkten im Abstand von 5 µs und nach Fouriertransformation erhält man die entsprechenden zeitaufgelösten Spektren. Das bedeutet, dass für jede Spiegelposition Einzelexperimente unter identischen Probensituationen durchgeführt werden müssen, mithin müssen Druck, Temperatur, Laserenergie, die Konzentrationen der Reaktanten bzw. Radikalvorläufer und alle anderen experimentellen Parameter jeweils gleich sein. Für ein komplettes IR-Spektrum (4000-600 $cm^{-1}$) bei einer Auflösung von 4 $cm^{-1}$ sind dies bei 2000 Spiegelpositionen ohne Mittelung 2000, bei sinnvoller 5-facher Mittelung schon 10000 Einzelexperimente. Hieraus ergeben sich große Probleme für die Nachweisempfindlichkeit; Wege diese zu reduzieren werden in Kapitel 3.4.3.3 diskutiert.

#### 3.4.3.2 Absorption vs. Emission

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Erprobung von Verfahren, die zeitaufgelöste FT-IR-Step-Scan Experimente in Absorption ermöglichen. Vorarbeiten hierzu finden sich in der Arbeit von Tröger[56].

[56] Tröger, U. (1997)

Zeitaufgelöste Step-Scan-IR-Spektroskopie in Emission, also die Messung der Chemilumineszenz „heißer“ Produkte, wird seit den 1980´er Jahren erfolgreich eingesetzt. Vorteile dieser Methode sind die gute Nachweisempfindlichkeit bei gleichzeitig relativ hoher spektraler Auflösung und die Informationen über die Energieverteilung in den naszenten Produkten. Die Arbeiten von Leone und seinen Mitarbeitern[57,58] mit dieser Methode zu $CH_3$ + O und $C_2H_5$ + O, welche in den Kapiteln 5.1 und 5.2.1 diskutiert werden, zeigen, welch wichtige Beiträge für direkte Produktanalysen dieses Verfahren liefern kann. Nachteile sind aber die Beschränkung auf relativ kleine, stark emittierende Teilchen und die schwierige theoretische und kinetische Auswertung der Spektren, da für die mit der Zeit abklingende Chemilumineszenz direkt keine Proportionalität zwischen Signalintensität und Konzentration gegeben ist.

Die zeitaufgelöste Step-Scan-IR-Spektroskopie in Absorption ist ein Verfahren mit komplementärem Charakter. Hauptnachteil ist die sehr geringe Nachweisempfindlichkeit, die auch Einschränkungen für die spektrale Auslösung in den Experimenten und damit für einen eindeutigen Nachweis mit sich bringt. Ein Vorteil ist, dass mit zunehmender Größe der Teilchen die Empfindlichkeit sich verbessert und somit gerade die den Emissionsmessungen nicht oder nur schwer zugänglichen Stoffe mögliche Kandidaten für den Nachweis in Absorption sind. Kann man eine Bande einem Kandidaten sicher zuweisen, so sind die integrierten Absorbanzen konzentrationstreu und können direkt für die kinetische Auswertung verwendet werden. Unter welchen Voraussetzungen sich Step-Scan-Experimente in Absorption durchführen lassen, soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

#### 3.4.3.3 Voraussetzungen für zeitaufgelöste FT-IR-Spektroskopie in Absorption

In den vorgehenden Abschnitten wurden schon einige der mit FT-IR-Step-Scan Messungen in Absorption verbundenen Nachteile diskutiert, wobei die geringe Nachweisempfindlichkeit an erster Stelle steht. Ihre Problematik ergibt sich im wesentlichen daraus, dass im Gegensatz zur quantitativen Produktanalyse, bei der man

[57] Leone et a. (1990)
[58] Reid et al. 2000

nach 100 oder 200 Photolysen die Veränderungen der Banden auswertet, bei zeitaufgelösten Messungen nur die bei einer einzigen Photolyse erzeugten Reaktanten und die aus ihnen entstehenden Produkte zum Nachweis zu Verfügung stehen. Es galt somit ein geeignetes Reaktionssystem zur Erprobung des Verfahrens zu finden, das möglichst günstige Vorrausetzungen für den Nachweis bietet. Die folgenden Vorüberlegungen erwiesen sich dabei als nützlich:

- Es kommen nur sehr starke IR-Banden für den Nachweis in Frage
- In jedem Einzelexperiment müssen möglichst viele Reaktanten erzeugt werden
- Ein Reaktant sollte bereits molekular in der Reaktionsmischung vorliegen
- Beim Nachweis eines Produktes sollte dieser Kanal einen Anteil > 50 % besitzen
- Die Kinetik der untersuchten Reaktion sollte mit 5 µs zeitlich auflösbar sein
- Die Anzahl nötiger Einzelexperimente muss möglichst klein gehalten werden

Die Reaktionen von Alkylradikalen mit molekularem Sauerstoff schienen unter den genannten Gesichtspunkten geeignet: Es werden bei 298 K durch Assoziation von $O_2$ zu fast 100% Alkyl-Peroxyl-Radikale gebildet, deren C-O-Streck-Bande zu den stärksten IR-Banden überhaupt gehört. Da mit molekularem Sauerstoff ein Reaktionspartner bereits in der Mischung vorliegt, kann durch eine möglichst hohe Energie des Photolyselaser-Pulses und die Auswahl des Alkylradikal-Vorläufers die Anzahl reagierender Teilchen maximiert werden. Mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten von $1 - 5 \cdot 10^{12}$ $cm^3$ / (mol·s) lässt sich die Kinetik der Reaktionen zeitlich mit 5 µs auflösen, wie sich aus einer einfachen kinetischen Abschätzung mit einstellbaren Anfangskonzentrationen ergibt. Durch Verwendung eines schmalbandigen IR-Filters für den Bereich der C-O-Streckbande reduziert sich die Anzahl an Spiegelpositionen für das Gesamtexperiment und damit die Anzahl der Einzelexperimente drastisch.

Für ein solches Reaktionssystem konnten zeitaufgelöste FT-IR-Step-Scan-Messungen mit zwei unterschiedlichen Verfahren realisiert werden, die in den beiden nächsten Kapiteln vorgestellt werden.

Ein weitere Schwierigkeit für zeitaufgelöste Step-Scan-Experimente ist verbunden mit der Empfindlichkeit des apparativen Systems gegenüber mechanischen Schwingungen,

auch deshalb, weil die Verfahren für die Präparierung identischer Probensituationen selbst problematische Schwingungsquellen darstellen können.

In der Arbeit von Tröger wurde zu diesem Zweck das Verfahren der „Schichteinspritzung“ diskutiert. Der technische Aufwand hierzu ist groß und die Dämpfung der von der Einspritzdüse auf die Apparatur übertragenen Schwingungen wäre ein sehr kritischer Punkt gewesen. Dies soll durch folgende experimentelle Beobachtung verdeutlicht werden: Nach ca. 500-1000 Photolysen zeichnet sich ein dünner Belag auf der Innenseite des Einkoppelfensters (Vgl. Kap 3.1.1.) ab. Und dieser Belag wird in den zeitaufgelösten Messungen „sichtbar“ in der Form, dass das erste Spektrum nach dem Laserimpuls unauswertbar verrauscht ist. Werden die Fenster nicht gereinigt, so verrauschen in der Folge auch die weitern Spektren nach 10 µs, 15 µs, usw. . Offensichtlich reicht die durch die Absorption von Laserlicht am Fenster bewirkte Impuls- und somit Schwingungsübertragung auf die Messzelle schon aus, um das System in für zeitaufgelöste Messungen kritische Schwingungen zu versetzten. Bei dem Schichteinspritzverfahren muss der zeitliche Abstand zwischen Einspritzung und Messung klein gewählt werden, da ansonsten die Reaktionsmischung aus dem Photolysevolumen herausdiffundierte. Doch gerade das lässt die Schwingungsübertragung durch die Düse als sehr problematisch erscheinen. Weitere Probleme ergeben sich aus dem schwer exakt zu bestimmenden Volumen der Gasmischung nach Einspritzung zum Zeitpunkt der Messung und hieraus ergeben sich Probleme z.B. für die Konzentrationsbestimmung. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurden zwei andere Wege eingeschlagen, die bezüglich der Schwingungsproblematik und der Konzentrationsbestimmung Vorteile bieten. Im „Stationären Verfahren“ wird das gesamte Zellenvolumen ausgetauscht und erst nach einer frei wählbaren Mischzeit mit dem Einzelexperiment begonnen, während im „Quasi-Stationären-Verfahren“ ähnlich wie bei der LIF-Apparatur die Reaktionsmischung langsam durch die Zelle strömt und die Einzelexperimente mit einer frei wählbaren Wiederholfrequenz durchgeführt werden.

#### 3.4.3.4 Verfahren I: Stationär

Das stationäre Verfahren ermöglicht zeitaufgelöste FT-IR-Step-Scan Experimente in Absorption. Die identische Probensituation (vgl. Kap. 3.3.3.1) wird durch kompletten Austausch der Reaktionsmischung in der Zelle nach einer Anzahl von 5-10 Laserimpulsen realisiert. Durch die definierten Füllmengen der Substanzen kennt man sehr genau ihre Konzentration in der Messzelle. Die Reduktion der Anzahl an Interferogrammpunkten und damit an Einzelexperimenten (vgl. Kap. 3.3.3.2) wird durch Einsatz eines schmalbandigen IR-Filters der Firma OCLI erreicht. Notwendige Voraussetzung zur Durchführung der Experimente war die zusammen mit M. Hold im Rahmen dieser Arbeit konzipierte vollautomatische Computersteuerung des Experiments. Das Programm FCCP 1.2 wurde von M. Hold im Rahmen seiner Dissertation programmiert, genaue Informationen finden sich in der Programmbeschreibung im Anhang seiner Arbeit[59]. Die Durchführung und Steuerung der Experimente wird im Folgenden beschrieben:

Zur Vorbereitung einer Messung müssen die beiden Reaktanten, bzw. der Vorläufersubstanzen und das Badgas mit einem geeigneten Vordruck bzw. einer geeigneten Einstellung des Dosierventils an die Zelle angeschlossen werden. Ferner muss das Programm „OPUS“ im „Step-Scan-Modus“ mit den gewünschten Parametern (insbesondere externer Triggerung) gestartet und in Aufnahmebereitschaft versetzt werden.

Nun kann das Experiment mit dem Programm „FCCP“, das Steuerung und Kontrolle übernimmt, gestartet werden.

Bei der automatischen Step-Scan-Messung wird zunächst die Pumpe gestartet, erst nach einer kurzen Verzögerungszeit (um eine Verunreinigung der Zelle zu vermeiden) das Magnetventil geöffnet und die Zelle so lange evakuiert, bis der Druck unter einen vom Benutzer vorgegebenen Wert gefallen ist. Dann schließt das Magnetventil und die Pumpe wird abgeschaltet (um Vibrationen während der Messung zu vermeiden). Im nächsten Schritt wird das entsprechende Magnetventil geöffnet, um die erste Substanz in die Zelle einzufüllen. Dabei wird ständig der Druck gemessen und bei Erreichen des gewünschten Fülldruckes das Ventil geschlossen. Die Druckmessung erfolgt dabei automatisch mit

[59] Hold, M. (2001)

dem Druckmessgerät, das die höchste Genauigkeit bietet. Auf diese Weise werden nacheinander die drei Gase in den gewünschten Mengen eingefüllt.

Nach Befüllung der Zelle wartet das Programm eine vorgegebene Zeit bis zur vollständigen Durchmischung und gibt dann zeitgleich einen Trigger-TTL-Puls zum Start sowohl an den Laser als auch an „OPUS“. Gemäß der eingestellten Anzahl an Photolysen pro Füllung, wartet das Programm eine vorgegebene Zeit und gibt erneut die Trigger-Pulse an den Laser und „OPUS“.

Danach wird abgepumpt und die Füllprozedur startet wie oben beschrieben von neuem.

„OPUS“ steuert das FT-IR-Spektrometer und setzt jeweils den Spiegel nach der vorgegeben Anzahl an Wiederholungsmessungen auf die nächste Position.

Die Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen werden in Kapitel 5.2.3 beschrieben und diskutiert.

Die Anzahl an Photolysen nach der die komplette Gasmischung ausgetauscht wird, ist durch die zunehmende Absorption von bei den Photolysen erzeugten Produkten im Wellenzahlbereich der Messung begrenzt. Durch das Verhältnis von 10:1 zwischen Nachweis und Gesamtvolumen werden die Banden dieser „Untergrundprodukte“, nachdem sie sich in wenigen 100 ms in der Messzelle verteilt haben, um denselben Faktor reduziert. Dennoch hätten sie bereits nach 3 Photolysen 30 Prozent ihrer Absorbanz im Nachweisvolumen erreicht. Das für die Messung gewählte Reaktionssystem erwies sich unter diesem Gesichtspunkt als besonders günstig, da das Primärprodukt im Messbereich sehr stark, die Endprodukte jedoch nur schwach absorbierten, so dass der Austausch des Gasvolumens nach 3-5 Photolysen als konservative Abschätzung einzustufen ist.

#### 3.4.3.5 Verfahren II: Quasi-Stationär

Das zweite, quasi-stationäre Verfahren unterscheidet sich von dem stationären Verfahren im Wesentlichen in der Präparierung der identischen Probensituation. Anstelle des Komplettaustauschs der Gasfüllung der Zelle, strömen nun die Reaktanten während des gesamten Experimentes durch die Messzelle. Die Bestimmung der Konzentrationen erfolgt für IR-aktive Substanzen über die Aufnahme und Eichung von IR-Spektren, für

nicht IR-aktive werden sie wie für die LIF-Apparatur in Kap 3.4.4.1 beschrieben aus den Flüssen berechnet.

Zur Vorbereitung der Messung werden die Reaktanten und das Badgas bei diesem Verfahren über Dosierventile mit dem gewünschten Fluss in die Zelle eingelassen. Über die Öffnung eines am unteren Flansch der Zelle sich befindenden Eckventils, an welches die während des Experimentes laufende Vakuumpumpe angeschlossen ist, lässt sich der Druck in der Zelle und damit die Strömungsgeschwindigkeit regeln. Das Programm FCCP steuert auch hier die gesamte Messung genau wie für Verfahren I beschrieben. Es muss hierzu in der Voreinstellung eine Photolysenanzahl pro Füllung gewählt werden, die die Anzahl an Photolysen für ein komplettes Experiment übersteigt. Somit wird im Prinzip die nicht benötigte Befüllroutine deaktiviert.

#### 3.4.3.6 Kinetische Auswertung

Die zeitaufgelöste Messung zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion eines Radikals mit molekularem Sauerstoff wurde nach der Absolutmethode unter der Bedingung pseudo erster Ordnung ausgeführt (Siehe Kap. 2.1.1). Für die Auswertung ist zu beachten, dass nicht die Abnahme des Alkylradikals, sondern die Zunahme des Peroxylradikals zeitaufgelöst verfolgt wurde. Gleichung (2.4) lässt sich jedoch unter Einbeziehung der Stöchiometrie und der Massenbilanz auch für diesen Fall anwenden. Für die Elementarreaktion A + X $\rightarrow$ P lässt sich Gleichung (2.4) umstellen zu:

$$[A]_t = [A]_0 \cdot \exp\{-k_a[X]t\}\text{ ; für :}[X] >> [A]$$

Für t = 0 gilt: $[A]=[A]_0$ sowie $[P]_0 = 0$.

Für t > 0 gilt: $[P]_t = [A]_0 - [A]_t$.

Für $t \rightarrow \infty$ gilt: $[P]_\infty = [A]_0$.

Damit folgt:

$$[P]_t = [A]_o - [A]_t = [A]_0 - [A]_0 \cdot \exp\{-k_a[X]t\}$$

$$\Rightarrow \qquad [P]_t = [A]_0 \cdot (1 - \exp\{-k_a[X]t\})$$

$$\Rightarrow \quad \ln\left\{1 - \frac{[P]_t}{[A]_0}\right\} = -k_a [X]t \qquad \Rightarrow \quad \ln\left\{1 - \frac{[P]_t}{[p]_\infty}\right\} = -k_a [X]t$$

$$\Rightarrow \quad \ln\left\{\frac{[P]_\infty - [P]_t}{[P]_\infty}\right\} = -k_a [X]t \qquad (3.1)$$

Aus der Steigung der Auftragung der linken Seite von Gleichung (3.1) gegen die Reaktionszeit t lässt sich somit bei bekannter Konzentration des Reaktanten X der Geschwindigkeitskoeffizient $k_a$ ermitteln.

Auf der linken Seite der Gleichung (3.1) kann das Verhältnis der Konzentrationen durch das der Absorbanzen ersetzt werden. Die Konzentrationen sind gemäß dem Lambert-Beerschen-Gesetz[60] den Absorbanzen direkt proportional.

$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l;$ mit I: Intensität, $I_0$ = Intensität vor Eintritt in die Probe,

c: Konzentration, l: Länge der Absorptionsstrecke

ε: molarer dekadischer Absorptionskoeffizient

Mit dem gemessenen Partialdruck bzw. Druckanstieg konnte die Konzentration einer eingefüllten Substanz über das ideale Gasgesetz mit $c = p/(R \cdot T)$ berechnet werden. Auf diese Art wurde die Konzentration des im Überschuss vorliegenden Reaktanten X bestimmt.

[60] Vgl. z.B. Wedler, G, S. 532 ff (1987)

### 3.4.4 Zeitaufgelöste kinetische Experimente mit LIF-OH-Nachweis

Mit der in Kapitel 3.2 ausführlich beschriebenen experimentellen Anordnung LIF wurden zeitaufgelöste OH-Intensitätsmessungen durchgeführt. Zur Auswertung der experimentellen Daten waren Kalibrierungen zur Bestimmung der O-Atom Konzentration in der Messzelle und der relativen OH (v=0,1) Konzentrationen notwendig. Außerdem konnten über einen analytischen Ansatz die OH-Konzentrationsprofile ausgewertet und die Geschwindigkeitskoeffizienten der untersuchten Alkyl + O Reaktionen bestimmt werden.

#### 3.4.4.1 Durchführung der Messungen

Die Funktionsweise der Apparatur wurde bereits in Kapitel 3.2 beschrieben. Deshalb werden in diesem Kapitel kurz die praktische Durchführung der Experimente erläutert und Vorüberlegungen in den Vordergrund gestellt.

Für die Messungen wurden Dialkylketone als Alkyl-Vorläufersubstanzen eingesetzt, wobei sich die Wahl des Radikalvorläufers als entscheidend für eine erfolgreiche Durchführung der Experimente erwies.

In früheren Experimenten wurden Alkyliodide als Alkylvorläufer eingesetzt. Die in diesen Messungen erhaltenen OH-Konzentrationsprofile zeigten nach dem schnellen Anstieg der OH-Konzentration einen Abfall, der in den OH-Schwingungszuständen v=0,1,2 beobachtet wurde und nicht durch Schwingungsrelaxation erklärt werden konnte[61]. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der schnellen Reaktion von O-Atomen mit Alkyliodiden unter Bildung von Alkyl[62] und IO. Diese Reaktion verhindert eine zuverlässige kinetische Auswertung der Experimente bezüglich Alkyl + O, ermöglicht jedoch die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffzienten anderer Reaktionen. In Kapitel 5.3 werden die Ergebnisse der durchgeführten Simulationsrechnungen vorgestellt und diskutiert.

Die in dieser Arbeit verwendeten Ketone reagieren langsam mit O-Atomen (z.B. $(C_2H_5)_2CO + O$ = Produkte, $k = 1.0 \cdot 10^{10}$ $mol \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$) und haben sich als geeignet für die

[61] Kersten, Ch.; z.B. S. 62 ff. (2000)
[62] Gilles et al. (1996)

kinetischen Experimente erwiesen.

Es wurden bei der Detektion des LIF-Signals durch Verwendung eines WG 335 Filters (Schott), der für das Streulicht des Nachweislasers (308 nm) nicht durchlässig ist, Fluoreszenzübergänge im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ System (Wellenlängenbereich 306,4 – 318,5 nm) mit $\Delta v$ = 0,-1 ebenfalls blockiert. Da die Fluoreszenz des Übergangs mit dem höchsten Einsteinkoeffizienten nicht detektiert wurde, waren Untergrundeinflüsse, z.B. durch Fluoreszenz von $SO_2$, relativ stark und nicht alle Schwingungs-Rotations-Übergänge für kinetische Messungen geeignet. Für die Übergänge $A^2\Sigma^+ (v' = 0, J' = 9\,½) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 0, J'' = 9\,½)$ und $A^2\Sigma^+ (v' = 1, J' = 2\,½) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 1, J'' = 2\,½)$ war der Untergrund vernachlässigbar und es wurden auf den zugehörigen Wellenlängen 309,62 nm und 318,58 nm für OH (v = 0,1) die Messungen durchgeführt.

Zu Beginn der Experimente wurden wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben die Flüsse von Keton, Schwefeldioxid und dem Badgas Helium eingestellt und durch Regulierung der Pumpleistung der gewünschte Druck einjustiert. Über die Steuerungssoftware wurde der Zeitabstand zwischen Photolyse- und Nachweislaser (Zeitauflösung 5-40 µs), die Anzahl der Zeitschritte und die Anzahl der Mittelungen pro Zeitschritt eingestellt.

Das Experiment wurde nach dem Start vollautomatisch über die Messsoftware gesteuert, die gemessenen LIF-Intensität-Zeit-Daten nach Ende der Messung auf einem Bildschirm visualisiert und in eine Ausgabedatei geschrieben.

Die zur weiteren Auswertung der Messdaten notwendigen Verfahren werden im Folgenden beschrieben.

#### 3.4.4.2 Bestimmung der Konzentrationen in der Quasistatischen Photolysezelle

Die Konzentrationen der Reaktanten wurden aus ihren Flüssen, eingestellt durch Massenflussregler und Gassättiger, bestimmt. Aus den Volumenflüssen wurden für den gegebenen Druck und die gegebene Temperatur die Konzentrationen berechnet:

$$[X_i] = \frac{\Phi_i \cdot T_0 \cdot p \cdot mol}{\sum \Phi_i \cdot T \cdot p_0 \cdot 22400\,cm^3} \qquad (3.2)$$

mit $\Phi_i$ :Volumenfluss der Komponente i in $cm^3/s$, $T_0 = 273{,}15\,K$, $p_0 = 101325\,Pa$

Die Experimente zu den Alkyl + O Reaktionen wurden mit einem Überschuss von O-Atomen unter der Bedingung Pseudo-Erster-Ordnung durchgeführt. In die in 3.3.4.3 hergeleitete Formel zur Bestimmung von k geht die O-Atom-Überschusskonzentration ein. Deshalb war es erforderlich, die O-Atomkonzentration unter den gegebenen experimentellen Bedingungen möglichst genau zu bestimmen. Bei Kenntnis des Absorptionskoeffizienten von Schwefeldioxid bei der gegebenen Photolysewellenlänge und der Energie des Laserlichts in der Reaktionszelle, kann die Konzentration der O-Atome aus der Konzentration von $SO_2$ berechnet werden. Es ist bekannt[63], dass $SO_2$ bei Wellenlängen unterhalb von 219 nm ausschließlich in SO und O-Atome im elektronischen Grundzustand mit einer Quantenausbeute von annähernd 1 gespalten wird. Das Absorptionsspektrum von $SO_2$ zeigt um 193 nm eine Feinstruktur mit Werten zwischen 190 $m^2$/mol – 260 $m^2$/mol (Basis 10). Aus diesem Grund wurde für das Emissionsspektrum des eingesetzten Photolyselasers (Peak bei 192,3 nm, Halbwertsbreite ca. 1,2 nm) der gemittelte Absorptionskoeffizient in der Apparatur FT- IR bestimmt.

Mit einem Energiemesskopf wurde die Abnahme der Intensität in Abhängigkeit der eingefüllten Stoffmenge $SO_2$ gemessen und über die geometrischen Daten der Messzelle (Weglänge d = 16,5 cm) konnte der gesuchte Absorptionskoeffizient ermittelt werden:

Aus dem Lambert-Beerschen-Gesetz

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot d \cdot c \;\Leftrightarrow\; \varepsilon = \frac{A}{d \cdot c} \qquad (3.3)$$

und dem idealem Gasgesetz

[63] Kanamori et al. (1988)

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Leftrightarrow c = \frac{n}{V} = \frac{p}{R \cdot T}$$

folgt:

$$\varepsilon = \frac{A}{p} \cdot \frac{R \cdot T}{d} = m \cdot \frac{R \cdot T}{d} \tag{3.4}$$

mit

ε: dekadischer molarer Absorptionskoeffizient

A: Absorbanz

d: Lichtweglänge in der Messzelle

c: Konzentration des absorbierenden Stoffes

m: Steigung der Auftragung A gegen $p(SO_2)$, Abb. 12

R: Gaskonstante

Abbildung 12 zeigt das Ergebnis von Messung und Rechnung:

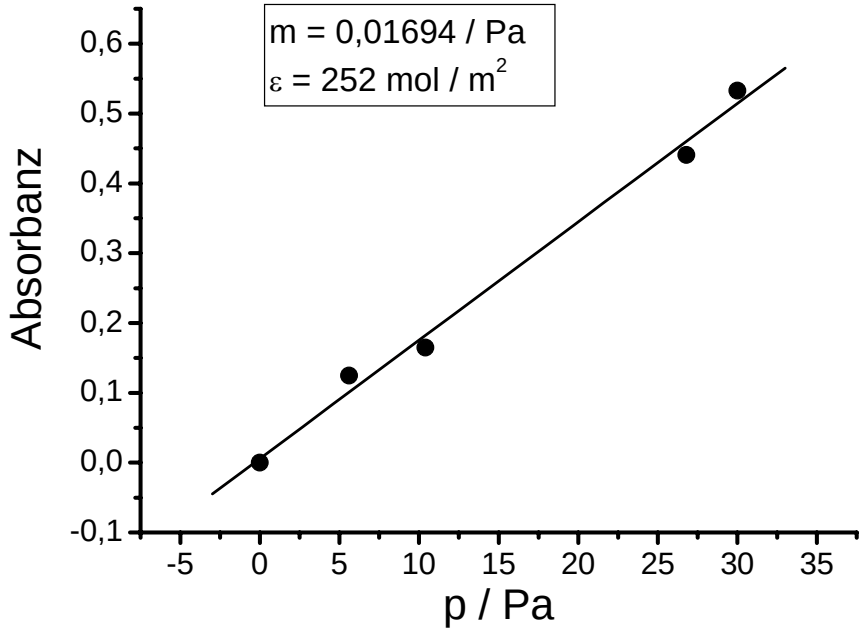



**Abbildung 12,** Auftragung der Absorbanz gegen den eingefüllten Partialdruck von $SO_2$ in der Apparatur FT-IR.

Zur Berechnung der O-Atomkonzentration musste die Energie des Laserstrahls in der Zelle bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde die Apparatur geöffnet und die Energie eines Pulses direkt in der Reaktionszone, sowie jeweils vor und hinter Ein- und Auskoppelfenster gemessen. Mit diesen Daten konnte die Laserenergie in der Reaktionszone aus dem Wert hinter dem Auskoppelfenster bei laufendem Experiment extrapoliert werden. Der wesentliche Korrekturterm ergab sich aus dem Energieverlust am Auskoppelfenster. Da bei Zugabe der absorbierenden Gase die gemessene Energie des Laserpulses nur um 1 mJ (von ca. 9 mJ) sank, konnte in guter Näherung für die Energie in der Zelle der Mittelwert der Energie mit und ohne Fluss der Vorläufersubstanzen gesetzt werden. Dies ergibt sich aus der gleichmäßigen Verteilung des Ketons in der Reaktionszelle und dem annähernd linearen Verlauf des Intensitätsprofils. Bei 10 mJ extrapolierter Energie und 1 mJ Energieabnahme nach Zugabe des Ketons und von $SO_2$ würde folglich eine Energie von 9,5 mJ in der Reaktionszone angenommen werden.

Über das Lambert-Beer´sche Gesetz lässt sich nun die mittlere pro cm absorbierte Photonenzahl N/cm aus Konzentration und Absorptionskoeffizient von $SO_2$ berechnen:

$$N/cm = (I_0 - I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l \cdot cm}) \cdot E_Z / cm \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c} = \Delta E / cm \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c} \qquad (3.5)$$

Die Intensität I des Laserstrahls ist proportional zu seiner Energie E und somit entspricht die relative Intensitätsabnahme pro cm, der relativen Energieabnahme, aus der sich nun über der die Energie $E_Z$ in der Zelle und der Energie pro Photon die pro cm absorbierte Photonenzahl N/cm ergibt.

Mit der Querschnittsfläche A des Photolyselaserstrahls errechnet sich die O-Atomkonzentration (in mol/cm$^3$) wie folgt:

$$[O] = N/cm \cdot \frac{1}{A \cdot N_a} \qquad (3.6)$$

### 3.4.4.3 Auswertung der OH-LIF-Intensitätsprofile

Es ergaben sich Schwierigkeiten für die kinetische Auswertung daraus, dass die gemessenen OH-LIF-Profile Intensitäts- und keine Konzentrationsprofile waren und OH(v=i) nur einen Reaktionskanal unter vielen darstellt. Aus dem Zeitgesetz der Reaktion Alkyl + O gelang es, einen analytischen Ausdruck für k abzuleiten, der durch die (Überschuss-)Konzentration der O-Atome und einem konzentrationsunabhängigem Charakteristikum des Intensitätsprofils bestimmt ist.

Die Reaktion von Alkylradikalen mit O-Atomen führt auf zwei Wegen, über ein schnell zerfallendes Alkoxyradikal und direkte H-Atomabstraktion, zu den Produkten:

$$\mathrm{O} + \mathrm{R} \xrightarrow[k]{} \mathrm{RO}^{*} \longrightarrow \mathrm{P1}$$
$$\longrightarrow \mathrm{P2}$$

$$\mathrm{O} + \mathrm{R} \xrightarrow[k_{v=i}]{} \mathrm{OH(v=0)}$$
$$\mathrm{OH(v=1)}$$

Für die Konzentration von OH (v=i) und der Alkylradikale lauten die Zeitgesetze:

$$\frac{d[\mathrm{OH}, v = 0,1,..]}{dt} = k_{v=i}[\mathrm{O}][\mathrm{R}] \tag{3.7}$$

$$\frac{d[\mathrm{R}]}{dt} = \left(k + \sum k_{v=i}\right)[\mathrm{O}][\mathrm{R}] \tag{3.8}$$

Unter der Voraussetzung „Pseudo-Erster-Ordnung“, $[\mathrm{O}] = [\mathrm{O}]_0$ >> [R], ergibt sich für die Konzentration von R nach Integration:

$$[\mathrm{R}] = [\mathrm{R}]_0 \exp\left\{-\left(k + \sum k_{v=i}\right)[\mathrm{O}]_0 t\right\} \tag{3.9}$$

Einsetzen von (3.9) in (3.7) liefert:

$$\frac{d[\mathrm{OH}, v = i]}{dt} = k_{v=i}[\mathrm{O}]_0 [\mathrm{R}]_0 \exp\left\{-\left(k + \sum k_{v=i}\right)[\mathrm{O}]_0 t\right\} \tag{3.10}$$

Erneute Integration ergibt:

$$[OH]_{t,v=i} = k_{v=i}[R]_0 / k + \sum k_{v=i} \left\{1 - \exp\left(-k + \sum k_{v=i}[O]_0 t\right)\right\} \qquad (3.11)$$

Mit $k_{ges} = k + \sum k_{v=i}$ erhält man:

$$[OH]_{t,v=i} = k_{v=i}[R]_0 / k_{ges} \left\{1 - \exp\left(-k_{ges}[O]_0 t\right)\right\} \qquad (3.12)$$

Ausgehend von der integrierten Form des Zeitgesetztes (3.12) wird nun für $t \to 0$ und $t \to \infty$ extrapoliert:

(1) $t \to 0$, $\left(k + \sum k_{v=i}\right)[O]_0 \cdot t << 1$:

$$([OH](v=i)\big|_{t \to 0} = k_{v=i}[O]_0 \cdot [R]_0 \cdot t \qquad (3.13)$$

(2) $t \to \infty$, $-\exp\left(-k_{ges}[O]_0 t\right) \to 0$

$$[OH](v=i)\big|_{t \to \infty} = (k_{v=i}/k_{ges})[R]_0 \qquad (3.14)$$

Gleichsetzen von 3.13 und 3.14 ergibt einen Ausdruck für $k_{ges}$, der nur von $[O]_0$ und dem Schnittpunkt, der über die Grenzprozesse erhaltenen Geraden abhängt (Abb. 13):

$$k_{ges} = 1/([O]_0 \cdot t_{schnitt}) \qquad (3.15)$$

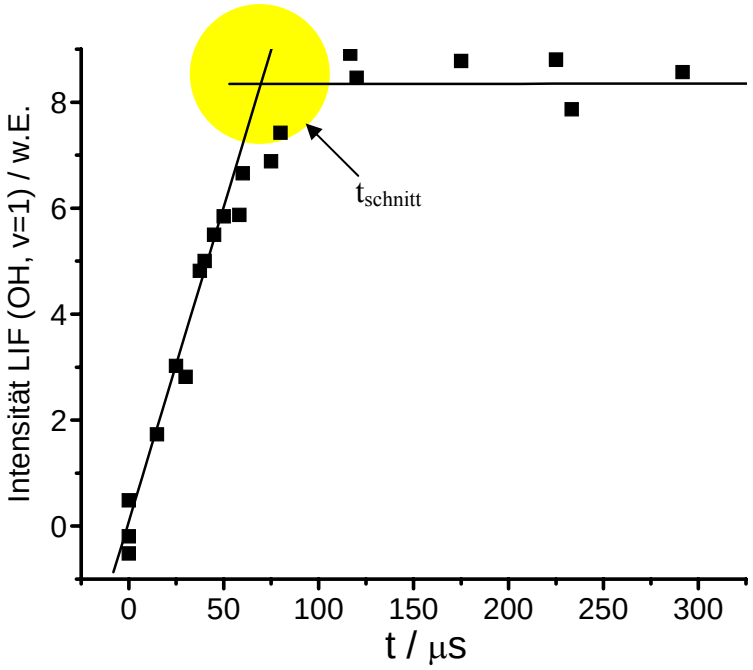



**Abbildung 13,** Bestimmung des Schnittpunkts $t_{schnitt}$, der Gerade mit der Anfangssteigung des LIF-OH-Profils und der Gerade mit der Endkonzentration von OH unter Abwesenheit von Abbauprozessen als konstantem Wert.

#### 3.4.4.4 Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses von OH(v=0) zu OH(v=1)

In den Experimenten wurde die Fluoreszenz von OH, das über die Reaktion von Alkylradikalen mit O-Atomen gebildet wurde, in den Schwingungsniveaus v=0 und v=1 aufgenommen. Um über den Vergleich der gemessenen Fluoreszenzintensitäten auf das Konzentrationsverhältnis von OH (v=0) zu OH(v=1) zu schließen, müssen die experimentellen Bedingungen (wie Verstärkerspannung von SEV, Sättigung bei der Anregung) für beide Messungen gleich und die Einsteinkoeffizienten der beobachteten Übergänge bekannt sein.

In der Arbeit von Copeland et al.[64] wurden für die Übergänge im System $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ Einsteinkoeffizienten mittels spektral gestreuter laserinduzierter Fluoreszenz bestimmt. Die Autoren weisen darauf hin, dass die Übergangsintensitäten von den angeregten OH-Rotationszuständen abhängen und die Messungen für den Zustand höchster Intensität (N´ = 5) durchgeführt wurden, der dem Besetzungsmaximum für die im Experiment

[64] Copeland R.A., Jeffries, J.B., Crosley, D.R.. (1987)

herrschende Temperatur entsprach. Die Abweichungen bei Anregung benachbarter Rotationszustände sind jedoch geringer als der experimentelle Messfehler[65].
In der vorliegenden Arbeit wurden die Übergänge

$$\ddot{U}_{v=0}: \quad A^2\Sigma^+ (v' = 0, J' = 9\tfrac{1}{2}) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 0, J'' = 9\tfrac{1}{2})$$

$$\ddot{U}_{v=1}: \quad A^2\Sigma^+ (v' = 1, J' = 2\tfrac{1}{2}) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 1, J'' = 2\tfrac{1}{2})$$

zum OH-Nachweis verwendet. Um das Konzentrationsverhältnis zu bestimmen, wurde das Intensitätsverhältnis des Übergangs $\ddot{U}_{v=0}$ (J=9½) zu $\ddot{U}_{v=0}$ (J=2½) aus einem Vergleich mit dem Anregungsspektrum[66] gewonnen. Es ergab sich:

$$I(\ddot{U}_{v=0}\ (J=2\tfrac{1}{2})) \,/\, I(\ddot{U}_{v=0}\ (J=9\tfrac{1}{2})) = 1{,}72$$

Zur Berechnung des Konzentrationsverhältnisses wurden die von Copeland et al. angegebenen Einsteinkoeffizienten nur für $\Delta v>0$ aufsummiert, da andere Übergange durch Verwendung des Filters blockiert wurden (Siehe Kap. 3.3.4.1).
Somit ergibt sich:

$$A_0 = \sum A_{ij}(v=0) = A_{01} + A_{02} + A_{03} = 5300 + 140 + 9 = 5450$$

$$A_1 = \sum A_{ij}(v=1) = A_{12} + A_{13} + A_{14} = 8700 + 870 + 75 = 9650$$

Das Verhältnis der mit den Einsteinkoeffizienten gewichteten Intensitäten von OH(v=0,1) entspricht dem Konzentrationsverhältnis. Die geringe, aber exakt nicht bekannte Rotationsabhängigkeit der Einsteinkoeffizienten ist bei der Fehlerabschätzung zu berücksichtigen.

[65] Copeland et al.; S. 428 ff. (1987)
[66] Kersten, Ch.; S. 27 (2000)

# 4 Modellierung mit detaillierten Reaktionsmechanismen

Die Grundlage für die Modellierung von Verbrennungssystemen stellen detaillierte Reaktionsmechanismen dar. Sie brauchen weder an den verwendeten Brennstoff noch an die Geometrien des Verbrennungssystems angepasst zu werden und gewähren Einsicht in die elementaren molekularen Prozesse während der Verbrennung. In diesem Kapitel werden ihre Entwicklung, Experimente zu ihrer Validierung und die Grundstruktur des in dieser Arbeit entwickelten Mechanismus kurz beschrieben.

## 4.1 Entwicklung

Prinzipiell ist es möglich, für die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen einen detaillierten Mechanismus zu entwickeln, der ohne validierte Basischemie auskommt, denn ein Reaktionsmechanismus ist nur ein formales System zur Beschreibung gewisser Eigenschaften von Verbrennungssystemen. Der Preis ist in aller Regel, dass einzelne Teile des Mechanismus nicht modular auf andere Mechanismen übertragbar, gute Simulationsresultate auf einen Brennstoff beschränkt und Rückschlüsse auf die Güte des kinetischen Systems und somit der einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten nicht mehr möglich sind.

Um ein tieferes Verständnis von Verbrennungsprozessen zu erlangen, ist es unabdingbar, die Entwicklung detaillierter Mechanismen eng an den Vergleich mit den Simulationsrechnungen zugrunde liegenden Experimenten zu koppeln. Desweiteren sind möglichst viele Brennstoffe und die charakterisierenden Messgrößen wie Flammengeschwindigkeiten, Zündverzugszeiten und Spezieskonzentrationen in die Validierung mit einzubeziehen. Im Falle eines umfassend validierten Reaktionsmechanismus lassen sich aus Sensitivitätsanalysen (siehe Kap. 2.2.4) die entscheidenden Elementarreaktionen z.B. für die Rußbildung oder die Flammengeschwindigkeit identifizieren. Man erhält so Hinweise auf Elementarreaktionen, für die Bedarf an neuen oder zuverlässigeren kinetischen Daten besteht. Der Modellierer erhält im Falle mäßiger Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment, Informationen

darüber, welche Elementarreaktionen auf ihre kinetischen Daten hin noch einmal überprüft werden sollten.
In bestimmten Fällen, wenn entscheidende Produkte aus verschiedenen Kanälen beim oxidativen Abbau experimentell nicht zu unterscheiden sind[67], kann man auf die Reaktionsflussanalyse (siehe Kap. 2.2.4) zurückgreifen, um eine Aussage zu treffen.

Nachfolgend werden die experimentellen Anordnungen und Messgrößen beschrieben, deren Simulation zur Verifikation des in dieser Arbeit vorgestellten Mechanismus dient.

## 4.2 Experimente zur Validierung

### 4.2.1 Stoßwellenexperimente

Messungen am Stoßwellenrohr stellen die verbreitetste Methode zur Ermittlung kinetischer Daten für hohe Temperaturen dar. Die Apparatur besteht aus einem durch eine Membran getrennten Hoch- und Niederdruckbereich, in der durch Bersten der Membran ein Verdichtungsstoß in den das Reaktionsgemisch enthaltenden Niederdruckteil läuft und dort einen sprunghaften Anstieg des Druckes und der Temperatur bewirkt. Unter diesen Bedingungen tritt bei geeigneten Gemischen Zündung ein. Insbesondere eignet sich diese Apparatur zur Bestimmung von Zündverzugszeiten (Induktionszeiten) ruhender homogener Gasgemische. Die Zündverzugszeit ist definiert als der Zeitraum, welcher zwischen Temperatursprung und Zündung des Reaktanten liegt. Messungen von Konzentrationen einzelner Spezies werden ebenfalls vorgenommen[68]. Zum dritten dient die Apparatur zur Ermittlung von Geschwindigkeitskoeffizienten bei hohen Temperaturen.

[67] Vgl. z.B. Amnéus, P. ; S. 69/70 : $CH_3O$, $CH_2OH$ sind experimentell schwer zu unterscheiden, widersprüchliche Angaben in der Literatur, über welche Spezies der Hauptkanal beim oxidativen Abbau von Methanol läuft
[68] Siehe. z.B. Friedrich, G. (2002)

### 4.2.2 Experimentelle Untersuchungen von Flammen

Im Gegensatz zu homogenen Reaktoren treten in Flammen neben chemischen Reaktionen auch noch Transportphänomene (Diffusion, Thermodiffusion) auf. Stationäre Flammen eignen sich zur Beschreibung der stationären Oxidation in Brennräumen. Mit der Messung freier Flammengeschwindigkeiten sowie von Spezieskonzentrationen und Flammentemperaturen bietet sich somit eine weitere Möglichkeit zur Validierung chemischer Oxidationsprozesse.

Um eine Flamme örtlich auflösen zu können, sind Flammendicken von $\geq 3$ mm nötig, weshalb meist Niederdruckflammen ($0{,}001 \leq p \leq 0{,}05$ bar) untersucht werden. Experimentell werden laminare flache Flammen bei niedrigen Drücken auf Spezialbrennern präpariert, wobei eine poröse Sinterplatte die Flamme stabilisiert. Hierbei sollte die Gasgeschwindigkeit derart reguliert werden, dass die Flamme so leicht als möglich aufsitzt, damit ein störender Einfluss der Sinterplatte (z.B. durch heterogen katalysierte Reaktionen) minimiert wird.

Der Zustand einer Flamme ist vollständig beschrieben, wenn Geschwindigkeit, Temperatur, Gaszusammensetzung, Druck und Dichte bekannt sind[69]. Die Messverfahren für die Größen werden im Folgenden kurz dargestellt:

**Geschwindigkeitsmessung:** Eine wichtige Methode ist die Messung mit einem Hitzdraht – Anemometer, der in das Strömungsfeld eingebracht wird. Daneben existieren mehrere Ausführungen der Teilchenspur Methode, die heute insbesondere in Form der Laser-Doppler-Anemometrie bzw. Velocimetrie (LDA, LDV) angewandt wird.

**Konzentrationsmessung:** Eine häufig verwendete Methode ist Probenentnahme mittels Mikrosonden, die aus katalytisch inaktivem Quarz bestehen[70]. Die nach der Entnahme gekühlten Proben werden zur Analyse einem Massenspektrometer zugeführt.

Ähnlich arbeitet die Molekularstrahl-Massenspektroskopie. Durch Einführen einer hoch evakuierten Sonde bildet das Probengas einen in das Sondeninnere expandierenden Molekularstrahl aus, der aufgrund des Joule-Thomson-Effektes erheblich abgekühlt wird. Der Molekularstrahl wird anschließend massenspektroskopisch untersucht. Da Radikale

[69] Siehe Warnatz, J.; Maas, U, Dibble, R.W. (1997)
[70] siehe z.B. Atakan et al. (1998)

während der Probenentnahme in der Sonde weiterreagieren können, lassen sich nur Konzentrationen stabiler Spezies genau messen.

**Temperaturmessung:** Eine einfache Methode ist die Messung mittels Thermoelementen (z.B. Platin/Platin-Rhodium-Elemente), jedoch mit dem Nachteil einer aktiven Störung der Flamme, wodurch Messfehler von ± 100 K auftreten können. Auch bei der Na-Linienumkehr-Methode wird die Flamme durch Zugabe von Natrium gestört. Aufwendigere Methoden ohne Störung der Flamme stellen die Temperaturmessverfahren mittels CARS[71]- und LIF-Spektroskopie dar.

## 4.3 Grundstruktur des Mechanismus

### 4.3.1 Das Knallgassystem

Das Herz eines jedes detaillierten Mechanismus für die Kohlenwasserstoffoxidation bildet das Knallgas- ($H_2/O_2$) und das $CO/CO_2$-System. Einige Reaktionen des $H_2/O_2$-Systems sind stark verzweigend oder kettenabbrechend und bestimmen ganz wesentlich die Geschwindigkeit der Verbrennung, also Flammengeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten, aller Brennstoffe.

Die Reaktion $H + O_2 \rightarrow OH + O$, bei der aus einem zwei Radikale entstehen, trägt besonders zur Kettverzweigung bei.

Das System selbst ist relativ klein, es besteht aus 8 Spezies und nicht mehr als 40 Reaktionen. Die Moleküle im System sind Sauerstoff ($O_2$), Wasserstoff ($H_2$), Wasser ($H_2O$) und Wasserstoffperoxid ($H_2O_2$). Die Radikale sind Sauer- und Wasserstoffatome, sowie das Hydroxyl- (OH) und das Hydroperoxylradikal ($HO_2$).

Da $H_2/O_2$-Mischungen hoch reaktiv sind und die Spezies aus wenigen Atomen bestehen, stellt es ein sowohl experimentell als auch theoretisch relativ einfach zu beschreibendes System dar. Dennoch hat es mit der Entflammbarkeit im Niedertemperaturbereich und unterschiedlichen Explosionsgrenzen im Nieder- und Hochdruckbereich komplizierte Charakteristika, die mit unterschiedlichen Druck- und Temperaturabhängigkeiten

[71] Coherent Anti-Stokes Raman scattering, kohärente Anti-Stokes Raman Streuung

konkurrierender Reaktionen zusammenhängen[72,73].

In der Geschichte der Verbrennungsforschung haben die Arbeiten über das Knallgassystem wesentlich zum Verständnis von Explosionen und zur Entwicklung grundlegender Konzepte, wie z.B. Konkurrenz von Verzweigungs-/Abbruchreaktionen, Explosionsgrenzen und druckabhängigen Reaktionen beigetragen.

### 4.3.2 Das $CO/O_2$-System

Die $CO/CO_2$-Chemie bildet das zweite Standbein jedes detaillierten Mechanismus für die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. So sind die Reaktionen von CO nach $CO_2$ stark exotherm und für einen Großteil der Wärmeentwicklung während der Verbrennung verantwortlich. Der $CO/O_2$-Mechanismus besteht im Allgemeinen aus 7-8 Spezies und 8-12 Reaktionen. Der in dieser Arbeit verwendete Mechanismus von Warnatz (siehe Anhang) ist relativ klein und enthält 7 Spezies und 8 Reaktionen.

Verglichen mit anderen chemischen Reaktionen geschieht die Umwandlung von CO zu $CO_2$ erst in einer späten Phase der Verbrennung. Der Grund dafür ist nicht nur, dass CO erst gebildet werden muss, sondern auch, dass die verantwortlichen Reaktionen erst bei hohen Temperaturen ablaufen.

Zündverzugszeiten sind aufgrund dieser Tatsache relativ unsensitiv gegenüber Änderungen der Koeffizienten im $CO/CO_2$-System. Wegen ihres Einflusses auf die Wärmentwicklung zählen hingegen einige $CO/CO_2$-Reaktionen zu den sensitivsten bezüglich der Flammengeschwindigkeiten (siehe Kap. 6.4).

Die Geschwindigkeitskoeffizienten vor allem der sensitivsten Reaktionen sowohl des Knallgas- als auch des $CO/CO_2$-Systems sind in zahlreichen Arbeiten über weite Temperatur und Druckbereiche untersucht worden. Die gute experimentelle Zugänglichkeit der Reaktionen, sie lassen sich wegen der kleinen Systeme relativ leicht isolieren, und die Anwendbarkeit quantenchemischer Rechenverfahren aufgrund der kleinen Teilchen spiegeln sich in weitgehend konsistenten Werten für die Geschwindigkeitskonstanten in der Literatur wider. Als Fundament des Mechanismus haben sie einen großen Einfluss auf viele Eigenschaften des gesamten

[72] Griffiths, J.F.; Barnard, J.A.; S. 172 (1959)
[73] Hoyermann, K. : Handbuch des Explosionsschutzes, Kap. 3.2, Steen (Hrsg.), 2000

Verbrennungssystems und es gelten hohe Ansprüche bezüglich ihrer Validierung. Die in dieser Arbeit verwendete Knallgas- und $CO/CO_2$-Chemie von Warnatz[74] für den Hochtemperaturbereich (T über 1100 K) ist ein etabliertes und umfangreich validiertes System.

### 4.3.3. Kohlenwasserstoffe

Die Verbrennung im Hochtemperaturbereich wird durch Abstraktions- und, vor allem in brennstoffreichen Gemischen durch Pyrolysereaktionen initiiert. Die entstandenen Radikale reagieren im Falle langkettiger Kohlenwasserstoffe schnell zu C1 und C2 Spezies weiter, bevor sie oxidiert werden[75].

Aus diesem Grund sind es bei der Verbrennung aller Kohlenwasserstoffe vor allem die C1- und C2-Reaktionen, also Reaktionen von Spezies die ein oder zwei C-Atome enthalten, die neben Knallgas- und $CO/O_2$-System die Flammengeschwindigkeiten stark beeinflussen. Ein Blick auf die Sensitivitätsanalysen im Validierungsteil (Kapitel 6.4) zeigt dies deutlich. Auch Konzentrationen wichtiger hochreaktiver Radikale wie $CH_3$, $CH_2$ und CH werden durch C1/C2-Reaktionen beherrscht. Bei der Entstehung von Ruß und auch bei der Bildung von Stickoxiden läuft der erste Schritt oft über Reaktionen dieser Radikale und somit werden ihre Konzentrationen in Verbrennungssystemen zu einem anspruchsvollen Testfall eines jeden detaillierten Mechanismus, der zur Simulation von Ruß- und NOx-Bildung eingesetzt wird.

Die Niedertemperaturverbrennung ist komplizierter und wird hier nicht beschrieben, da der in dieser Arbeit vorgestellte Mechanismus für den Hochtemperaturbereich entwickelt wurde. Eine Einführung hierzu ist in der Monographie von Griffiths und Barnard zu finden.[76]

---

[74] Karbach, V. (1997)
[75] Nilsson , D. ; S. 38 (2001)
[76] Griffiths, J.F.; Barnard, J.A. ; Kap. 7, S. 125 ff. (1995)

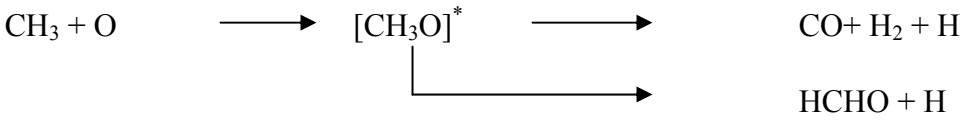
# 5 Messergebnisse und Diskussion

## 5.1 Die Reaktion von Methyl mit O-Atomen

### 5.1.1 Einleitung

Die Reaktion von Methylradikalen mit O-Atomen spielt eine zentrale Rolle in der Hochtemperaturverbrennung aller Kohlenwasserstoffe. In einer stöchiometrischen Methanflamme werden nahezu 100 % des Brennstoffs zu $CH_3$ umgewandelt und wiederum 62 % davon reagieren mit O-Atomen weiter (siehe Kapitel 6.3). Längerkettige Kohlenwasserstoffe zerfallen bei hohen Temperaturen zuerst in kleine C1/C2-Spezies, bevor sie oxidiert werden.

Die Reaktionskanäle von $CH_3$ + O und ihre jeweiligen Anteile sind in der Literatur umstritten. Erst 1990 wurde von Leone et. al. neben der Bildung von Formaldehyd und H-Atomen ein weiterer Produktkanal zu CO, $H_2$ und H gefunden und mit einem Anteil von 40% quantifiziert. In neueren Veröffentlichungen von Fockenberg et al.[77, 78] wird ein niedrigerer Anteil von 18 % angegeben. Es wird heute von folgendem Mechanismus ausgegangen:




Das wissenschaftliche Interesse am Verständnis der Methanoxidation erfährt durch die stetig zunehmende Verwendung von Naturgas (ca. 80-90% Methananteil) als Brenn- und Treibstoff eine Steigerung. Ohne die genaue Kenntnis der Kanalanteile dieser Schlüsselreaktion der Hochtemperaturverbrennung ist z.B. eine korrekte Beschreibung der C-Atomflüsse in einer Methanflamme nicht möglich (Kap 6.3).

### 5.1.2 Produkte, Messwerte und Auswertung

Die Produkte und das Produktkanalverhältnis der Reaktion $CH_3$ + O wurden mit dem

[77] Fockenberg et al. (1999)
[78] Fockenberg et al. (2000)

Versuchsaufbau FT-IR bestimmt. Die Konzentrationseichung von Formaldehyd stellte dabei eine experimentelle Herausforderung dar. Formaldehyd ist handelsüblich in wässriger Lösung mit ca. 30 % Anteil erhältlich.

In der Gasphase über diesen Lösungen liegt HCHO in monomerer, dimerer und polymerer Form vor. Reines, gasförmiges monomeres Formaldehyd ist deshalb schwierig bezüglich der Konzentration zu quantifizieren. Aus diesem Grund kam ein anderes Verfahren zur Anwendung. Über eine vollständige C-Atom-Massenbilanz, in die alle C-Atome enthaltenden Produkte und die Eduktabnahme des Methylvorläufers $CH_3I$ eingingen, gelang es für Formaldehyd einen Absorptionskoeffizienten zu bestimmen. Die Massenbilanz wurde für eine Mischung mit einer hohen O-Atom-Anfangskonzentration durchgeführt, damit ein möglichst hoher Anteil an Produkten aus $CH_3$ + O in die Massenbilanz eingeht.

Als $CH_3$ Vorläufer kam $CH_3I$ zum Einsatz, O-Atome im elektronischen Grundzustand wurden durch Photolyse von $SO_2$ erzeugt. Die gängige $CH_3$-Quelle Aceton war nicht geeignet, da mit CO als Photolyseprodukt eine genaue Eichung von CO als Reaktionsprodukt nicht mehr möglich gewesen wäre. Es wurden Experimente für drei unterschiedliche Mischungen aus Vorläufersubstanzen und dem Badgas Argon durchgeführt. Alle Messungen fanden bei Zimmertemperatur und einem Gesamtdruck von 4 mbar statt. Es wurden 100-fach gemittelte IR-Produktspektren in Intervallen von 100 Photolysen bei 193 nm aufgenommen

Die IR-Produktspektren wurden gemäß der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Methode ausgewertet. Die CO-Konzentration wurde über Vergleich mit bei dem selben Druck aufgenommenen Reinstoffspektren bestimmt, die Konzentrationen von Formaldehyd und der in die Massenbilanz eingehenden Spezies durch Integration von Reinstoffspektren gleicher Absorbanz (vgl. 3.3.1), wobei für HCHO der über die C-Atom-Massenbilanz erhaltene Absorptionskoeffizient verwendet wurde.

Die Abbildungen 14-16 zeigen exemplarisch die Weiterverarbeitung des Ausgangs-Produktspektrums. Nachdem die Spektren der verbrauchten Edukte hinzuaddiert wurden (Abb. 14), werden sukzessive die der gebildeten Produkte abgezogen. Man erhält ein fast reines Spektrum von Formaldehyd (Abb. 16 b), das als Referenzspektrum zur

Bestimmung der HCHO-Konzentration verwendet wird. Das rotationsaufgelöste CO-Spektrum (Abb. 16 c)) ermöglicht die genaue Bestimmung der CO-Konzentration über Spektrenvergleich. Die flache Linie (Abb. 16 d)) im Bereich der C-C-Gerüstschwingungen zeigt, dass keine Produkte in der Massenbilanz übersehen wurden.

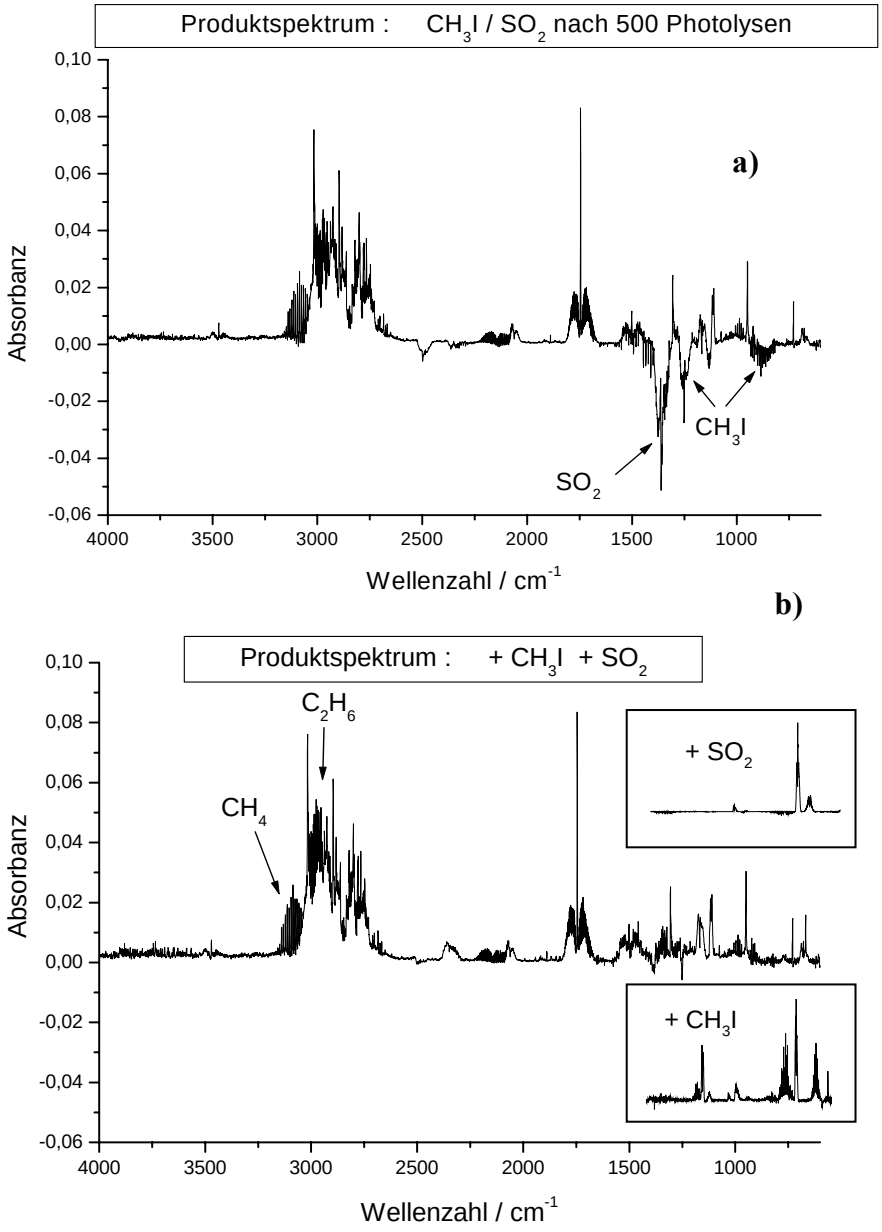



**Abbildung 14, a)** Reaktion $CH_3$ + O, Produktspektrum b) Produktspektrum nach Addition der verbrauchten Vorläufersubstanzen

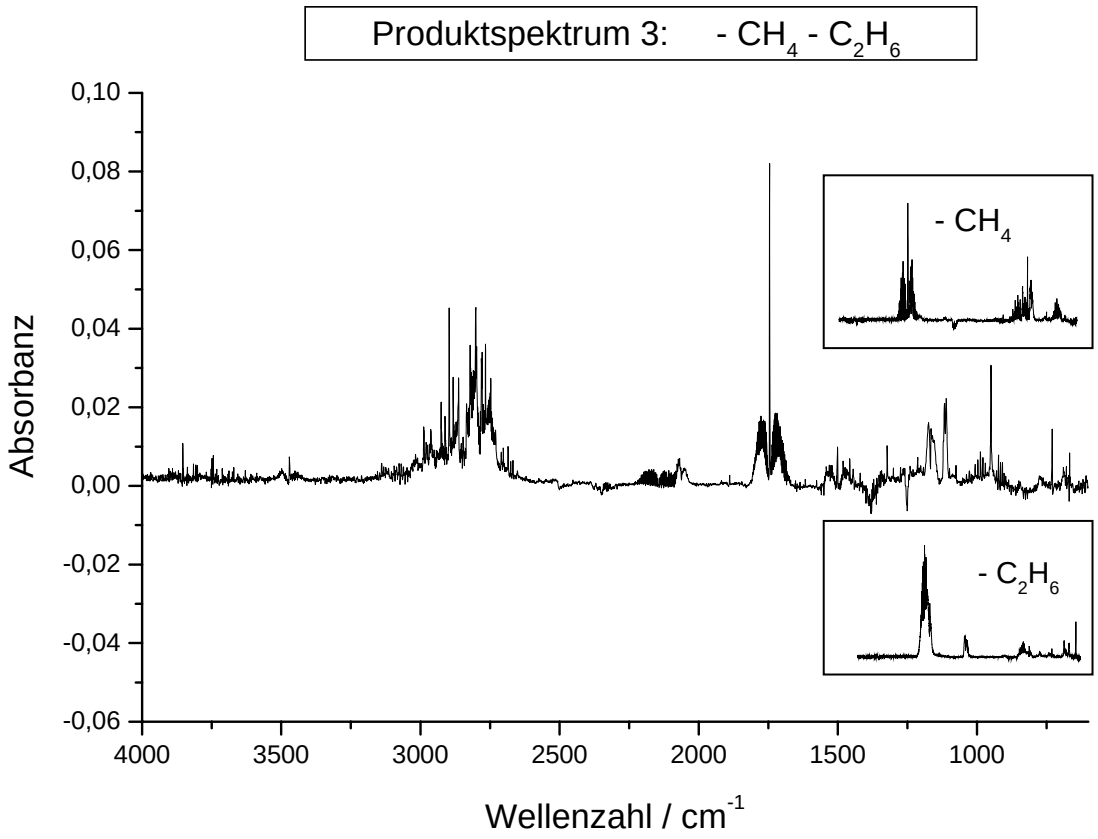



**Abbildung 15,** Reaktion $CH_3$ + O, Produktspektrum nach Addition der Vorläufersubstanzen sowie Subtraktion von Methan und Ethan

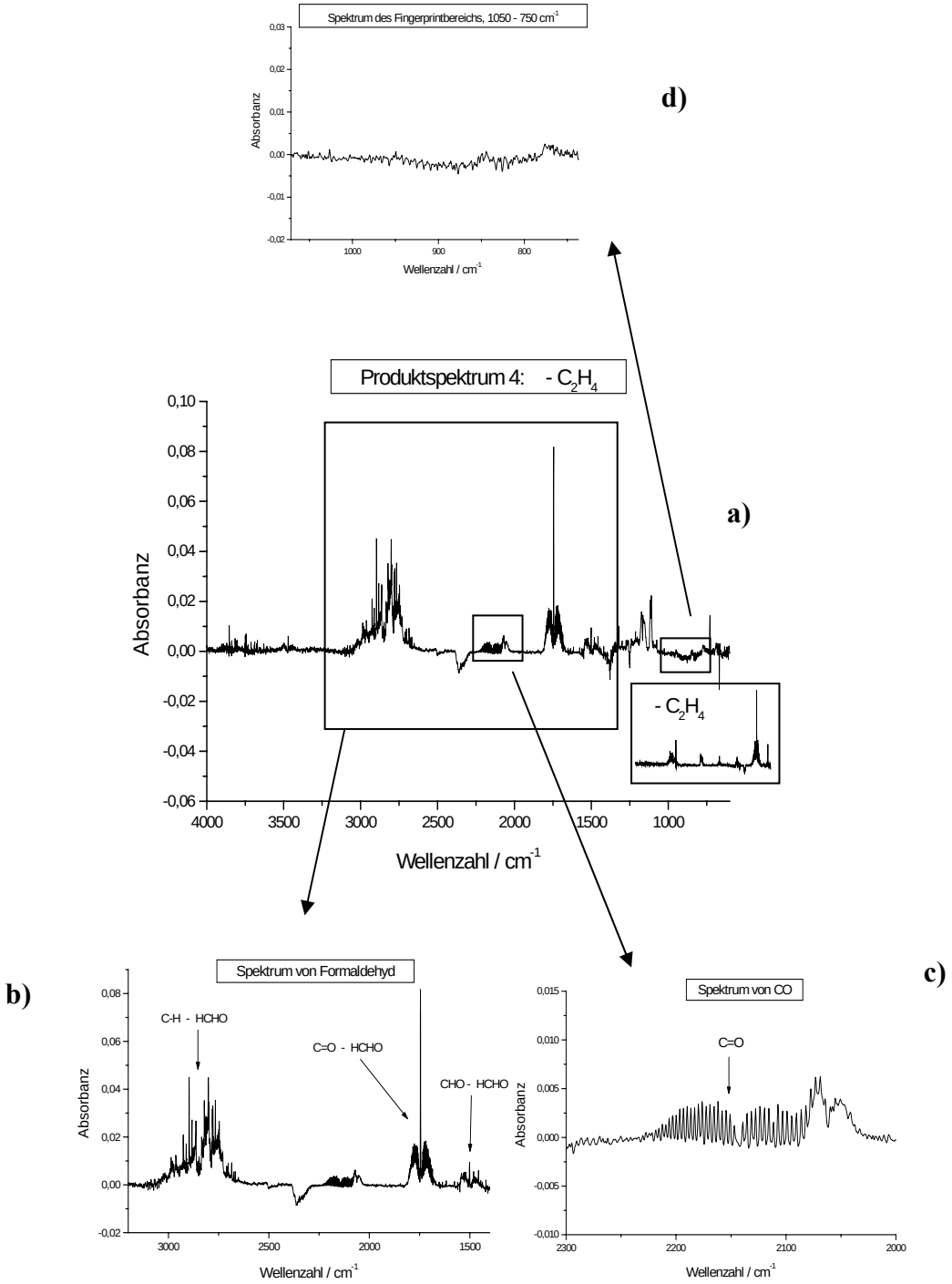



**Abbildung 16, a)** Reaktion $CH_3$ + O, Produktspektrum wie Abb. 9 zusätzlich ohne Ethen, **b)** Spektrum Formaldehyd, Ausschnitt von a), **c)** Spektrum CO-Streck-Schwingung von Kohlenmonoxid, **d)** Residuum des Fingerprintbereichs der C-C-Gerüstschwingungen

Tabelle 1 und Abbildung 17 geben Ergebnisse der Massenbilanz wieder. Tabelle1 enthält die in die Massenbilanz eingehenden Spezieskonzentrationen. Der Wert p(HCHO) ergibt sich aus der C-Atom-gewichteten Differenz aus p($CH_3I$/Vorläufer) und der Summe der $p_i$ der C-Atom-haltigen Produkte. Abbildung 17 stellt die aus diesen Werten resultierende Eichkurve für Formaldehyd dar. Integriert wurde zwischen 1748-1743 $cm^{-1}$.

Messbedingungen: p($CH_3I$) = 0,4 mbar, p($SO_2$) = 1,4 mbar, Badgas: Argon, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K

| $p_{verb}$ ($CH_3I$) /mbar | p($CH_4$) / mbar | p($C_2H_6$) /mbar | p($C_2H_4$) /mbar | p(CO) /mbar | p(HCHO) /mbar |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,029 | 0,55 | 0,4 | 0,01 | 0,007 | 0,0083 |
| 0,035 | 0,6 | 0,55 | 0,025 | 0,008 | 0,0095 |
| 0,051 | 1,05 | 0,75 | 0,025 | 0,0115 | 0,0135 |
| 0,057 | 1,1 | 0,85 | 0,075 | 0,0125 | 0,015 |
| 0,08 | 1,4 | 1,3 | 0,1 | 0,017 | 0,021 |

**Tabelle 1,** Spezieskonzentrationen, die in die Massenbilanz eingehen

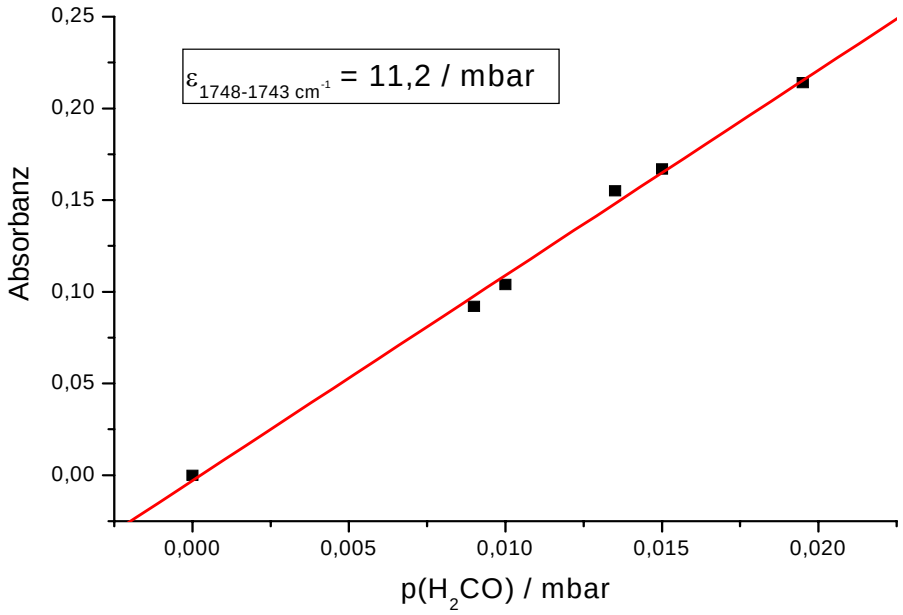



**Abbildung 17,** Auftragung der aus einer Massenbilanz bestimmten Formaldehyd Konzentration gegen die integrierte Absorbanz zwischen 1748 – 1743 $cm^{-1}$.

Die Abbildungen 18-20 beschreiben die Produktbildung mit zunehmendem Umsatz, es werden die Partialdrücke der gebildeten Produkte als Funktion des Eduktumsatzes aufgetragen, wobei das Verhältnis der Geradensteigungen dem Verhältnis der Kanalanteile entspricht (Vgl.3.3.1).

**Messung 1:** Mischung mit $p(CH_3I)$ = 0,6 mbar, $p(SO_2)$ = 0,2 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch $CH_3I$ / mbar | p(HCHO) / mbar | p(CO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,03 | 0,00545 | 0,0045 |
| 0,05 | 0,00903 | 0,007 |
| 0,07 | 0,01152 | 0,009 |
| 0,085 | 0,01352 | 0,012 |

**Tabelle 2,** Messwerte zu Messung 1

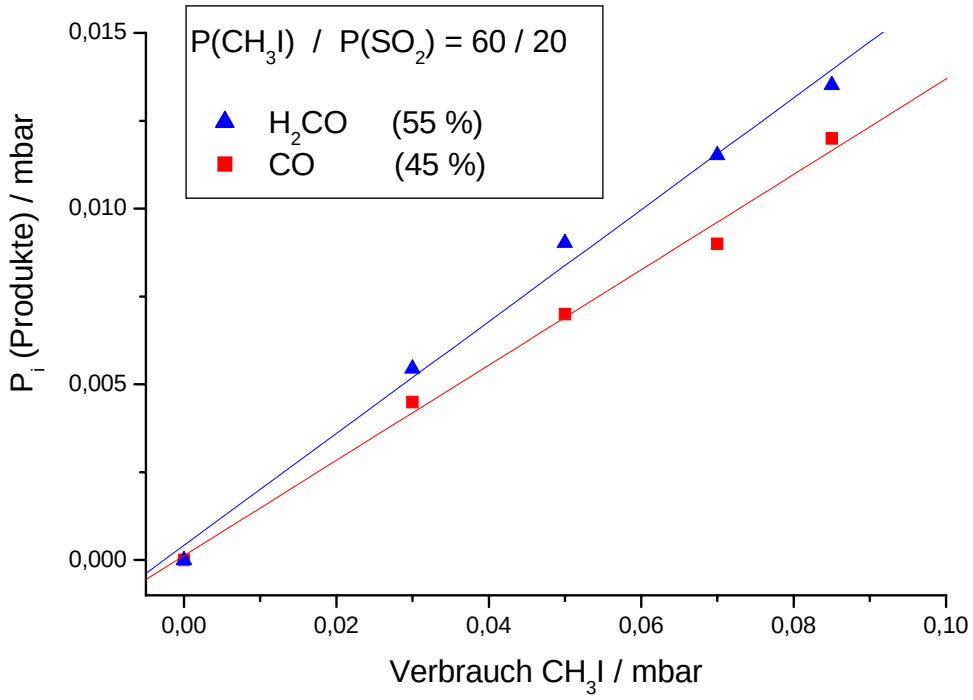



**Abbildung 18,** Reaktion $CH_3$ + O, Mischung mit $p(CH_3I)$ = 0,6 mbar, $p(SO_2)$ = 0,2 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte HCHO und CO gegen den Verbrauch des Methylvorläufers $CH_3I$.

**Messung 2:** Mischung mit $p(CH_3I)$ = 0,6 mbar, $p(SO_2)$ = 0,3 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch $CH_3I$ / mbar | p(HCHO) / mbar | p(CO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,03 | 0,0067 | 0,0045 |
| 0,045 | 0,01054 | 0,007 |
| 0,065 | 0,01308 | 0,009 |
| 0,08 | 0,01577 | 0,012 |

**Tabelle 3,** Messwerte zu Messung 2

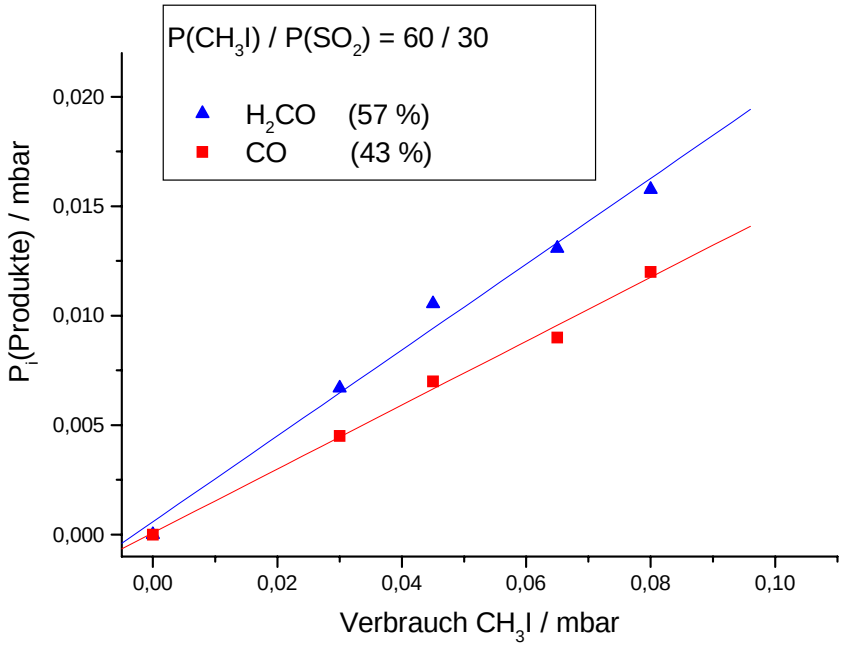



**Abbildung 19,** Reaktion $CH_3$ + O, Mischung mit $p(CH_3I)$ = 0,6 mbar, $p(SO_2)$ = 0,3 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte HCHO und CO gegen den Verbrauch des Methylvorläufers $CH_3I$

**Messung 3:** Mischung mit $p(CH_3I)$ = 0,4 mbar, $p(SO_2)$= 1,4 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch $CH_3I$ / mbar | p(HCHO) / mbar | p(CO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,029 | 0,007 | 0,0083 |
| 0,035 | 0,008 | 0,0095 |
| 0,051 | 0,0115 | 0,0135 |
| 0,057 | 0,0125 | 0,015 |
| 0,08 | 0,017 | 0,021 |

**Tabelle 4,** Messwerte zu Messung 3

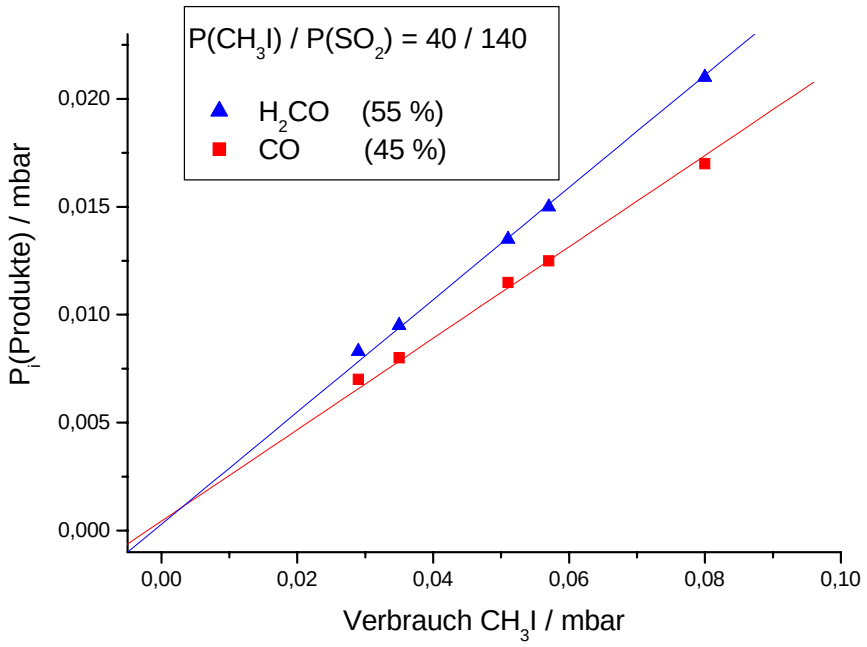



**Abbildung 20,** Reaktion $CH_3$ + O, Mischung mit $p(CH_3I)$ = 0,4 mbar, $p(SO_2)$ = 1,4 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte HCHO und CO gegen den Verbrauch des Methylvorläufers $CH_3I$

### 5.1.1 Weitere Auswertung

Die Messungen 1-3 zeigen, dass eine Variation der Methyl und O-Atom Anfangskonzentrationen keine Änderung der gemessenen Kanalanteile bewirkt. Sie wurden durch Simulationsrechnungen ergänzt, um den Einfluss von Folgereaktionen auf das Konzentrationsverhältnis von CO zu HCHO abzuschätzen. Die Berechnungen wurden zu den Messungen 1 und 3, eine mit großem - und eine mit geringem O-Atomüberschuss, durchgeführt. Aus den Konzentrationen von $CH_3I$ und $SO_2$ wurden über die Absorptionskoeffizienten (Basis 10, $CH_3I$: 48 mol/m$^2$, $SO_2$: 252 mol/m$^2$)[79] und die Energie des Laserstrahls in der Reaktionszelle berechnet. Die Abbildungen 21, 22 und Tabelle 5 geben die Ergebnisse der Simulationsrechnungen wieder, Tabelle 6 enthält das für die Rechnungen verwendete Reaktionssystem.

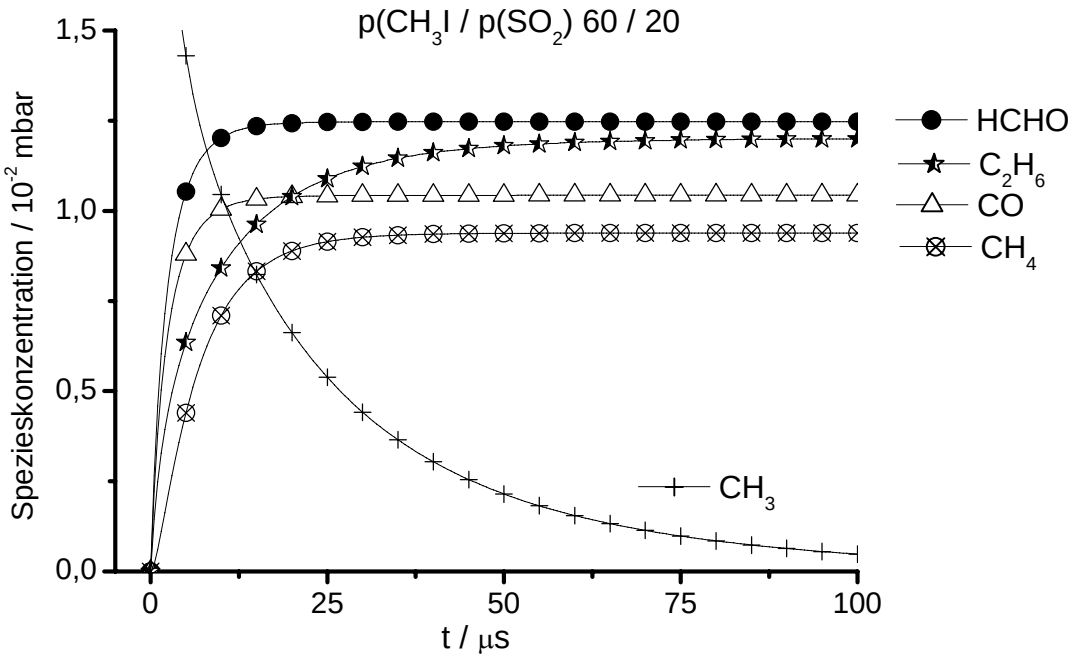



**Abbildung 21,** Simulation der Konzentrationsprofile der Spezies $CH_4$, $C_2H_6$, CO und HCHO zu Messung 1

[79] Bestimmt wie in Kapitel 3.3.4.2 beschrieben

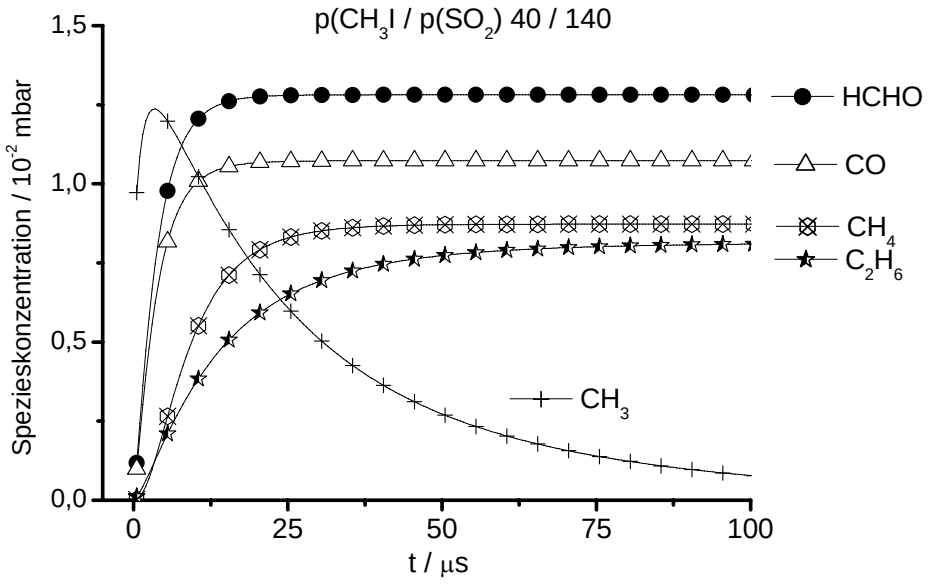



**Abbildung 22,** Simulation der Konzentrationsprofile der Spezies $CH_4$, $C_2H_6$, CO und HCHO zu Messung 3

| | $p(CH_4)$ / $10^{-2}$mbar | $p(C_2H_6)$ / $10^{-2}$mbar | p(CO) / $10^{-2}$mbar | p(HCHO) / $10^{-2}$mbar | p(CO) / p(HCHO) |
|---|---|---|---|---|---|
| Messung1 | 0,8 | 1,2 | 0,75 | 1,05 | 42/58 |
| Simulation | 0,89 | 1,2 | 1,04 | 1,25 | 45/55 |
| Messung3 | 1,05 | 0,75 | 1,15 | 1,35 | 46/54 |
| Simulation | 0,87 | 0,81 | 1,07 | 1,28 | 46/54 |

**Tabelle 5,** Konzentrationen der Spezies $CH_4$, $C_2H_6$, CO, und HCHO, experimentell bestimmt und simuliert für die Messungen 1 und 3.

**Das Reaktionssystem**

| Reaktion | | | k | Referenz |
|---|---|---|---|---|
| CH3 + O | → | CO + $H_2$ +H | $k=3.0\cdot10^{13}$ | diese Arbeit |
| CH3 + O | → | HCHO + H | $k=3.6\cdot10^{13}$ | diese Arbeit |
| CH3 + CH3 | → | C2H6 | $k=2.8\cdot10^{13}$ | Baulch et al. (1992) |
| CH3 + H | → | CH4 | $k=5.0\cdot10^{13}$ | Baulch et al. (1992) |
| CH3 + OH | → | CH3OH | $k=5.0\cdot10^{13}$ | Baulch et al. (1994) |
| CH3 + I | → | CH3I | $k=7.0\cdot10^{12}$ | Mulenko (1987) |
| CH3I + O | → | CH3 +IO | $k=4.7\cdot10^{12}$ | Gilles et al. (1996) |
| CH3I+H | → | CH3 + HI | $k=4.0\cdot10^{12}$ | Sillesen et al. (1993) |
| CH3I+OH | → | CH2I + H2O | $k=4.4\cdot10^{10}$ | Demore et al. (1997) |
| HCHO+O | → | OH + CO + H | $k=1.0\cdot10^{11}$ | Demore et al. (1997) |
| HCHO+OH | → | H2O + CO + H | $k=5.5\cdot10^{12}$ | Demore et al. (1997) |
| HCHO + H | → | CO +H2 +H | $k=3.0\cdot10^{10}$ | Baulch et al. (1994) |
| CH3O + O | → | CH3 + O2 | $k=1.5\cdot10^{13}$ | Baulch et al. (1992) |
| CH3O + O | → | HCHO + OH | $k=6.0\cdot10^{12}$ | Tsang und Hampson (1986) |
| CH3O+H | → | HCHO + H2 | $k=1.8\cdot10^{13}$ | Baulch et al. (1992) |
| IO + O | → | O2 + I | $k=7.2\cdot10^{13}$ | Demore et al. (1997) |
| IO + IO | → | O2 + I2 | $k=3.0\cdot10^{12}$ | Harwood et a. (1997) |
| IO + IO | → | O2 + I + I | $k=3.2\cdot10^{12}$ | Clyne und Cruse (1970) |
| OH + O | → | O2 + H | $k=2.0\cdot10^{13}$ | Demore et al. (1997) |
| OH + OH | → | H2O + O | $k=1.1\cdot10^{12}$ | Demore et al. (1997) |
| OH + H | → | H2O | $k=1.0\cdot10^{10}$ | Baulch et al. (1992) |
| OH + C2H6 | → | C2H5 + H2O | $k=1.5\cdot10^{11}$ | Baulch et al. (1992) |
| CH2I + CH2I | → | C2H4I2 | $k=2.4\cdot10^{13}$ | Sehested (1994) |

**Tabelle 6,** Reaktionssystem für die Simulation der Spezieskonzentrationen für die Messungen 1 und 3, $CH_3$ + O

Die Abweichungen des Verhältnisses der simulierten Endkonzentrationen von CO und HCHO zu dem im Schema eingestellten Verhältnis liegen mit 2 % deutlich unter der Messungenauigkeit. Die Konzentrationen der Hauptprodukte der Primär- und Sekundärreaktionen wurden korrekt vorhergesagt. Somit ist belegt, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Annahme der „Konservierung“ der Primärproduktverteilung gerechtfertigt ist.

Die qualitative und quantitative Auswertung der IR-Spektren der Messungen 1-3 führt zu der folgenden Produktkanalverteilung der Reaktion von Methyl mit O-Atomen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CH_3 + O$ | $\rightarrow$ | $HCHO + H$ | $(55 \pm 5)\%$ |
| | $\rightarrow$ | $CO + H_2 + H$ | $(45\pm5)\ \%$ |

### 5.1.2 Diskussion

In der eigenen Arbeitsgruppe wurden die Produkte von $CH_3$ + O mit einem weiteren Versuchsaufbau untersucht. In den Experimenten von M. Hold[80] wurde in einer direkten massenspektrometrischen Messung der Primärproduktverteilung mit (54±6 )% für HCHO + H und (46±6)% für CO + $H_2$ + H dasselbe Kanalverzeigungsverhältnis gefunden. Indirekt bestätigt werden die Ergebnisse, wenn man sie mit den Arbeiten von Slagle et al[81]. und Hoyermann et al.[82] zu $C_2H_5$ + O vergleicht. Der über die Massenbilanz bestimmte Absorptionskoeffizient für HCHO wurde auch für die Auswertung der Experimente zu $C_2H_5$ + O verwendet. Die Resultate stimmen exakt mit denen von Slagle et al. und Hoyermann und Olzmann überein. Somit liegen für die Reaktionen $CH_3$ + O und $C_2H_5$ + O eine Vielzahl von in sich konsistenten experimentellen und theoretischen Untersuchungen vor.

Es gibt zahlreiche weitere Untersuchungen zur Reaktion $CH_3$ + O. Bis 1990 galt die Bildung von Formaldehyd und H-Atomen als einziger Produktkanal. Leone et al.[83] geben für den mittels zeitaufgelöster FT-IR Chemilumineszenz entdeckten Kanal zu CO in ihrer Arbeit einen Wert von 40 % an, in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit.

In neueren Experimenten konnten Fockenberg et al.[84] ebenfalls den CO-Kanal für $CH_3$ + O nachweisen. In ihre Analyse der Produktkanalverteilung fanden sie Werte von (18±3) für den CO-Kanal. Die Ursachen für die Abweichung können in den spezifischen

[80] Hold, M. (2002)
[81] Slagle et al. (1988)
[82] Hoyermann et al. (1999)
[83] Leone et al. (1990)
[84] Fockenberg et al. (1999), (2000)

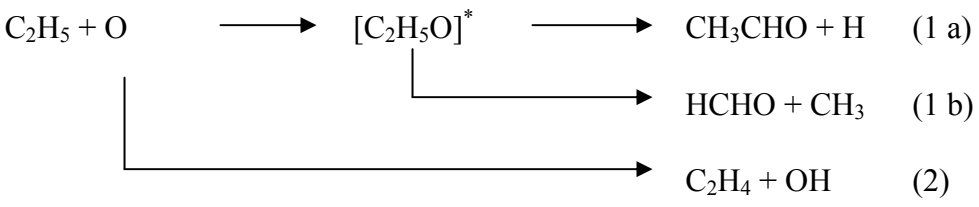
Schwierigkeiten der von Fockenberg et al. in ihren Experimenten angewandten CO-Kalibrierug mittels IR-Laser liegen, die durch Streueffekte erschwert wird.

Die vorliegenden experimentellen Daten zur Produktkanalverteilung von $CH_3$ + O belegen eindeutig die Existenz des Kanals zu CO, $H_2$ und H und sprechen für einen Kanalanteil von 40 – 45 %.

## 5.2 Die Reaktionen von Ethyl mit O-Atomen

### 5.2.1 Einleitung

Die Reaktion von Ethyl mit O-Atomen ist ein wichtiger Ethylabbaukanal in der Ethanoxidation bei hohen Temperaturen. Die bisherigen Untersuchungen sprechen für das folgende Reaktionsschema:




Ein Weg führt über ein energetisch hoch angeregtes Ethoxyradikal, das in der Folge unter C-C und C-H Bindungsbruch schnell zerfällt. Ein weiterer Weg führt über die direkte H-Abstraktion zu Ethen und OH. Es gibt in der Literatur eine Vielzahl experimenteller und theoretischer Untersuchungen zu dieser Reaktion.

In der Arbeit von Slagle et al.[85] wurden die drei genannten Produktkanäle gefunden, mit 44% absolutem Anteil für (1 a) 32 % für (1 b) und 24 % für (2).

RRKM Rechnungen von Olzmann und Viskolcz[86] bestätigen die das Verhältnis von (1 a) zu (1 b) und schließen eine Bildung von OH über das Ethoxyradikal in dem gemessenen Umfang aus.

[85] Slagle et al. (1988)
[86] Hoyermann et al. (1999)

In FT-IR-Chemilumineszenz Experimenten von Reid et al.[87]. zeigt OH (v = 1-5) eine nicht thermische Verteilung, was auf einen Abstraktionskanal hindeutet.

In die RRKM-Rechnungen gehen die Barrieren für die C-C- und C-H-Bindungsbrüche ein. Der Vergleich von Experiment und Rechnung ist ein Test, sowohl auf die Genauigkeit der Rechnung als auch des Experimentes. Die Thermolyse von Alkoxyradikalen ist eine Schlüsselreaktion für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei niederer und mittlerer Temperatur[88]. Eine verlässliche Beschreibung ist nur bei genauer Kenntnis der Barrierengrößen möglich.

Für den Geschwindigkeitskoeffizienten liegen die Literaturwerte [89, 90] zwischen $1{,}75 \cdot 10^{13}$ $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ und $1{,}3 \cdot 10^{14}$ $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Diese starke Diskrepanz lässt weitere Messungen erforderlich erscheinen.

Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit war es, für die Reaktion von Ethyl mit O-Atomen die Produktkanäle zu quantifizieren, über die Bestimmung des Besetzungsverhältnisses von OH (v=0,1) Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu gewinnen und den Geschwindigkeitskoeffizienten mit einer bisher noch nicht eingesetzten Methode zu bestimmen.

### 5.2.2 Produkte, Messerwerte und Auswertung

Die Produkte und die Produktkanalverteilung der Reaktion $C_2H_5$ + O wurde mit der in Kapitel 3.2 beschrieben Apparatur FT-IR bestimmt.

Es wurden mit Diethylketon, einer Mischung aus $C_2H_6/CFCl_3$ und Ethyliodid drei verschiedene Ethylvorläufer eingesetzt:

1) Diethylketon wurde in Voruntersuchungen in Abwesenheit von $SO_2$ photolysiert und IR-Spektren der Photolyseprodukte aufgenommen. Es ergab sich die folgende Charakterisierung des Photolyseprozesses aus der Auswertung der Spektren:

[87] Reid et al. (2000)
[88] Méreau et al. (2000)
[89] Benson et al. (1998)
[90] Slagle et al. (1988)

$C_2H_5COC_2H_5 \rightarrow 2\ C_2H_5 + CO$ (5.2a) / $\rightarrow CH_3 + CH_2COC_2H_5$ (5.2b) / $\rightarrow$ C2H4 + $HCOC_2H_5$ (5.2c) mit (5.2a) / (5.2b) + (5.2c) = 1 / 0.5.

Das ist in guter Übereinstimmung mit Slagle et al., die ein Verteilungsverhältnis von (2a)/(2b)/(2c) = 1/0,19/0,26 angeben. Hall et al.[91] berichten ausschließlich von CO und $C_2H_5$ als Photolyseprodukte.

2) Auch die Photolyse von Ethyliodid wurde in Abwesenheit von $SO_2$ untersucht. Aus der Analyse der IR-Spektren ergab sich:

$C_2H_5I \rightarrow C_2H_5 + I$ (3a) / $C_2H_4 + HI$ (3b) mit absoluten Anteilen von 63 % für (3a) und 37 % für 3 (b).

3) Bei Verwendung von $C_2H_6$/ $CFCl_3$ Mischungen wird über die Schritte $CFCl_3 \rightarrow CFCl_2 + Cl$, $C_2H_6 + Cl$ schnell wie in 3.3.2 beschrieben $C_2H_5$ gebildet.

Diethylketon erwies sich als Ethylvorläufer besonders geeignet, da das (Ethyl + O)-Produkt Ethen nur in geringem Umfang aus der Photolyse oder aus Folgereaktionen wie Ethyl + OH/Cl entsteht. Diese Effekte führten in den Experimenten mit Ethyliodid und Ethan/$CFCl_3$ als Ethylvorläufer zu größeren Ethenanteilen bei den stabilen Endprodukten. Im Fall des Ethyliodid bewirkt die nach der Photolyse fortdauernde Bildung von Ethyl aus $C_2H_5I$ + O, dass aus Ethyl + O entstandenes OH in einer Folgereaktion mit Ethyl zu Ethen reagiert und auf diesem Weg weiteres Ethen gebildet wird. Eine ausführliche Diskussion dieser Reaktionsfolge findet sich im folgenden Kapitel.

Es wurden Experimente mit unterschiedlichen Mischungen aus Diethylketon, $SO_2$ und dem Badgas Argon durchgeführt. Simulationsrechnungen ergaben, dass Bedingungen mit O-Unterschuss günstig für die Messungen sind, da Folgereaktionen wie Produkt + O, OH oder H in Anwesenheit von Alkylradikalen unterdrückt werden. Da die Anzahl pro Photolyse gebildeter Produkte mit sinkender O-Atom-Anfangskonzentration ebenfalls zurückgeht, werden mehr Photolysen für die gleiche Stoffmenge gebildeter Produkte notwendig. Wegen der Gefahr, bei hohen Photolyseanzahl und damit verbundenem

[91] Hall et al. (1995)

hohem Vorläuferumsatz die bereits gebildeten Produkte zu photolysieren, konnte nicht ein beliebig großer Alkylüberschuss gewählt werden. Verhältnisse $[O]_0$ / $[C_2H_5]_0$ von 1:1 bis 1:3 erwiesen sich als guter Kompromiss.

Da Ethen ebenfalls bei der Photolyse von Diethylketon entsteht, wird die gemessene Ethen-Konzentration korrigiert. Der Korrekturwert ergibt sich aus dem Verbrauch von Diethylketon und dem bestimmten Photolysekanalanteil von 12 %.

Ergänzende Messungen wurden für jeweils eine Mischung mit den Ethylvorläufern $C_2H_5I$ und Ethan/$CFCl_3$-Mischungen durchgeführt. Alle Messungen fanden bei Zimmertemperatur und einem Gesamtdruck von 4 mbar statt. Es wurden 100-fach gemittelte IR-Produktspektren in Intervallen von 50-100 Photolysen bei 193 nm aufgenommen. (Maximal 500 Photolysen mit einer Gasmischung).

Die IR-Produktspektren wurden gemäß der in Kapitel 3.3.1 beschrieben Methode ausgewertet. Das zur Konzentrationsbestimmung von Formaldehyd erforderliche Eichspektrum wurde wie in 5.1 beschriebenen über die Reaktion $CH_3$ + O gewonnen.

Die Abbildungen 23, 24 illustrieren die sukzessive Verarbeitung des Produktspektrums für Messung 1. Ein Vergleich mit den Banden der Reinstoffe, Abb. 25, zeigt die sehr gute Übereinstimmung und damit verbundene Präzision der Konzentrationsbestimmung. Es wurde eine Massenbilanz durchgeführt. Abb. 26 zeigt das Residuum der C-H Streckschwingungen nach Abzug der Hauptprodukte.

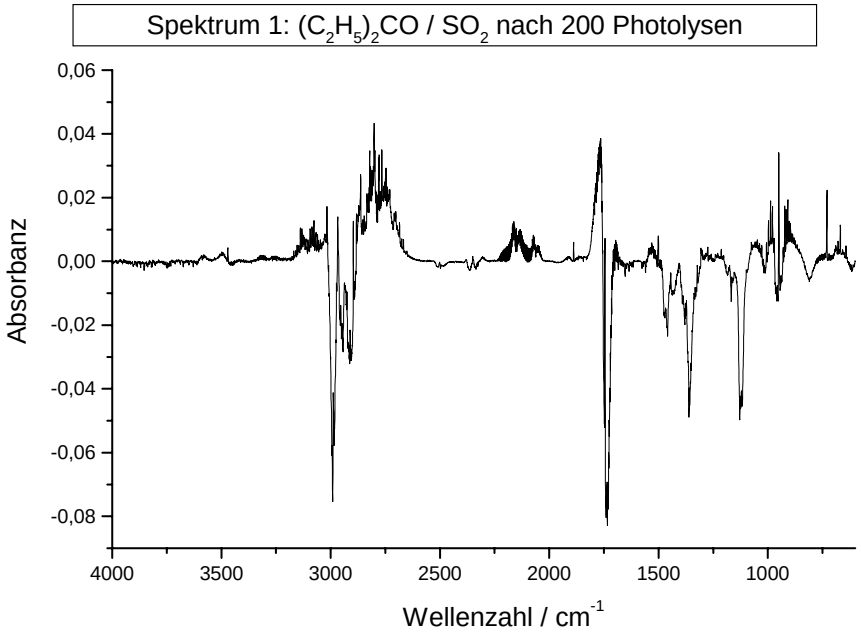



**Abbildung 23,** Reaktion $C_2H_5$ + O Produktspektrum (Messung 1)

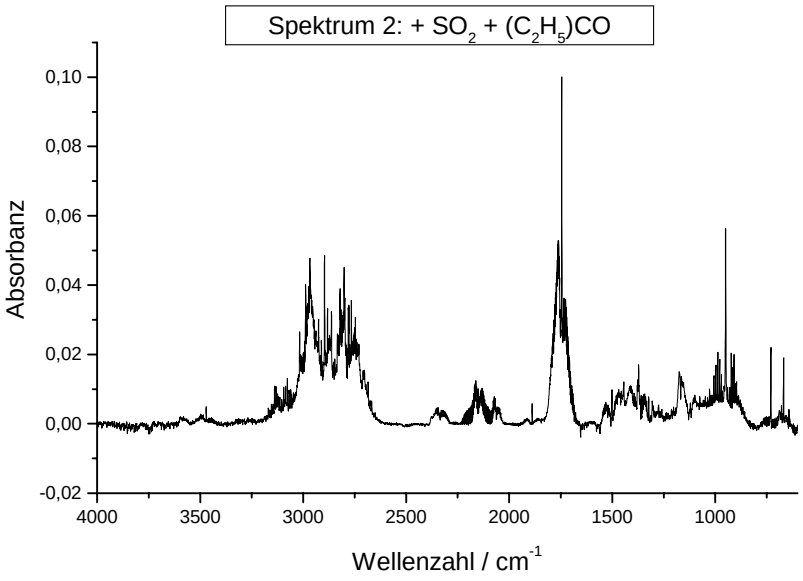



**Abbildung 24,** Reaktion $C_2H_5$ + O Produktspektrum ohne verbrauchte Vorläufersubstanzen

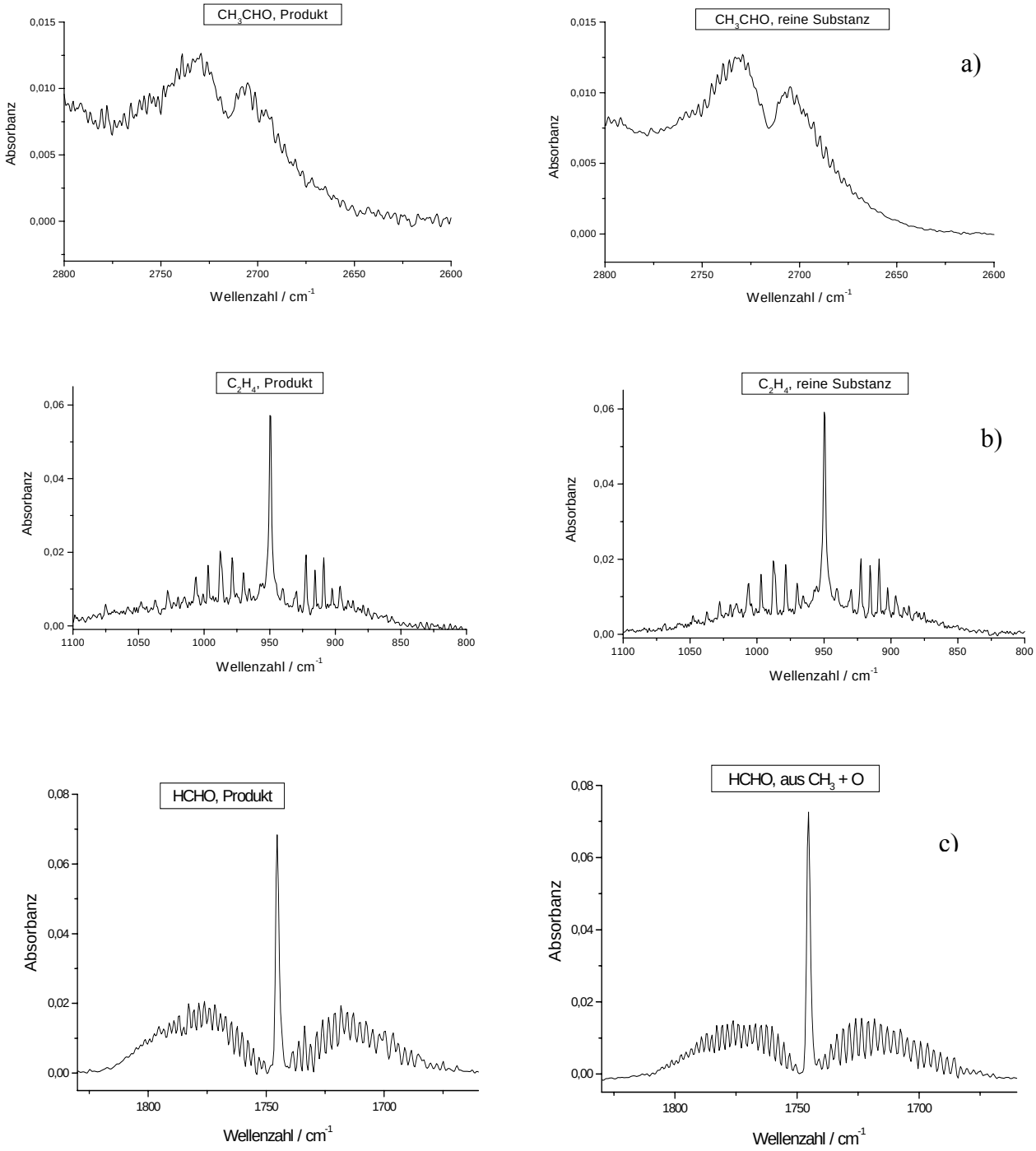



**Abbildung 25,** Reaktion $C_2H_5$ + O, charakteristische Banden der Reaktionsprodukte, links: aus dem Produktspektrum gewonnen, rechts: Reinstoffbande

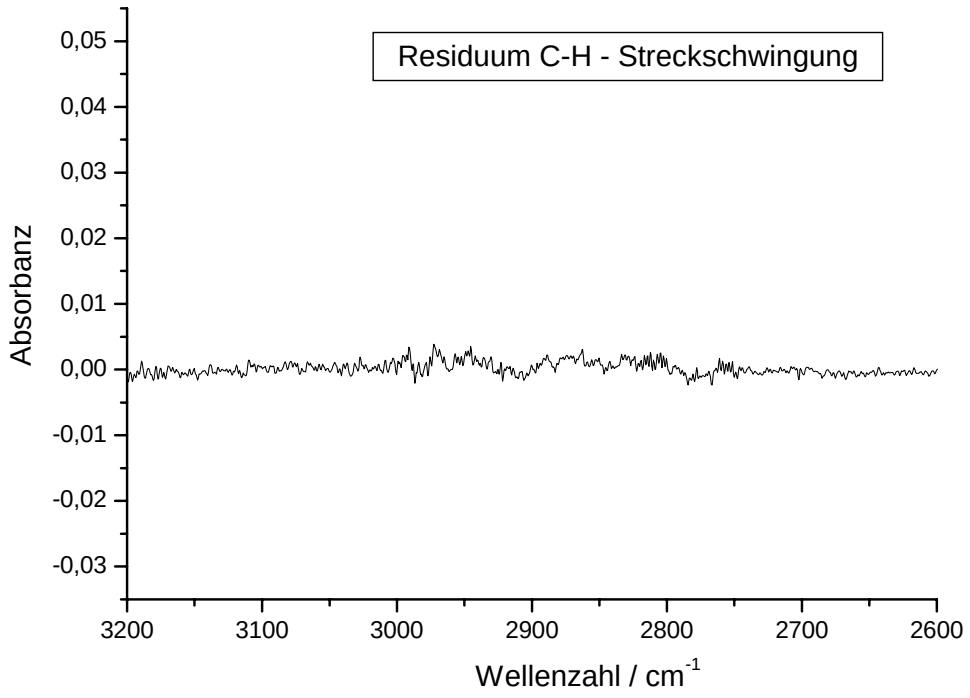



**Abbildung 26**, Residuum der C-H-Streckschwingung, nach Abzug der Spektren aller Hauptprodukte

In der Massenbilanz wurden die Spezies Ethan, Methan, Hexan, Propan, Acetaldehyd, Formaldehyd, Ethen und Propionaldehyd erfasst. Aus der C-Atom gewichteten Massenbilanz ergab sich, dass (98±10)% der durch Photolyse von Diethylketon gebildeten C-Atome sich in den Hauptprodukten (Photolyse, Chemie) wieder finden. Es wurden folglich keine Hauptreaktionskanäle übersehen.

Die Abbildungen 27-31 beschreiben die Produktentstehung. Es werden die Partialdrücke der gebildeten Produkte als Funktion des Eduktumsatzes aufgetragen, wobei das Verhältnis der Geradensteigungen dem Verhältnis der Kanalanteile entspricht (Vgl.3.3.1).

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Messungen bezüglich der Verteilung der Produktkanäle zusammengefasst.

**Messung 1:** Mischung mit $p((C_2H_5)_2CO)$ = 0,43 mbar, $p(SO_2)$ = 0,10 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(CH_3CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar | $p(C_2H_4)$ / mbar |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,128 | 0,00222 | 0,00179 | 0,00103 |
| 0,247 | 0,00443 | 0,00347 | 0,00223 |
| 0,363 | 0,00612 | 0,00455 | 0,00325 |
| 0,47 | 0,00786 | 0,00589 | 0,00445 |

**Tabelle 7,** Messwerte zu Messung 1

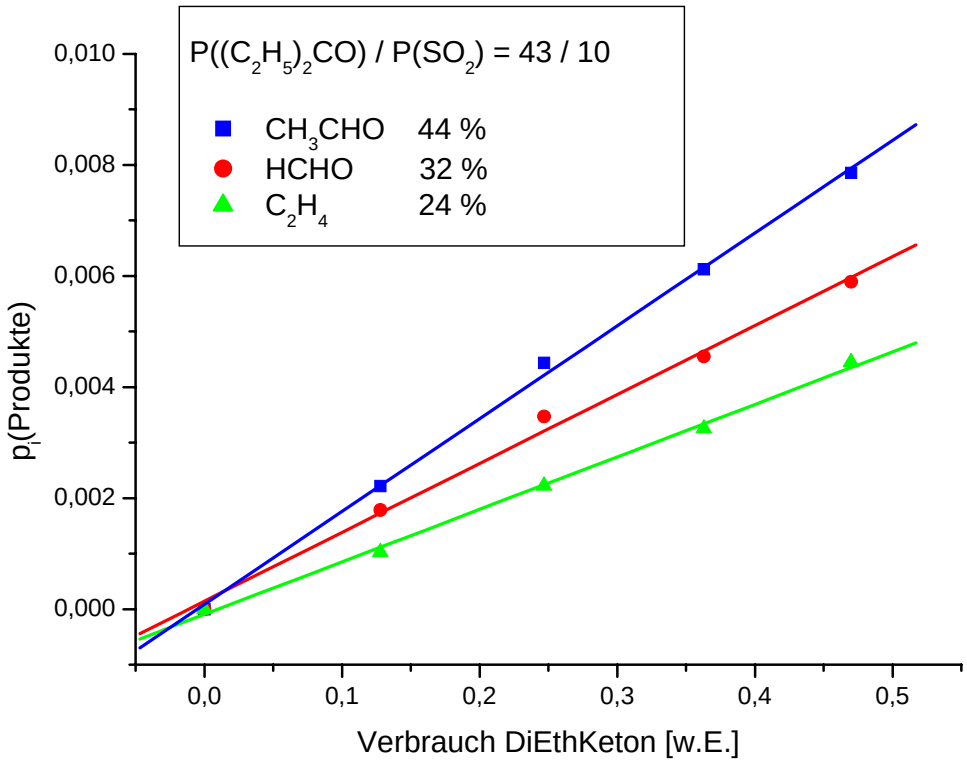



**Abbildung 27,** Reaktion $C_2H_5$ + O, Mischung mit $p((C_2H_5)_2CO)$ = 0,4 mbar, $p(SO_2)$ = 0,1 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $CH_3CO$, HCHO und $C_2H_4$ gegen den Verbrauch des Ethylvorläufers Diethylketon.

**Messung 2:** Mischung mit $p((C_2H_5)_2CO)$ = 0,37 mbar, $p(SO_2)$ = 0,18 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(CH_3CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar | $p(C_2H_4)$ / mbar |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,0084 | 0,00306 | 0,00223 | 0,00144 |
| 0,0165 | 0,00538 | 0,00429 | 0,00288 |
| 0,0239 | 0,00775 | 0,00598 | 0,00432 |
| 0,0323 | 0,00997 | 0,00763 | 0,00576 |

**Tabelle 8,** Messwerte zu Messung 2

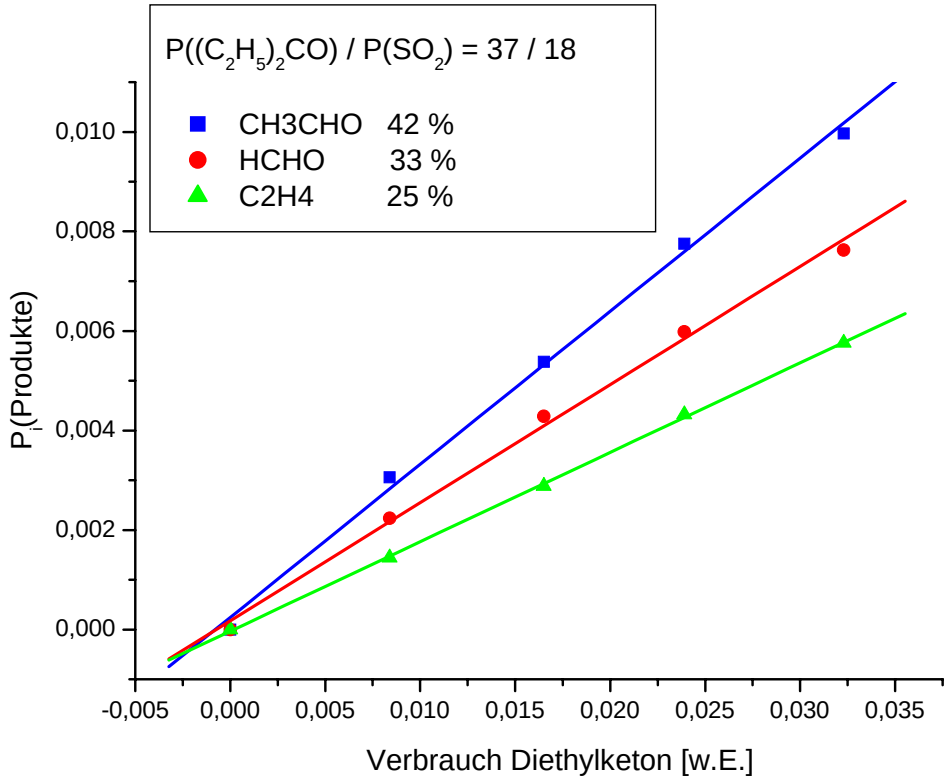



**Abbildung 28,** Reaktion $C_2H_5$ + O, Mischung mit $p((C_2H_5)_2CO)$ = 0,37 mbar, $p(SO_2)$ = 0,18 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $CH_3CO$, HCHO und $C_2H_4$ gegen den Verbrauch des Ethylvorläufers Diethylketon.

**Messung 3:** Mischung mit $p((C_2H_5)_2CO)$ = 0,40 mbar, $p(SO_2)$ = 0,38 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(CH_3CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar | $p(C_2H_4)$ / mbar |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,029 | 0,00516 | 0,00391 | 0,00255 |
| 0,035 | 0,0113 | 0,00707 | 0,0051 |
| 0,051 | 0,0144 | 0,01007 | 0,00764 |
| 0,057 | 0,0185 | 0,01323 | 0,01019 |
| 0,08 | 0,02243 | 0,01644 | 0,01238 |

**Tabelle 9,** Messwerte zu Messung 3

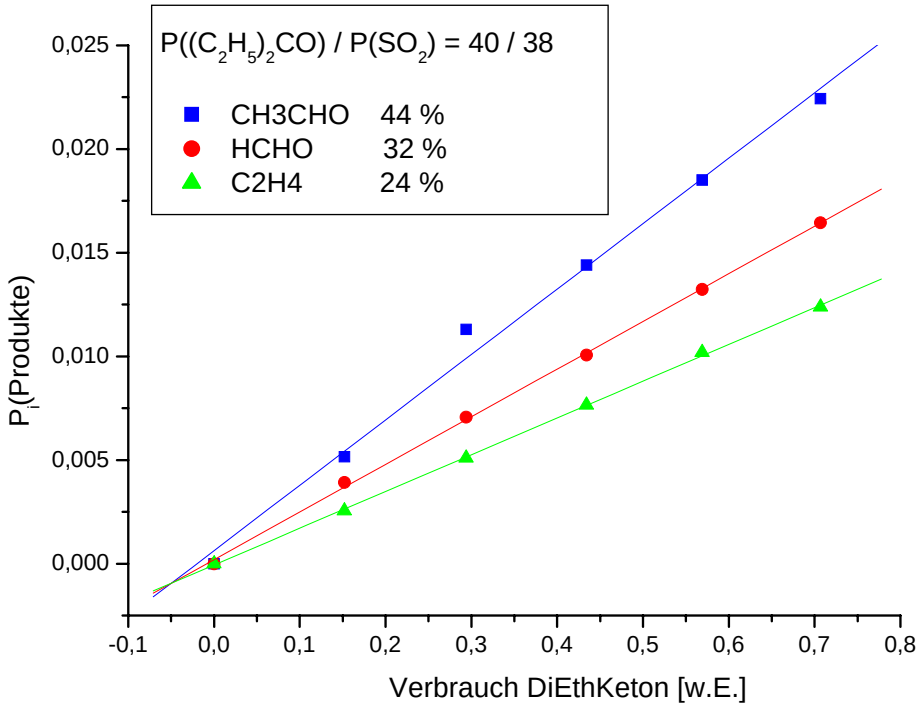



**Abbildung 29,** Reaktion $C_2H_5$ + O, Mischung mit $p((C_2H_5)_2CO)$ = 0,4 mbar, $p(SO_2)$ = 0,38 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $CH_3CO$, HCHO und $C_2H_4$ gegen den Verbrauch des Ethylvorläufers Diethylketon.

**Messung 4:** Mischung mit $p(C_2H_5I)$ = 0,60 mbar, $p(SO_2)$ = 0,05 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(CH_3CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,055 | 0,001 | 5,98214E-4 |
| 0,11 | 0,00184 | 0,00113 |
| 0,165 | 0,00269 | 0,00161 |
| 0,21 | 0,00351 | 0,0021 |

**Tabelle 10,** Messwerte zu Messung 4

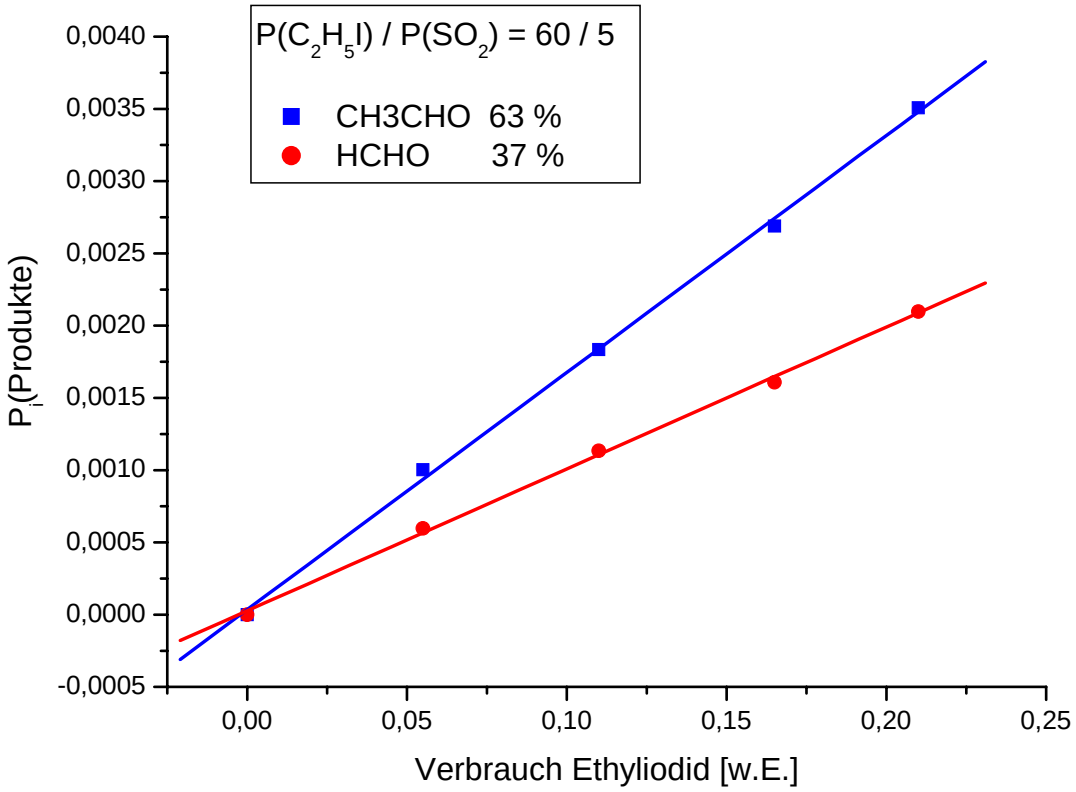



**Abbildung 30,** Reaktion $C_2H_5$ + O, Mischung mit $p(C_2H_5I)$ = 0,6 mbar, $p(SO_2)$ = 0,05 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $CH_3CO$ und HCHO gegen den Verbrauch des Ethylvorläufers Ethyliodid.

**Messung 5:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,50 mbar, $p(SO_2)$ = 0,10 mbar, $P(C_2H_6)$ = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(CH_3CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,055 | 0,001 | 5,98214E-4 |
| 0,11 | 0,00184 | 0,00113 |
| 0,165 | 0,00269 | 0,00161 |
| 0,21 | 0,00351 | 0,0021 |

**Tabelle 11,** Messwerte zu Messung 5

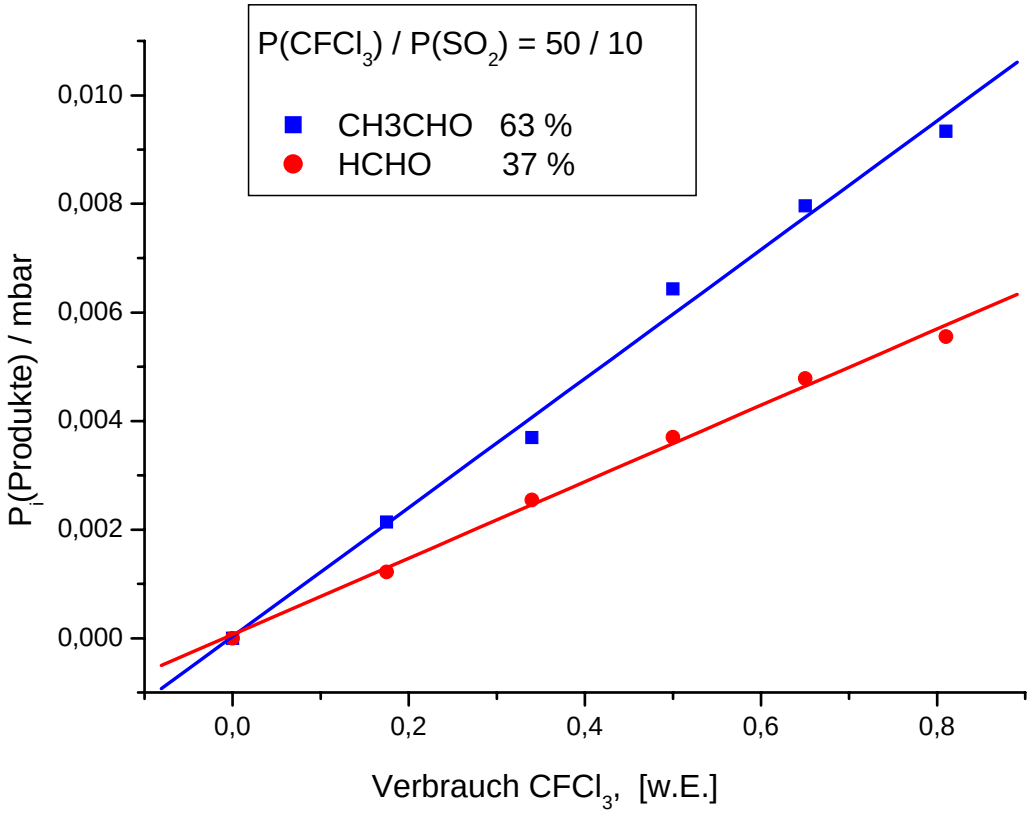



**Abbildung 31,** Reaktion $C_2H_5$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,5 mbar, $p(SO_2)$ = 0,10 mbar, $P(C_2H_6)$ = 0,55 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon.. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $CH_3CO$ und HCHO gegen den Verbrauch des Cl-Atom-Vorläufers $CFCl_3$.

Die Messergebnisse für die drei eingesetzten Ethly-Vorläufer-Substanzen sind der folgenden Tabelle zusammengefasst:

| Kanal | Messung 1 - 3[a] | Messung 4[b] | Messung 5[c] |
|---|---|---|---|
| $CH_3CHO + H$ | 0,44 | 0,47 | 0,47 |
| $HCHO + CH_3$ | 0,32 | 0,29 | 0,29 |
| $C_2H_4 + OH$ | 0,24 | (0,24) | (0,24) |

**Tabelle 12,** Resultate zur $C_2H_5 + O$ Produktkanalverteilung der Messungen 1-5, a) : Photolyse von $(C_2H_5)CO$ / $SO_2$ Mischungen, b) : Photolyse von $CFCl_3$ / $C_2H_6$ / $SO_2$ Mischungen, Ethen-Kanal aus a), c) : Photolyse von $C_2H_5I$ / $SO_2$, Ethen-Kanal aus a)

Es wurden weitere Untersuchungen zur Quantifizierung eines möglichen Kanals zu HCO (CO + H) und $CH_4$ durchgeführt (**Messung 6**: Mischung mit $p(C_2H_5I) = 0{,}50$ mbar, $p(SO_2) = 0{,}4$ mbar, $p_{ges} = 4$ mbar, T = 293 K, Badgas: Argon). Zur Bestimmung des CO-Anteils war nur Ethyliodid als Vorläufer geeignet, da bei Diethylketon und $CFCl_3$ / Ethan als Vorläufer CO in hohen Konzentrationen bei der Photolyse bzw. $CFCl_2 + O$ gebildet wird. Die Messung wurde bei O-Überschuss durchgeführt, um höhere Produktkonzentrationen in der Zelle bei gleicher Photolysenzahl zu erreichen. Das war notwendig, um die nur sehr geringe Konzentration des gebildeten CO zu bestimmen.

### 5.2.3 Weitere Auswertung

Die Auswertung von Messung 6 ergab für das HCHO / CO Konzentrationsverhältnis einen Wert von 3:1. Nach Abzug des aus $CH_3 + O$ über eine Folgerektion entstehende CO erhält man ein Verhältnis von 6:1. Somit kann ein Kanal zu CO aus $C_2H_5 + O$ auf einen prozentualen Anteil ≤ 6 % abgeschätzt werden. Das gebildete CO kann auch aus anderen Kanälen wie $IO + C_2H_5$ oder $IO + CH_3$ gebildet werden. Die IO-Chemie ist nicht ausreichend verstanden, um diese Kanäle auszuschließen.

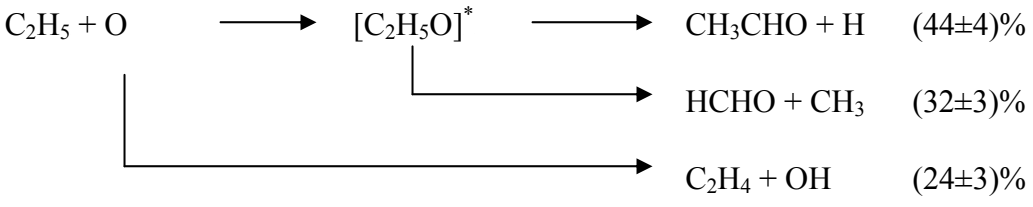
Eine weitere Analyse wurde für Messung 3 durchgeführt. Es wurde das Verhältnis von HCHO zu $CH_4$ bestimmt. Der Wert von 7:1 ohne Abzug von über Folgeraktionen wie

$CH_3$ + H gebildetes Methan deutet auf einen nochmals kleineren Anteil für $CH_4$ + HCO hin.

Die statistischen Fehler der Konzentrationsbestimmung mittels FT-IR-Eichung liegen bei ca. 5 %. Bei Verwendung anderer Ethylvorläufer als Diethylketon in den Messungen 4 und 5 ergibt sich für das Verhältnis der Zerfallskanäle eine Abweichung von ≤ 10 %. Für die Kanalverteilung werden die Ergebnisse der Messungen 1 - 3 zugrunde gelegt. Von den drei verwendeten Vorläufersubstanzen ist Diethylketon aufgrund der besser kontrollierbaren Sekundärchemie am besten geeignet. Der Messfehler wird mit Hinblick auf die Resultate der Messungen 4 und 5 mit 10 % geschätzt, da nicht der Fehler bei den Kalibrierungsmessungen, sondern der nur abschätzbare Einfluss von Folgereaktionen die Genauigkeit der Messungen limitiert.

In Simulationsrechnungen für das Reaktionssystem bei Verwendung von Diethylketon als Ethylvorläufer wurden die Auswirkungen von Folgereaktionen untersucht. Die Abweichungen zwischen dem in der Kinetik des Mechanismus eingestellten Kanalverhältnis und dem der berechneten Konzentrationen der stabilen Produkte ist < 4 %. Es ist sichergestellt, dass der Schluss von der Verteilung der stabilen Endprodukte auf die Primärproduktverteilung zulässig ist.

Somit ergibt sich aus der qualitativen und quantitativen Auswertung der IR-Spektren der Messungen 1-5 die folgende Produktkanalverteilung der Reaktion von Ethyl mit O-Atomen:




Denkbare weitere Kanäle kommen zusammen auf einen Beitrag von weniger als 10 % Anteil. Ein Kanal zu HCO und Methan ist nicht auszuschließen und kann auf einen Anteil ≤ 5% abgeschätzt werden.

### 5.2.4 Kinetik und OH-Schwingungszustand, Messwerte und Auswertung

Die Kinetik der Reaktion $C_2H_5$ + O wurde mit der in Kapitel 3.2 beschrieben Apparatur LIF untersucht.

Als Ethylvorläufer diente Diethlyketon. Das OH-Radikal wurde im Schwingungsgrundzustand und im ersten angeregten Zustand auf den Wellenlängen 309,62 nm, $A^2\Sigma^+(v'=0, J'=9\,½) \leftarrow X^2\Pi(v''=0, J''=9\,½)$ und 318,58 nm, $A^2\Sigma^+(v'=1, J'=2\,½) \leftarrow X^2\Pi(v''=1, J''=2\,½)$ mit dem Nachweislaser angeregt und das Fluoreszenzsignal zeitaufgelöst verfolgt. Das OH-LIF-Intensitätsprofil wurde wie in Kapitel 3.3.4.3 beschrieben ausgewertet.

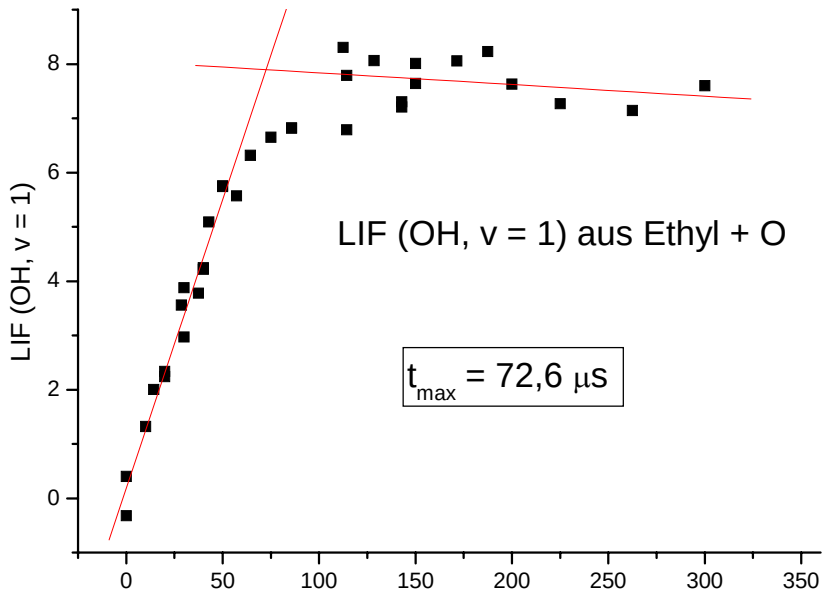



**Abbildung 32,** $C_2H_5$ + O, LIF OH(v=1) Intensitätsprofil, Messbedingungen: T= 293 K, p = 7,4 mbar, $\Phi_{ges}$ = 1088,4 sccm, $\Phi$(He) = 1080,5 sccm, $\Phi(SO_2)$ = 5,4 sccm, $\Phi$(Diethylketon) = 1,5 sccm, Energie des Photolyselasers in der Zelle: 7,4 mJ.

Die graphische Auswertung des Intensitätsprofils für OH (v=1) Abbildung 32 ergibt:

$$t_{schnitt} = 72{,}6\ \mu s$$

Aus dem Teilfluss von $SO_2$ ergibt sich mit Formel (3.2) und den Messbedingungen $[SO_2] = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ mol/cm$^3$.

Für die Konzentration von O ergibt sich mit Formel (3.6) und $E_{mittel} = 7{,}4$ mJ :

$$[O]_0 = 1{,}32 \cdot 10^{-10}\ mol/cm^3$$

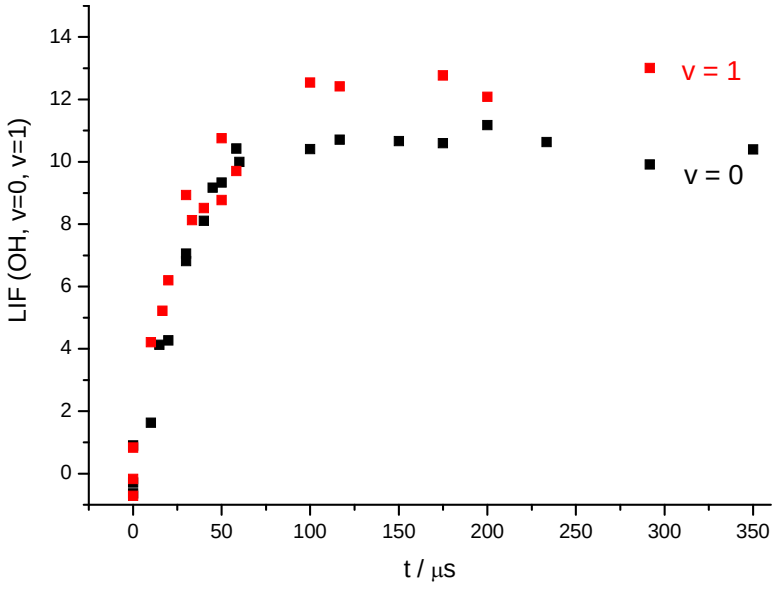



**Abbildung 33**, $C_2H_5$ + O, LIF OH(v=0,1) Intensitätsprofil, Messbedingungen: T= 293 K, p = 5,7 mbar, $\Phi_{ges}$ = 814,9 sccm, $\Phi$(He) = 808 sccm, $\Phi(SO_2)$ = 5,42 sccm, $\Phi$(Diethylketon) = 1,5 sccm, Intensitäten von OH (v=0,1) geeicht, sie geben das Konzentrationsverhältnis wieder.

Mit Formel (3.15) erhält man für k:

$$\mathbf{k_{ges} = 1/([O]_0 \cdot t_{schnitt}) = 1{,}04 \cdot 10^{14} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$$

Abbildung 33 zeigt die OH-Intensitäts-Profile für OH im Schwingungszustand 0 und 1. Die Intensitätsverhältnisse geben die Konzentrationsverhältnisse wieder. Dazu wurde die gemessene Intensität von OH (v=0) mit dem in Kapitel 3.3.4.4 bestimmten Eichfaktor multipliziert.

Die Auswertung von der stabilen OH(v=0,1) Konzentrationen in Abbildung 33 ergibt :

$$\mathbf{[OH]_{v=0} / [OH]_{v=1} = 1 / 1{,}34}$$

### 5.2.5 Diskussion

In der eigenen Arbeitsgruppe wurde die Reaktion $C_2H_5$+O schon intensiv untersucht[92]. In einer detaillierten experimentellen und theoretischen Arbeit zu den Zerfallskanälen des Ethoxyradikals wurden in RRKM-Rechnungen für energetisch unterschiedlich angeregte Ethoxyradikale die Verteilung der Zerfallskanäle berechnet und mit Ergebnissen von Messungen verglichen. Experimentell konnten die unterschiedlichen Ethoxy-Energieniveaus durch Verwendung von O, $O_3$ und $NO_3$ als $C_2H_5$ Reaktionspartner erreicht werden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen stimmen sowohl mit den Resultaten dieser Arbeit als auch denen von Slagle et al. überein[93], wobei mit der FT-IR-Produktanalyse (diese Arbeit) und massenspektrometrischer Kalibrierung (Slagle et al.) unterschiedliche experimentelle Methoden zum Einsatz kamen. In einer neueren Untersuchung der Dynamik von Ethyl + O fanden Harding et al. (http://chemistry.anl.gov/chem-dyn/Section-B-LarryHarding.htm) neben den bekannten, dominanten Kanälen weitere zu HCO + $CH_4$, $H_2$ + $CH_3CO$, $H_2O$ + $C_2H_3$ und H+$C_2H_4O$.

[92] Hoyermann et al. (1999)
[93] Slagle et al. (1988)

Auf Basis der Untersuchungen dieser Arbeit kann ein Kanal zu HCO und $CH_4$ nicht ausgeschlossen, aber sein Anteil mit ≤ 5 % nach oben abgeschätzt werden. Aufgrund der durchgeführten C-Atom Massenbilanz kann als obere Grenze für den Anteil aller zusätzlichen Kanäle 10 % angenommen werden.

Es liegen somit eine Vielzahl von konsistenten experimentellen und theoretischen Untersuchungen vor, so dass die Hauptproduktkanäle und ihre Anteile als gesichert gelten können. Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment unterstützt die für C-C- und C-H-Bindungsbruch angenommen Barrieren. Der Einfluss von Strukturmerkmalen wie die C-Atomkettenlänge und das Ionisierungspotential der Alkyl-Abgangsgruppe auf das Verhältnis zwischen C-C- und C-H-Bindungsbruch wird in Kapitel 5.12 diskutiert.

Rechnungen von Miller[94] und Olzmann[95] schließen eine Bildung von Ethen über eine Isomerisierung und folgenden Zerfall des Ethoxyradikal in dem gemessenen Umfang aus. Die Besetzung der Vibrationsenergiezustände von OH, die aus einer statistischen Energieverteilung bei der Dissoziation des Ethyl + O Addukts resultieren würde, wurde von Olzmann[96] berechnet. Das berechnete $[OH]_{v=0}$ / $[OH]_{v=1}$ = 1 / 0,2 und das gemessene $[OH]_{v=0}$ / $[OH]_{v=1}$ = 1 / 1,34 Verhältnis unterscheiden sich um fast eine Größenordnung. Somit liegt keine statistische Verteilung vor und die Bildung von Ethen über eine direkte H-Atom Abstraktion wird bestätigt.

Die Kinetik der Reaktion $C_2H_5$ + O war bisher erst Gegenstand zweier experimenteller Untersuchungen ($1{,}32\cdot10^{14}\cdot cm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$ und $9{,}0\cdot10^{13}\cdot cm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$)[97, 98] .

In evaluierten kinetischen Datenbanken finden sich darüber hinaus noch drei weitere Werte
($6{,}6\cdot10^{13}\cdot cm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$, $1{,}3\cdot10^{14}\cdot cm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$, $9{,}63\cdot10^{13}\cdot cm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$)[99, 100, 101].

[94] Slagle et al. (1988)
[95] Hoyermann et al. (1999)
[96] Hack et al. (2002)
[97] Slagle et al. (1988)
[98] Washida et al. (2000)
[99] Baulch et al. (1992)
[100] Herron, J.T. (1988)
[101] Tsang et al. (1986)

Außerdem wurde von Benson et al. [102] mit $1{,}75 \cdot 10^{13} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ein vergleichsweise kleiner Geschwindigkeitskoeffizient angenommen.

In dieser Arbeit wurde k mit einer bisher für $C_2H_5$ + O noch nicht eingesetzten Methode bestimmt. Der absolut gemessene Wert für k von $1{,}04 \cdot 10^{14} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ bestätigt die beiden vorliegenden, mittels Massenspektroskopie bestimmten Werte, die leicht darüber und darunter liegen. Die von Benson vorgebrachte Vermutung, die bisher veröffentlichten Geschwindigkeitskoeffizienten für Alkyl + O Reaktionen seien deutlich zu hoch, wird durch vorliegende Untersuchung widerlegt.

## 5.3 Die Reaktion von Ethyl mit OH

Bei der Photolyse von $C_2H_5I$ / $SO_2$ Mischungen (193 nm) und anschließender Produktuntersuchung mit der FT-IR Apparatur ergab sich

$$C_2H_5 + O \rightarrow C_2H_4 + OH$$

ein $C_2H_4$-Anteil von > 50 %, wenn man alles gebildete Ethen diesem Kanal zuweist.

Dies weicht erheblich ab von der Bestimmung (24%) mit Diethylketon als Ethylvorläufer. Die Ursache dieser Abweichung weist auf ein grundsätzliches Problem hin, das bei Verwendung von Alkyliodiden als Radikalquellen zu beachten ist. Neben einem zweiten Photolysekanal zu Ethen und HI führt die schnelle Reaktion von Alkyliodiden mit O-Atomen[103].

$$R\text{-}I + O \rightarrow R + IO$$

[102] Benson et al. (1998)
[103] Gilles et al. (1996)

zu einem Anstieg der Radikalkonzentration im Reaktionsverlauf, so dass Produkt-Radikal-Reaktionen das Reaktionssystem stark mitbestimmen können. Das über $C_2H_5$ + O erzeugte OH reagiert schnell (k = $7{,}0 \cdot 10^{13}$ $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) mit $C_2H_5$ zu $C_2H_4$ und ist teilweise für den erhöhten Anteil von $C_2H_4$ bei Ethyliodid als Vorläufer verantwortlich. Dies wird in der folgenden Auswertung des von Kersten[104] gemessenen LIF-OH(v=0)-Intensitätsprofils deutlich.

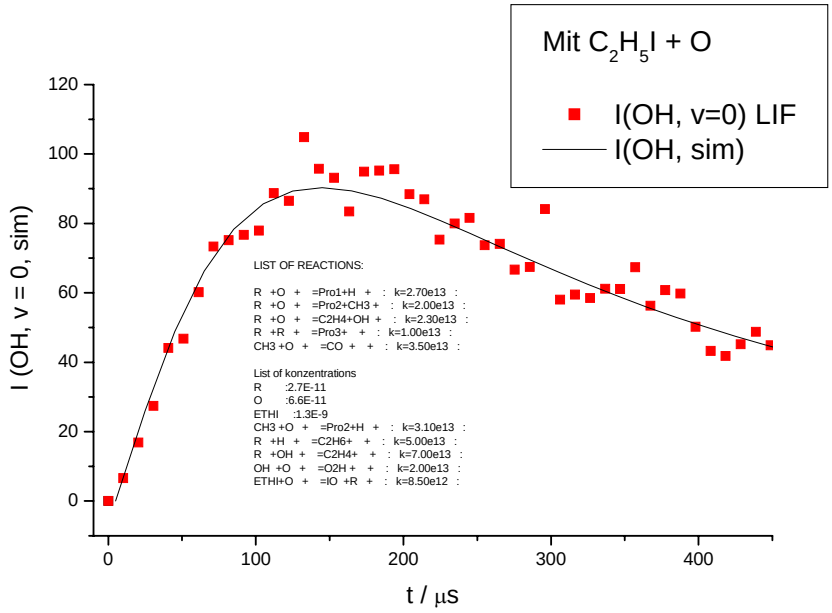



**Abbildung 34,** Punkte LIF-OH-Intensitätsprofil von Kersten (2000). Line: Simulation der OH-Konzentration mit $C_2H_5I$ + O.

Eine Messung der LIF -Intensität der OH - Radikale zeigt nach Erreichen des Maximums nach ca. 150 µs einen starken Abfall der Intensität, der, falls kein Radikal nachgebildet wird, nicht durch die bekannten OH - Reaktionen erklärt werden kann. Ein Vergleich des OH-Konzentrationsprofils aus der Simulation des sehr gut untersuchten Reaktionssystems mit dem gemessenen LIF-Profil zeigt eindrucksvoll wie die Reaktion

$$\mathbf{C_2H_5I + O \quad \rightarrow \quad C_2H_5 + IO}$$

[104] Kersten, Ch. (2000)

die OH-Konzentration im Reaktionsverlauf beeinflusst.

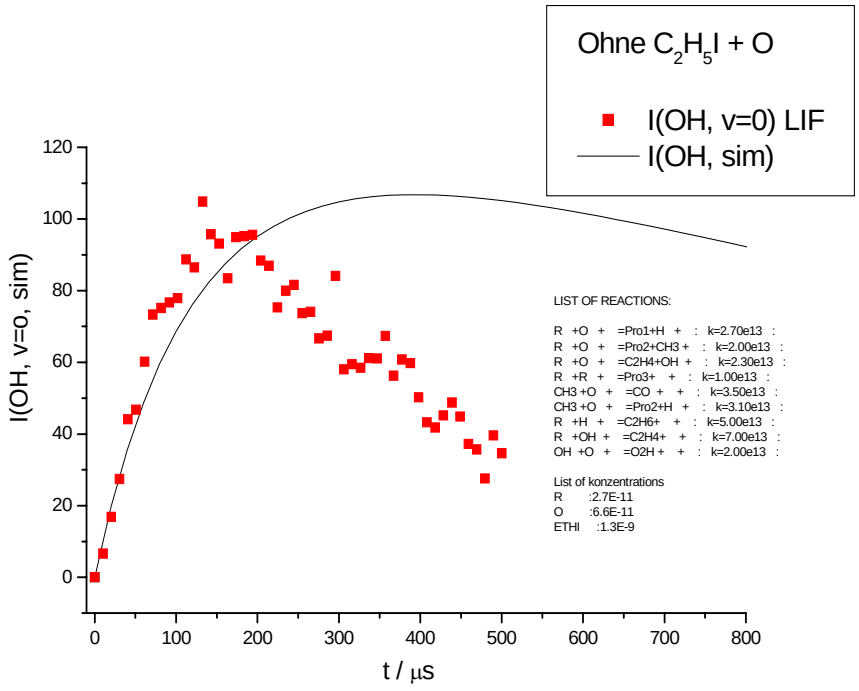



**Abbildung 35,** Punkte LIF-OH-Intensitätsprofil von Kersten (2000). Line: Simulation der OH-Konzentration mit $C_2H_5I + O$ .

Sowohl der sehr steile Anstieg der OH- Konzentration zwischen 70 µs und 150 µs als auch ihr rascher Abfall nach 200 µs sind Folge einer während des Reaktionsverlaufs über der Anfangskonzentration liegenden Ethylkonzentration aufgrund der Ethylbildung aus der Reaktion $C_2H_5I + O \rightarrow C_2H_5 + IO$.

Aus einer numerischen Analyse des Systems ergibt sich, dass das Maximum der OH-Intensität durch den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion $C_2H_5I + O$ bestimmt wird, während die Stärke des OH-Intensitätsabfalls von dem Koeffizienten der Reaktion

$$\mathbf{C_2H_5 + OH \rightarrow Produkte}$$

abhängt.

Eine numerische Anpassung der beiden Koeffizienten an das Profil liefert für

$$\mathbf{C_2H_5I + O \rightarrow C_2H_5 + IO}$$

$$\mathbf{k = 8{,}5 \cdot 10^{12}\ mol \cdot cm^{-3} \cdot s^{-1}}$$

und für

$$\mathbf{C_2H_5 + OH \rightarrow Produkte}$$

$$\mathbf{k = 7{,}0 \cdot 10^{13}\ mol \cdot cm^{-3} \cdot s^{-1}}$$

was exakt dem empfohlenen Wert für letztere Reaktion entspricht.

Es liegen für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen Alkyl + OH, Alkyliodid + O nur sehr wenige experimentelle Werte vor, insbesondere bei den für Verbrennungsprozesse wichtigen Koeffizienten der Alkyl + OH Reaktionen mangelt es an Daten. Die Auswertung von OH-LIF - Profilen nach dem beschriebenen Verfahren stellt einen aussichtsreichen Weg dar, entsprechende Werte zu ermitteln.

## 5.4 Die Reaktionen von Ethyl mit $O_2$

### 5.4.1 Einleitung

Die Reaktion von Alkylradikalen mit molekularem Sauerstoff sind Schlüsselreaktionen für den Abbau von Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre. Alkylradikale reagieren bei 298 K mit $O_2$ zu 100% zu Peroxyradikalen, im konkreten Fall zu dem Ethylperoxyradikal:

$$C_2H_5 + O_2 \longrightarrow C_2H_5O_2$$

Genaue kinetische Daten der weiteren Reaktionen den Peroxyradikale wie unimolekularer Zerfall, Kombination sowie Reaktionen mit anderen Radikalen und Atomen sind entscheidend für die Beschreibung atmosphärischer Abbauprozesse. Mit gängigen Nachweisverfahren (UV-Spektroskopie, Massenspektroskopie) ist es schwierig, Peroxyradikale nachzuweisen und neue Methoden wie der Nachweis mit IR-Frequenzmodulations-Spektroskopie[105] sind in der Entwicklung. Die Eignung des in dieser Arbeit entwickelten und in Kapitel 3.1.5 beschriebenen Verfahrens der zeitaufgelösten Step-Scan-IR-Spektroskopie in Absorption zur Untersuchung der Kinetik von Peroxyradikalen wurde am Beispiel der Reaktion Ethyl + $O_2$ demonstriert.

### 5.4.2 Messwerte und Auswertung

Die Kinetik der Reaktion $C_2H_5 + O_2$ wurde mit der in Kapitel 3.1 beschrieben Apparatur FT-IR und die in den Kapiteln 3.3.3.4 und 3.3.3.5 beschriebenen Verfahren untersucht.

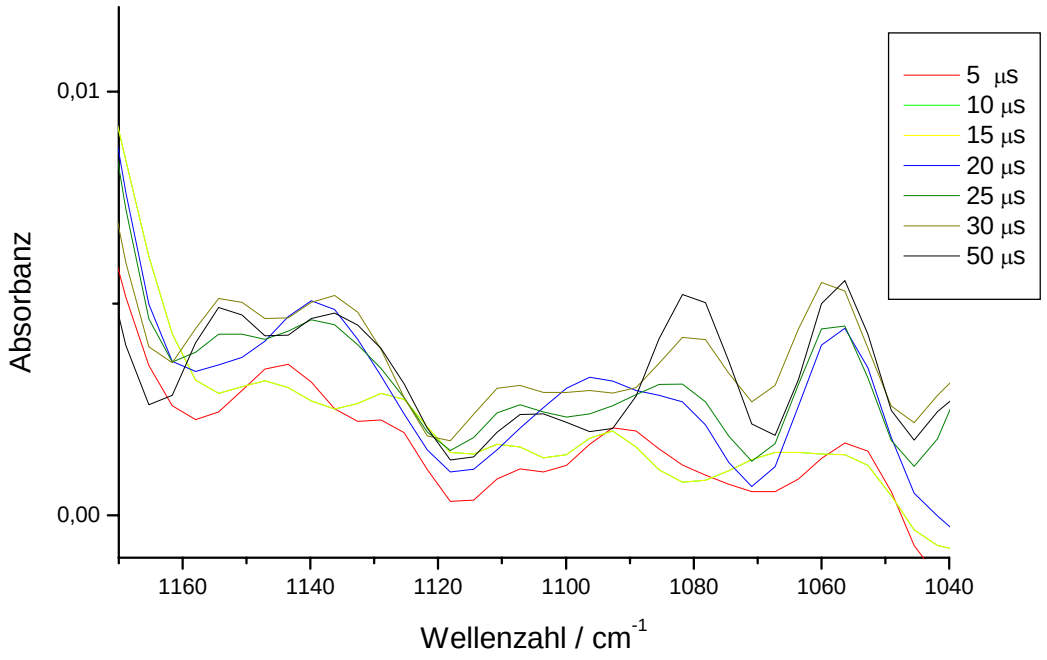



**Abbildung 36,** Reaktion $C_2H_5 + O_2$, zeitaufgelöste Entstehung des $CH_3CH_2O_2$-Radikals, statisches Verfahren. T=298 K, p = 7 mbar, p($O_2$) = 6 mbar, p($C_2H_5I$) = 1 mbar, spektrale Auflösung: 10 $cm^{-1}$, Zeitauflösung: 5 µs

[105] Clifford et al. (2000)

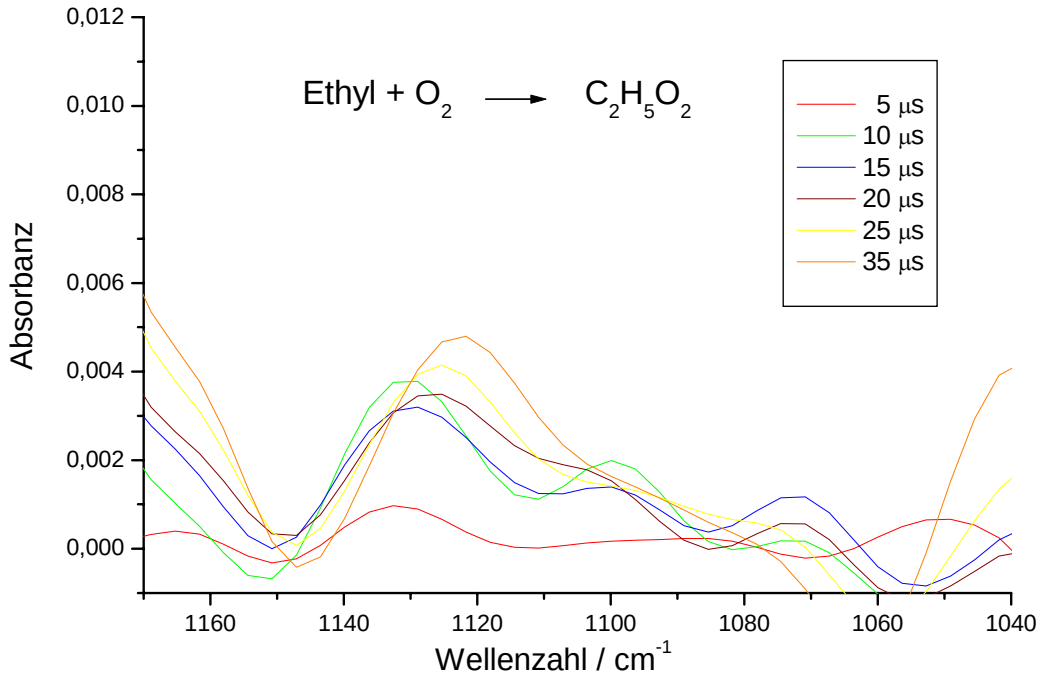



**Abbildung 37,** Reaktion $C_2H_5 + O_2$, zeitaufgelöste Entstehung des $CH_3CH_2O_2$-Radikals, quasi-statisches Verfahren. T = 298 K, p = 8 mbar, p($C_2H_5I$) = 1,2 mbar, spektrale Auflösung: 10 $cm^{-1}$, Zeitauflösung: 5 µs

Im statischen Verfahren wurden Ethyliodid und molekularer Sauerstoff (6 mbar) gemeinsam in die Multireflexionszelle gefüllt und zeitaufgelöst die Kinetik der Entstehung des $CH_3CH_2O_2$ Radikals aus $CH_3CH_2 + O_2$ aufgenommen. Abbildung 37 zeigt die zeitliche Entwicklung der C-O-Bande des Ethylperoxyradikals.

Im quasi-statischen Verfahren wurde $O_2$ unverdünnt über ein Feindosierventil (Fa. Hoke) zugeführt. Ethyliodid wurde über ein Feindosierventil (Fa. Mikromite) direkt in die Reaktionszelle geben. Bei Zugabe mittels Gassättiger konnten bei niedrigen Drücken (<10mbar) nicht die zum Nachweis erforderlichen hohen Konzentrationen von Ethyl nach der Photolyse erreicht werden. Bei höheren Drücken wäre die Reaktion zu schnell gewesen, um die Kinetik mit 5 µs Schritten zeitlich aufzulösen. Nachteil dieser Variante sind mögliche Schwankungen des Partialdrucks von $C_2H_5I$ in der Zelle, die sich in

Artefakten in den Spektren nach der Fouriertransformation auswirken können[106]. Vor und nach der im quasi-statischen Verfahren nur wenige Minuten dauernden Messung wurden IR-Spektren der Mischung aufgenommen. Durch Bestimmung der Konzentration von $C_2H_5I$ in der Zelle wurde sichergestellt, dass sie sich nicht wesentlich während der Messung veränderte. Außerdem war aufgrund des nicht eindeutig bestimmten Gesamtflusses die genaue $O_2$-Konzentration nicht bekannt und somit eine Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten für $C_2H_5 + O_2$ nicht möglich.

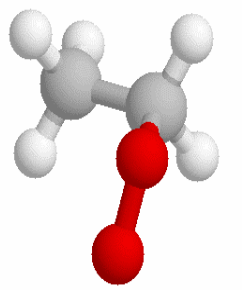
### 5.4.3 Weitere Auswertung

Trotz des relativ ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses, der mit 10 $cm^{-1}$ geringen spektralen Auflösung und der vor allem im quasi-statischen Verfahren möglichen FT-Artefakte, lassen die aufgenommenen $CH_3CH_3OO$ IR-Spektren Rückschlüsse auf seine Struktur zu.

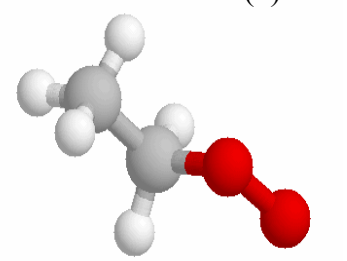
Aus Rechnungen (B3LYP/cc-pVTZ) für das $C_2H_5O_2$ - Radikal ergeben sich zwei mögliche Anordnungen mit unterschiedlichen Frequenzen für die C-O-Schwingung[107].

Die starke Bande zwischen 1150-1130 $cm^{-1}$, die bei den Messungen mit beiden Verfahren (Abbildungen 36, 37) klar zu erkennen ist, stimmt mit der Berechnung von Somnitz bei

(1)



(2)



$C_2H_5OO$ mit nach innen **(1)** und nach außen **(2)** gerichteter O-O-Gruppe

[106] Woodbridge, E. L.; S. 41 ff. (1991)
[107] Sommnitz, H., persönliche Mitteilung (2000), Universität Essen

1140 $cm^{-1}$ gut überein. Die Messungen zeigen außerdem, dass $CH_3CH_2COO$ im Bereich von 1130-1000 $cm^{-1}$ absorbiert und somit $CH_3CH_2OO$ in einer Konformation vorliegt, in der die O-O-Gruppe nach innen gerichtet ist, da bei den Berechnungen für die Struktur mit nach außen gerichteter O-O-Gruppe keine Absorption im Bereich von 1130 $cm^{-1}$ - 1000 $cm^{-1}$ vorhergesagt wird. Das ist in Übereinstimmung mit dem für die Reaktion $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4$ angenommenen Mechanismus über eine Isomerisierung zu $C_2H_4OOH$ im ersten Schritt[108].

Die Auswertung der Kinetik wurde nur für die Messung mit dem statischen Verfahren durchgeführt. In Kapitel 3.4.3.6 ist das Verfahren beschrieben.

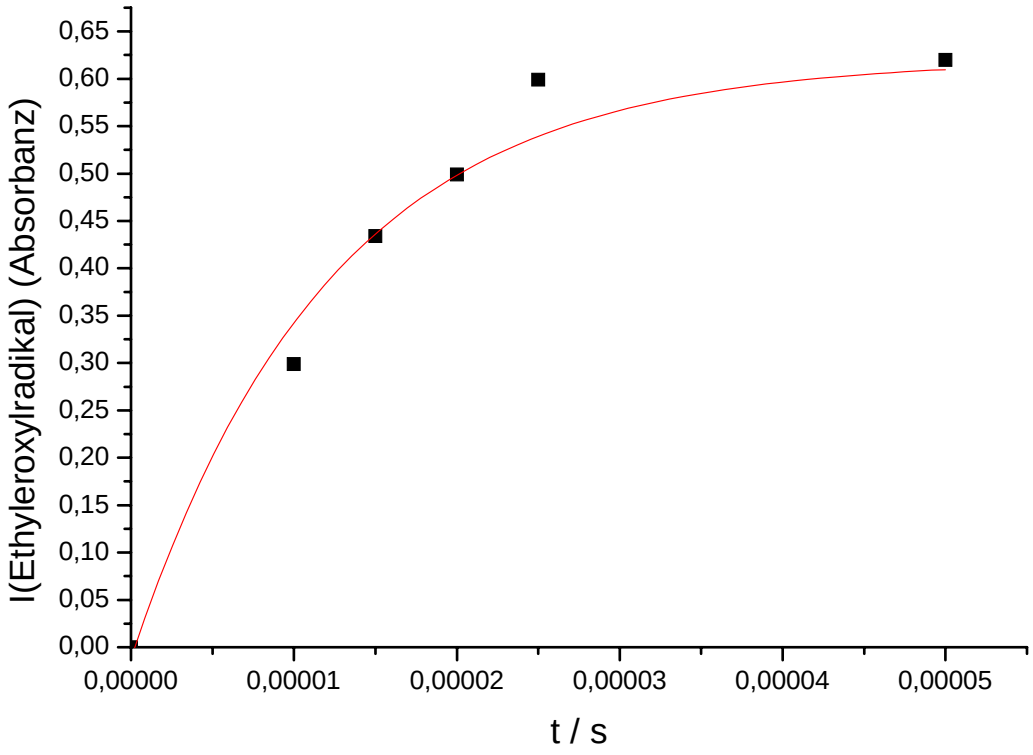



**Abbildung 38,** Zeitaufgelöste Entwicklung der Absorbanz des $CH_3CH_2O_2$-Radikals

[108] Siehe Benson, S.W.; Dobis, O. (1998)

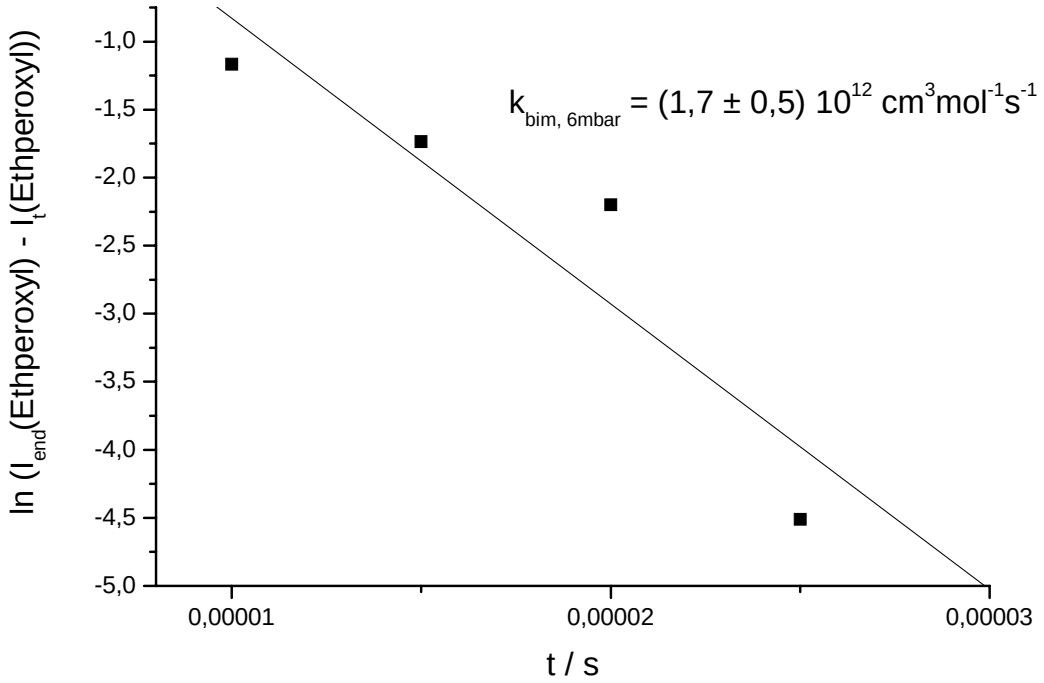



**Abbildung 39,** Auswertung der zeitaufgelösten Entwicklung der Absorbanz des $CH_3CH_2O_2$-Radikals

Die Auswertung gemäß Formel 3.1 ergibt:

$$\mathbf{k(298\ K) = (1{,}7 \pm 0{,}5) \cdot 10^{12}\ cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$$

### 5.4.4 Diskussion

Andere Messungen der Kinetik der Reaktion von Ethyl mit $O_2$ mit zeitaufgelöster IR-Spektroskopie in Absorption lagen nicht vor. Die Reaktion ist druckabhängig und bei 6 mbar noch nicht im Hochdruckbereich, was beim Vergleich von Messwerten zu beachten ist. Für ungefähr die gleichen Druckverhältnisse liegt in der Literatur ein mittels „Ultraviolet Cavity Ring-Down Spectroscopic detection“ ermittelter Wert vor[109]. Dort ist $k(298\ K) = (1{,}63 \cdot 10^{12} \pm 0{,}18)\ cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ angegeben, in sehr guter Übereinstimmung mit den hier erhaltenen $k(298\ K) = (1{,}7 \cdot 10^{12} \pm 0{,}5)\ cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

[109] Atkinson et al. (1997)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von praktikablen Verfahren zur Durchführung zeitaufgelöster FT-IR-Step-Scan-Experimente in Absorption und die Modifikation der vorhandenen FT-IR-Apparatur zu diesem Zweck vorrangiges Ziel. In der Zukunft gilt es, durch eine Optimierung der Apparatur die Nachweisempfindlichkeit zu erhöhen.

Wesentlich zur Realisierung der Messungen waren die Beiträge von M. Hold zur automatischen Steuerung der Experimente und der dazu erforderlichen Modifikation der Apparatur, die in seiner Dissertation bereits vorgestellt wurden[110]. Im Anhang dieser Arbeit findet sich eine ausführliche Beschreibungen der zur Steuerung der Experimente entwickelten Software FCCP.

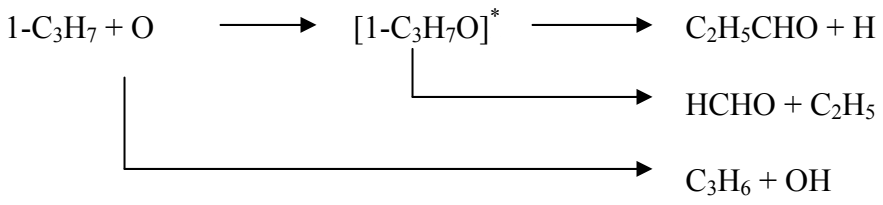
Für Reaktion von Alkylradikalen mit molekularem Sauerstoff ist eine quantitative Produktanalyse stabiler Produkte nicht möglich. Im ersten Reaktionsschritt werden Peroxylradikale mit einer C-O-Einfachbindung gebildet und über eine Vielzahl möglicher weiterer Reaktionen entstehen die thermodynamisch günstigen Endprodukte mit C=O-Doppelbindungen[111]. Analysen stabiler Produkte können deshalb nur etwas über das „atmosphärische Schicksal“ der erzeugten Radikale aussagen.

[110] Hold, M. (2001)
[111] vgl. hierzu: Alfassi, Z. B. (Hrsg.), The Chemistry of Free Radicals: Peroxyl Radicals (1997)

## 5.5 Die Reaktion von 1-Propyl mit O-Atomen

### 5.5.1 Einleitung

Die bisher vorliegenden Untersuchungen zur Reaktion 1-$C_3H_7$ + O lassen einen zur Reaktion von Ethyl mit O-Atomen analogen Mechanismus erwarten:




Ein Weg führt über ein energetisch hoch angeregtes 1-Propoxyradikal, das in der Folge unter C-C- und C-H-Bindungsbruch schnell zerfällt. Auf einem weiteren Weg entstehen über eine direkte H-Abstraktion Propen und OH.

Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit war es, für die Reaktion von 1-Propyl mit O-Atomen die Produktkanäle zu quantifizieren, über die Bestimmung des Besetzungsverhältnisses von OH (v=0,1) Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu gewinnen und den Geschwindigkeitskoeffizienten zu ermitteln.

### 5.5.2 Produkte, Messwerte und Auswertung

Die Produkte und die Produktkanalverteilung der Reaktion 1-$C_3H_7$ + O wurde mit der in Kapitel 3.2 beschrieben Apparatur FT-IR bestimmt.

Es wurden mit Dipropylketon, einer Mischung aus $C_3H_8/CFCl_3$ und Propyliodid drei verschiedene Propylvorläufer eingesetzt:

1) Dipropylketon wurde in Voruntersuchungen in Abwesenheit von $SO_2$ photolysiert und IR-Spektren der Photolyseprodukte aufgenommen. Es ergaben sich als die Hauptphotolysekanäle:

$$C_3H_7COC_3H_7 \rightarrow 2\ C_3H_7 + CO \qquad (a)$$

$$\rightarrow C_2H_4 + CH_3COC_3H_7 \qquad (b)$$

mit einem Verhältnis von (a) / (b) = 65 / 35. Auf andere Kanäle kommen maximal 20 % Anteil, da die Stoffmengen des gebildeten CO und Ethen 80% des verbrauchten Dipropylketons ausmachten.

2) 1-Propyliodid wurde zur Bestimmung des Verhältnisses der Zerfallskanäle verwendet. Ein kleiner Absorptionskoeffizient, ein sehr hoher Photolyseanteil des Kanals zu Propen (>50) und die wenig bekannten Produkte aus O + $C_3H_7I$ sind Nachteile dieses Vorläufers.

3) Bei Verwendung von $C_3H_8$/ $CFCl_3$ Mischungen werden über die Schritte $CFCl_3 \rightarrow CFCl_2 + Cl$, $C_3H_8 + Cl$ schnell 1-$C_3H_7$ und 2-$C_3H_7$ gebildet. Unterschiedliche Zerfallsprodukte der beiden Propoxyradikale und die Verarbeitung der Produktspektren mit sukzessiver Differenzbildung ermöglichten ihre qualitative und quantitative Auswertung. Da sowohl 1-Propyl als auch 2-Propyl mit O zu OH und Propen reagieren, konnte der Anteil dieses Kanals nicht quantifiziert werden.

Dipropylketon erwies sich als 1-Propylvorläufer besonders geeignet, da das 1-Propyl + O Produkt Propen nicht bei der Photolyse entsteht und somit der Anteil des Abstraktionskanals bestimmt werden konnte.

Für jeweils eine Mischung mit den Propylvorläufern Dipropylketon, $C_3H_7I$ und Propan/$CFCl_3$-Mischungen wurden Experimente durchgeführt. Alle Messungen fanden bei Zimmertemperatur und einem Gesamtdruck von 4 mbar statt. Es wurden 100-fach gemittelte IR-Produktspektren in Intervallen von 50-100 Photolysen bei 193 nm aufgenommen. (Maximal 500 Photolysen mit einer Gasmischung). Der Verbrauch der Vorläufersubstanzen wurde auf 10 % beschränkt, um die Sekundärphotolyse bereits gebildeter Produkte zu vermeiden.

Die IR-Produktspektren wurden gemäß der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Methode ausgewertet. Im Fall des Vorläufers Propan/CFCl3 gelang es, durch sukzessive Subtraktion von über Rotationspeaks eindeutig zu eichenden Produktbanden eine nicht überlagerte Bande des Reaktionsprodukts Propionaldehyd zu gewinnen. Das zur Konzentrationsbestimmung von Formaldehyd erforderliche Eichspektrum wurde wie in 5.1 beschrieben über die Reaktion $CH_3$ + O gewonnen.

Die Abbildungen 40–43 zeigen die Ausgangsproduktspektren und die über das Spektrenauswertungsverfahren dargestellten Produktbanden, die zur Eichung verwendet wurden. Jeweils rot hinterlegt sind die Banden der Reinstoffe.

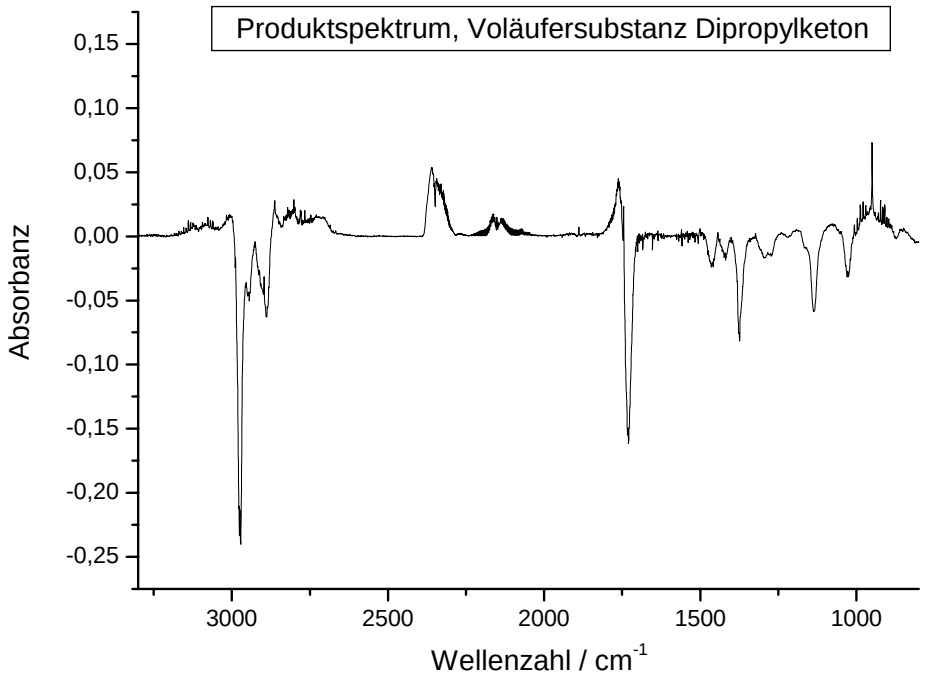



**Abbildung 40,** Reaktion 1-$C_3H_7$ + O Produktspektrum (Messung 1)

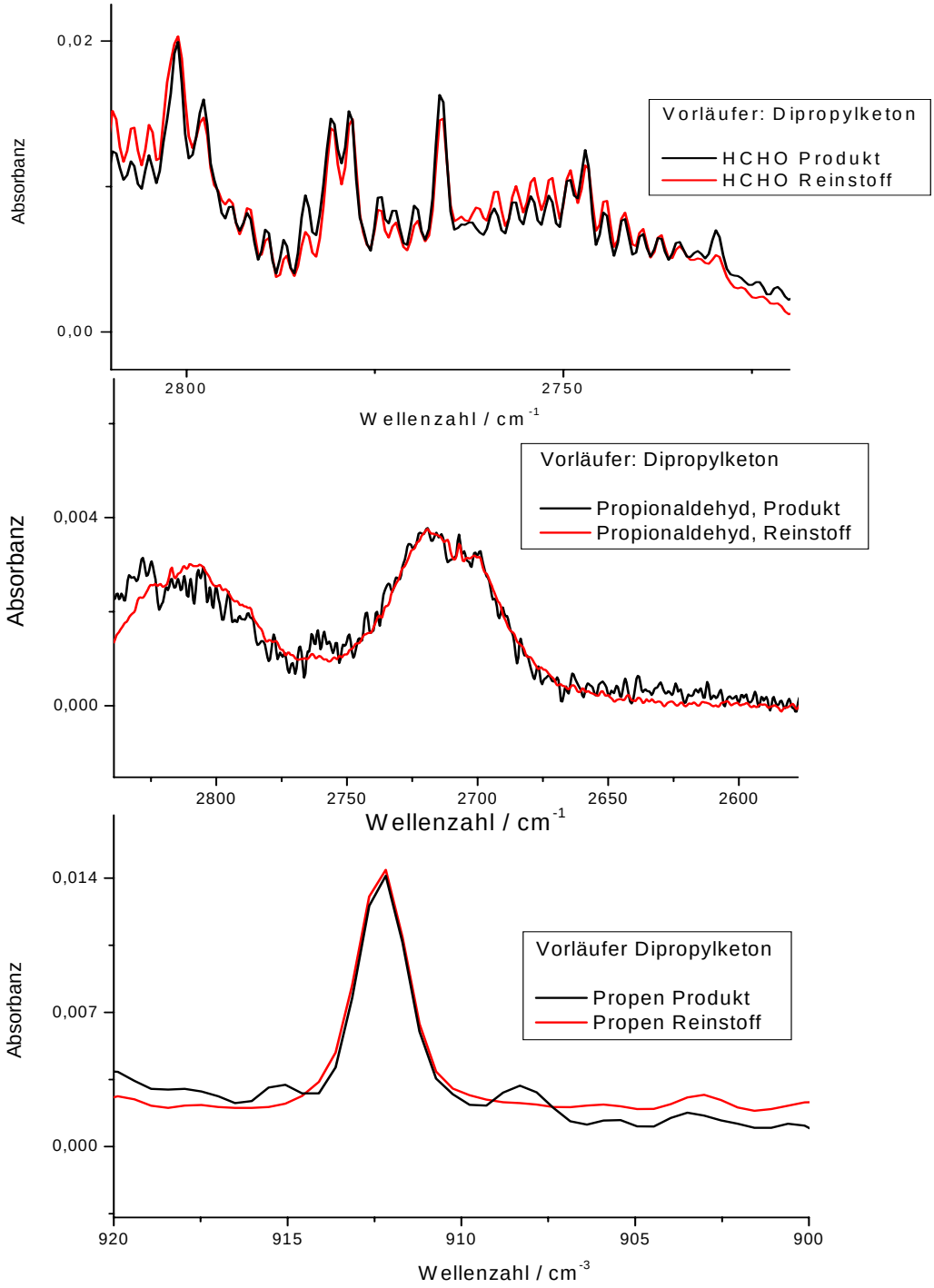



**Abbildung 41,** Reaktion 1-$C_3H_7$ + O, charakteristische Banden der Reaktionsprodukte, schwarze Line: Produkt, rote Linie: Reinstoff (Messung 1)

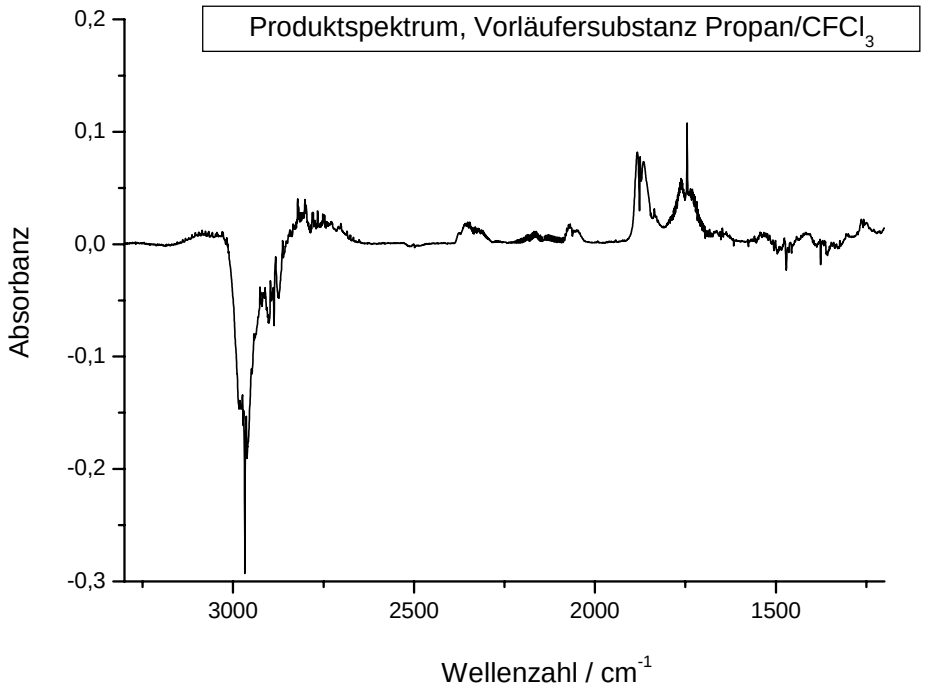
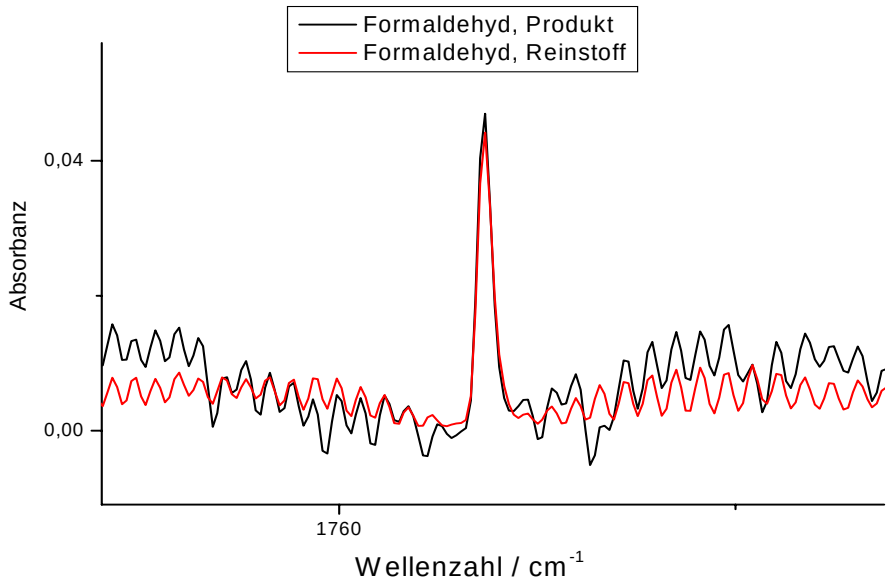



**Abbildung 42,** Reaktion 1-$C_3H_7$ + O Produktspektrum (Messung 2)



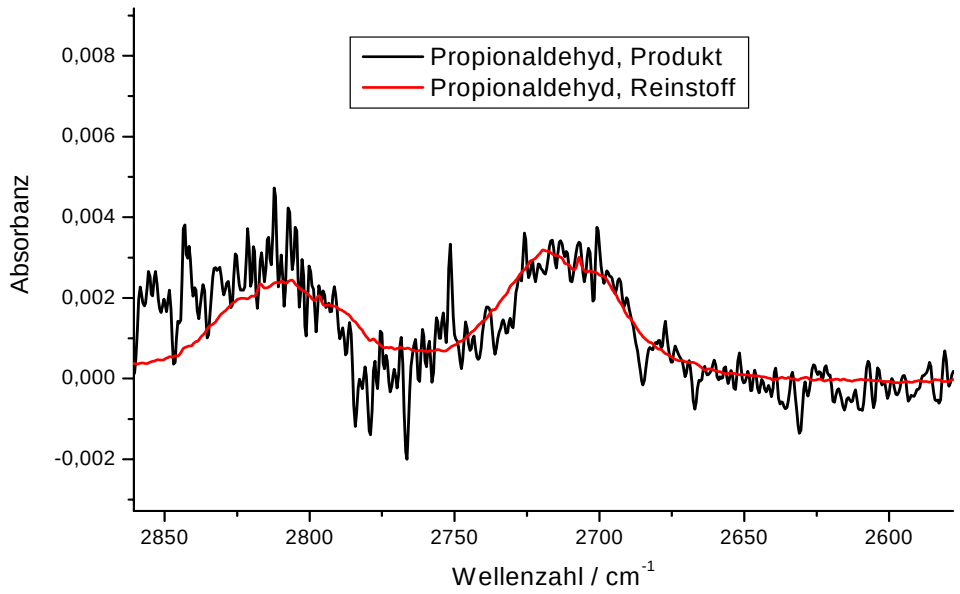



**Abbildung 43,** Reaktion 1-$C_3H_7$ + O, charakteristische Banden der Reaktionsprodukte, schwarze Line: Produkt, rote Linie: Reinstoff (Messung 2)

Die Abbildungen 44-46 beschreiben die Produktentstehung. Es werden die Partialdrücke der gebildeten Produkte als Funktion des Eduktumsatzes aufgetragen, wobei das Verhältnis der Geradensteigungen dem Verhältnis der Kanalanteile entspricht (Vgl.3.3.1).

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der Messungen bezüglich der Verteilung der Produktkanäle zusammengefasst.

**Messung 1:** Mischung mit $p((1\text{-}C_3H_7)_2CO)$ = 0,37 mbar, $p(SO_2)$ = 0,18 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / mbar. | p(HCHO) / mbar | $p(C_2H_5CHO)$ / mbar | $p(C_3H_6)$ / mbar |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,008 | 0,00379 | 0,0026 | 0,002 |
| 0,016 | 0,00736 | 0,00491 | 0,004 |
| 0,023 | 0,01098 | 0,00774 | 0,006 |
| 0,028 | 0,01339 | 0,00961 | 0,0072 |

**Tabelle 13**, Messwerte zu Messung 1

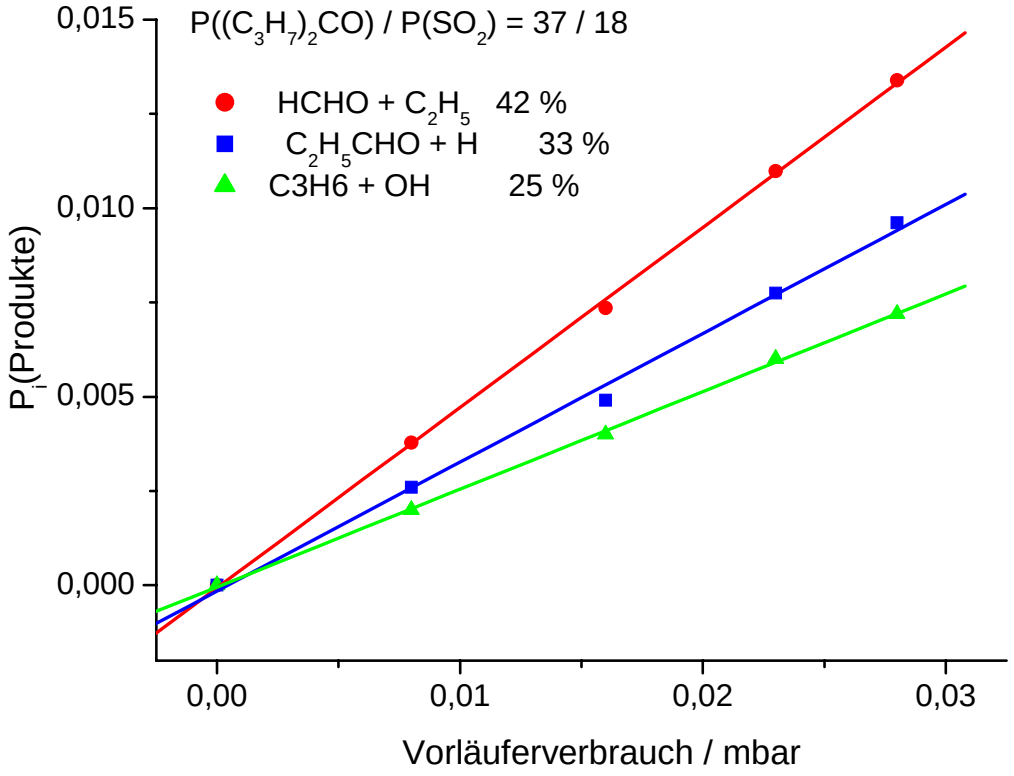



**Abbildung 44,** Reaktion $1\text{-}C_3H_7$ + O, Mischung mit $p((C_3H_7)_2CO)$ = 0,37 mbar, $p(SO_2)$= 0,18 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $C_2H_5CHO$, HCHO und $C_3H_6$ gegen den Verbrauch des 1-Propylvorläufers Dipropylketon.

**Messung 2:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,40 mbar, $p(SO_2)$ = 0,10 mbar, $P(C_3H_8)$ = 0,2 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(CH_3CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,055 | 0,001 | 5,98214E-4 |
| 0,11 | 0,00184 | 0,00113 |
| 0,165 | 0,00269 | 0,00161 |
| 0,21 | 0,00351 | 0,0021 |

**Tabelle 14,** Messwerte zu Messung 2

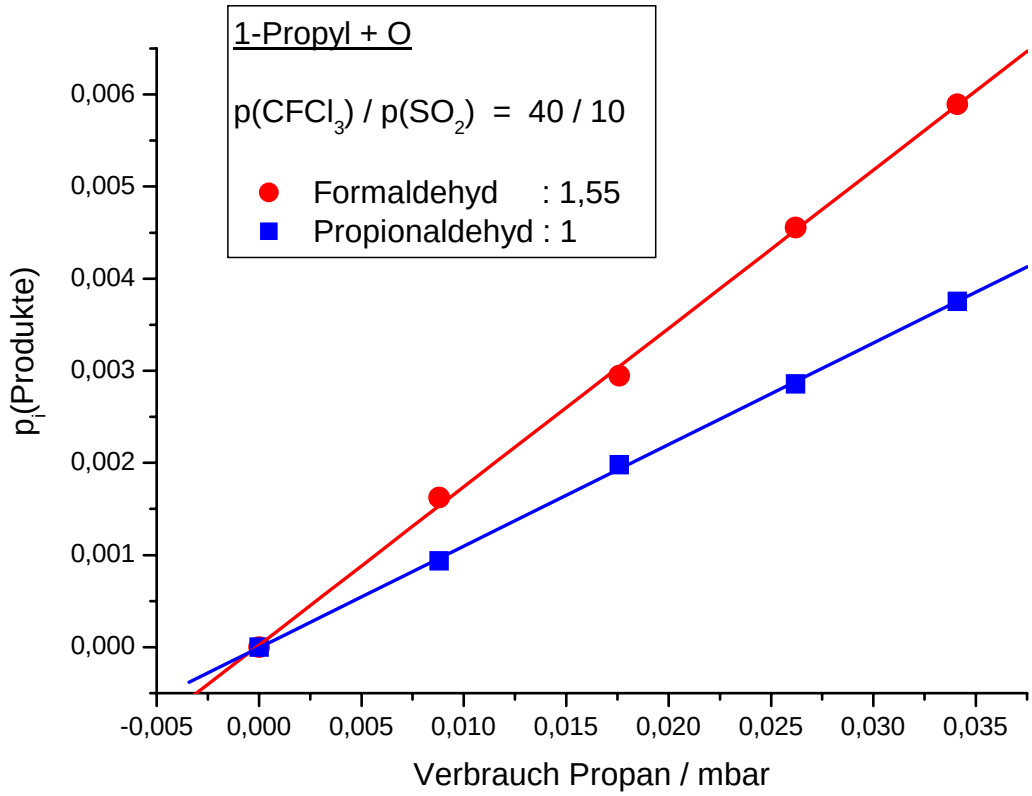



**Abbildung 45,** Reaktion 1-$C_3H_7$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,4 mbar, $p(SO_2)$= 0,10 mbar, $P(C_3H_8)$ = 0,20 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $C_2H_5CHO$ und HCHO gegen den Verbrauch des Propyl-Vorläufers Propan

**Messung 3:** Mischung mit $p(C_3H_7I)$ = 0,25 mbar, $p(SO_2)$ = 0,25 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | p(HCHO) / mbar | $p(C_2H_5CHO)$ / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,025 | 0,00116 | 0,00088 |
| 0,0505 | 0,00223 | 0,00192 |
| 0,0748 | 0,00332 | 0,00281 |
| 0,097 | 0,0042 | 0,00365 |

**Tabelle 15,** Messwerte zur Messung 3

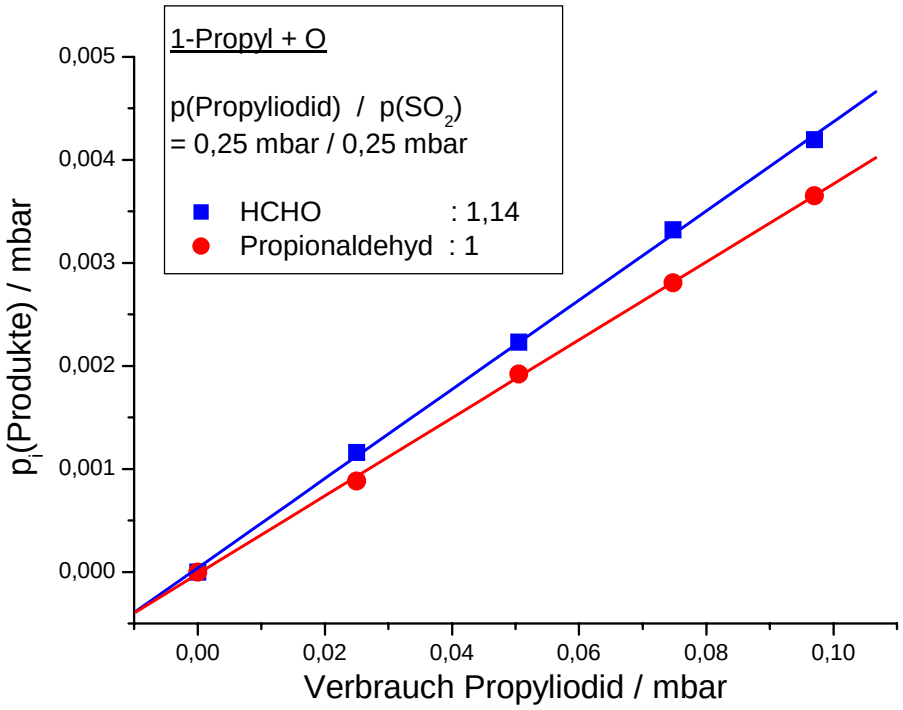



**Abbildung 46,** Reaktion 1-$C_3H_7$ + O, Mischung mit p(1-$C_3H_7I$) = 0,25 mbar, $p(SO_2)$= 0,25 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $C_2H_5CHO$ und HCHO gegen den Verbrauch des 1-Propylvorläufers 1-Iodpropan.

Die Messergebnisse für die drei eingesetzten Ethlyl-Vorläufer-Substanzen sind der folgenden Tabelle zusammengefasst:

| Kanal | Messung 1[a] | Messung 2[b] | Messung 3[c] |
|---|---|---|---|
| $C_2H_5CHO + H$ | 0,33 | 0,29 | 0,35 |
| $HCHO + C_2H_5$ | 0,42 | 0,45 | 0,40 |
| $C_3H_6 + OH$ | 0,25 | (0,25) | (0,25) |

**Tabelle 16,** Resultate zur 1-$C_3H_7$ + O Produktkanalverteilung der Messungen 1, a) : Photolyse von $(C_3H_7)CO$ / $SO_2$ Mischungen, b) : Photolyse von $CFCl_3$ / $C_3H_8$ / $SO_2$ Mischungen, Propenkanal aus a), c) : Photolyse von $C_3H_7I$ / $SO_2$, Propenkanal aus a)

### 5.5.3 Weitere Auswertung

Die statistischen Fehler der Konzentrationsbestimmung mittels FT-IR-Eichung liegen bei 2 - 5 %. Die Abweichungen bei Verwendung unterschiedlicher Radikalvorläufer in den Messungen 1 und 2 beträgt ca. 10 %. Mit Di-1-Propyl-Keton als Propylvorläufer sind Beiträge zu den Produkten aus Reaktionen anderer Photolyseprodukte mit O-Atomen denkbar, für Propan und $CFCl_3$ / Propan-Mischungen sind Ungenauigkeiten bei der Analyse überlagerter Banden nicht ganz auszuschließen.

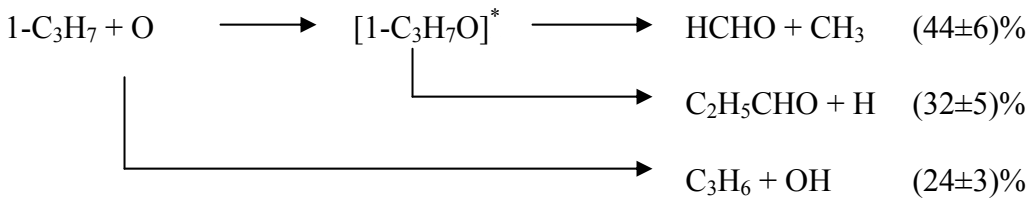
Bei der Auswertung der Spektren wurde über $C_2H_5$ + O in kleinen Mengen gebildetes Acetaldehyd berücksichtigt. Analog zur Photolyse von Diethylketon kann ein kleiner Anteil des Dipropylketons zu $C_2H_5$ und $CH_2$-CO-$C_3H_7$ photolysiert werden und das über den C-C-Bindungsbruch gebildete $C_2H_5$ in einer Folgereaktion mit O-Atomen reagieren. Das Acetaldehydspektrum besitzt im Bereich der C-H-Streckschwingung rotationspezifische Charakteristika, die eine Eichung ermöglichen. Durch Abzug des Acetaldehydspektrums wird verhindert, dass von ihm stammende Bandenanteile die Konzentrationsbestimmung von Propionaldehyd verfälschen.

Die Auswertung der Messungen mit Propyliodid als Propylvorläufer waren erschwert, da nur sehr wenige Produkte pro Photolyse gebildet wurden. Das ist durch den kleinen Absorptionskoeffizienten des Propyliodids und den hohen Anteil des Photolysekanals zu Propen und Iodwasserstoff bedingt. Die Folge ist eine geringe Propylkonzentration im Reaktionsvolumen der Messzelle, und somit ein hoher Anteil von O-Atomen, die mit

dem Vorläufer Propyliodid reagieren. Die Kanäle dieser vermutlich sehr schnellen Reaktion sind nicht bekannt und deshalb Beiträge zu den Produkten Formaldehyd und Propionaldehyd möglich. Aufgrund dieser Unsicherheiten werden die Ergebnisse von Messung 3 nicht berücksichtigt, obwohl sie in guter Überstimmung mit den anderen Messungen stehen.

Für die Produktkanalverteilung wird der Mittelwert der Ergebnisse der Messungen 1 und 2 angenommen und für den Fehler das Intervall zwischen dem unter Berücksichtigung des jeweiligen statistischen Fehlers größten und kleinsten Wert der Messungen 1 und 2.

Somit ergibt sich aus der qualitativen und quantitativen Auswertung der IR-Spektren der Messungen 1 und 2 die folgende Produktkanalverteilung der Reaktion von Propyl mit O-Atomen:




### 5.5.4 Kinetik und OH- Schwingungszustand, Messwerte und Auswertung

Die Kinetik der Reaktion $1\text{-}C_3H_7 + O$ wurde mit der in Kapitel 3.2 beschrieben Apparatur LIF untersucht.

Als Propylvorläufer diente Dipropylketon. Das OH-Radikal wurde im Schwingungsgrundzustand und im ersten angeregten Zustand bei den Wellenlängen 309,62 nm, $A^2\Sigma^+ (v' = 0, J' = 9\,½) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 0, J'' = 9\,½)$

und 318,58 nm, $A^2\Sigma^+ (v' = 1, J' = 2\,½) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 1, J'' = 2\,½)$ mit dem Nachweislaser angeregt und das Fluoreszenzsignal zeitaufgelöst verfolgt. Das OH-LIF-Intensitätsprofil wurde wie in Kapitel 3.3.4.3 beschrieben ausgewertet.

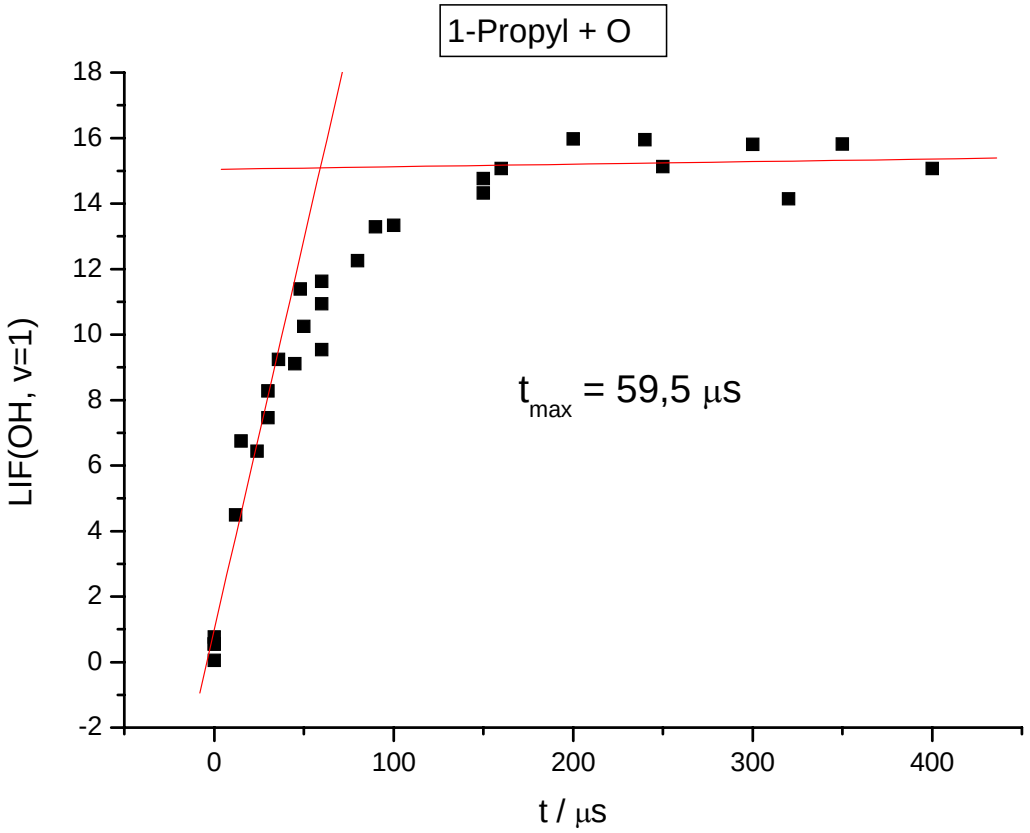



**Abbildung 47**, 1-$C_3H_7$ + O, LIF OH(v=1) Intensitätsprofil, Messbedingungen: T= 293 K, p = 5,8 mbar, $\Phi_{ges}$ = 1068,9 sccm, Φ(He) = 1060 sccm, Φ($SO_2$) = 8,0 sccm, Φ(Dipropylketon) = 0,9 sccm, Energie des Photolyselasers in der Zelle: 9,5 mJ.

Die graphische Auswertung des Intensitätsprofils für OH (v=1) (Abb. 47) ergibt:

$$t_{schnitt} = 59{,}5\ \mu s$$

Aus dem Teilfluss von $SO_2$ ergibt sich mit Formel (3.2) und den Messbedingungen [$SO_2$] = $1{,}8 \cdot 10^{-9}$ mol/cm$^3$.

Für die Konzentration von O ergibt sich mit Formel (3.6) und $E_{mittel}$ = 10,0 mJ :

$$[O]_0 = 2{,}03 \cdot 10^{-10}\ mol/cm^3$$

Mit Formel (3.15) erhält man für k:

$$\mathbf{k_{ges} = 1/([O]_0 \cdot t_{schnitt}) = 8{,}2 \cdot 10^{13} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$$

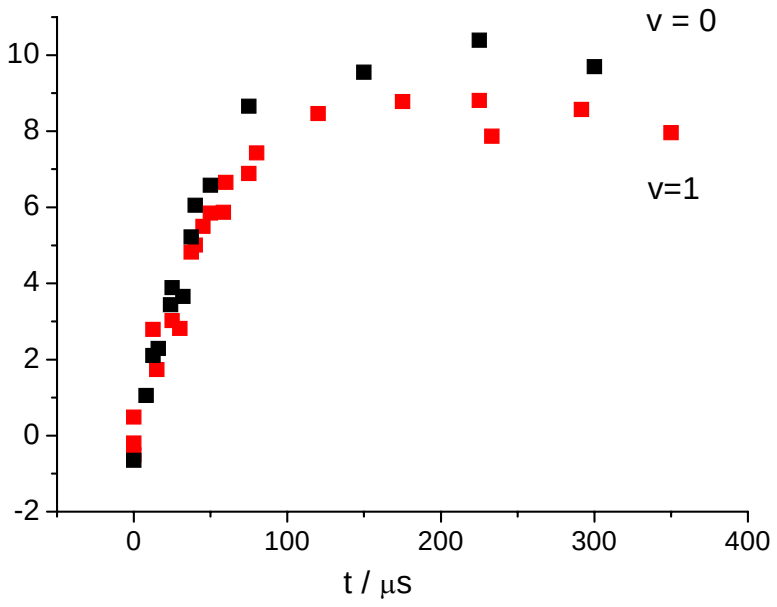



**Abbildung 48**, 1-$C_3H_7$ + O, LIF OH(v=0,1) Intensitätsprofil, Messbedingungen: T= 293 K, p = 5,8 mbar, $\Phi_{ges}$ = 816,9 sccm, Φ(He) = 808 sccm, Φ($SO_2$) = 8,0 sccm, Φ(Dipropylketon) = 0,9 sccm. Intensitäten von OH (v=0,1) geeicht, sie geben das Konzentrationsverhältnis wieder.

Abbildung 48 zeigt die OH-Intensitäts-Profile für OH im Schwingungszustand v=0 und v=1. Die Intensitätsverhältnisse entsprechen den Konzentrationsverhältnissen. Dazu wurde die gemessene Intensität von OH (v=0) mit dem in Kapitel 3.3.4.4 bestimmten Eichfaktor multipliziert. Die Auswertung der stabilen OH(v=0,1) Konzentrationen in Abbildung 49 ergibt :

$$\mathbf{[OH]_{v=0} / [OH]_{v=1} = 1 / 0{,}82}$$

### 5.5.5 Diskussion

Es liegen nicht viele Untersuchungen zu den Produkten der Reaktion 1-$C_3H_7$ + O in der Literatur vor. In einer frühen Arbeit konnten Hoyermann und Sievert[112] dieselben Zerfallskanäle des 1-Propoxyradikals über C-H- und C-C-Bindungsbruch massenspektrometrisch finden, kamen aber auf ein Verhältnis von 6:1 zugunsten des C-H-Bindungsbruchs im Vergleich zu 1 : 1,4 in dieser Untersuchung.

RRKM-Berechnungen von Olzmann[113] ergaben ein größeres Verhältnis zwischen C-C- und C-H-Bindungsbruch von 2,9. Die Dominanz des C-C-Bindungsbruchs wird korrekt vorhergesagt.

Der Einfluss von Strukturmerkmalen wie die C-Atomkettenlänge oder das Ionisierungspotential der Alkyl-Abgangsgruppe auf dieses Verhältnis wird in Kapitel 5.12 diskutiert.

Leone et al.[114] wiesen in einer Vergleichsstudie zur IR-Chemilumineszenz der aus $C_2H_5$ + O und 1-$C_3H_7$ + O entstehenden OH-Radikale eine nicht-thermische Verteilung von OH für beide Reaktionen nach. Das in dieser Arbeit bestimmte und über IR-Chemilumineszenz-Messungen nicht zugängliche Besetzungsverhältnis OH(v=0) / OH(v=1) von 1 / 0,82 bestätigt die nicht-thermische Verteilung. Das Besetzungsverhältnis der Vibrationsenergiezustände von OH, das aus einer statistischen

[112] Hoyermann K., Sievert R. (1979)
[113] Hack, W., Hoyermann, K. Olzmann, M. Zeuch, T. (2002)
[114] Lindner, J; Loomis, R.A.; Klaasen, J.J.; Leone, S.R. (1998)

Energieverteilung bei der Dissoziation des 1-Propyl + O-Addukts resultieren würde, ist mit 1 / 0,1 deutlich kleiner. Das ergaben Rechnungen von Olzmann mit einem einfachen Phasenraum-Modell[115].

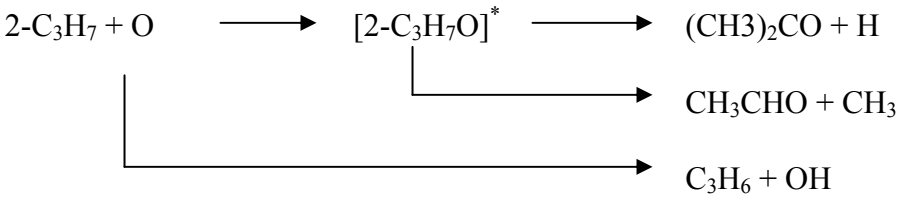
In der eigenen Arbeitsgruppe wurde die Kinetik der Reaktion 1-$C_3H_7$ + O ebenfalls mit neuen massenspektrometrischen Methoden untersucht. In der Arbeit von Jens Wehmeyer[116] wurde 1-Propyl über H-Atom-Abstraktion mittels Fluor-Atomen aus teildeuteriertem Propan ($CH_3CD_2CH_3$) erzeugt. In einer Relativmessung[117] mit REMPI-Nachweis des 1-Propylradikals wurde der Wert $k = 8{,}43 \cdot 10^{13} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ermittelt, in sehr guter Übereinstimmung mit dem Resultat dieser Arbeit. Weitere experimentelle Untersuchungen liegen nicht vor.

Der von Tsang[118] geschätzte Wert, $k = 9{,}62 \cdot 10^{13} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, stimmt gut mit dem gemessenen Werten überein, der Wert, $k = 2{,}00 \cdot 10^{14} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ von Herron[119] liegt zu hoch.

## 5.6 Die Reaktion von 2-Propyl mit O-Atomen

### 5.6.1 Einleitung

Die bisher vorliegenden Untersuchungen zur Reaktion 2-$C_3H_7$ + O lassen einen zur anderen Reaktionen von Alkylradikalen mit O-Atomen analogen Mechanismus erwarten:




[115] Hack, W.; Hoyermann, K.; Olzmann, M.; Zeuch, T. (2002)
[116] Wehmeyer J. (2002)
[117] Wehmeyer, J.; S. 39 (2000)
[118] Tsang, W. (1988)
[119] Herron, J.T. (1988)

Ein Weg führt über ein energetisch hoch angeregtes 2-Propoxyradikal, das in der Folge unter C-C- und C-H-Bindungsbruch schnell zerfällt. Auf einem weiteren Weg entstehen über eine direkte H-Abstraktion Propen und OH.

Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit war es, für die Reaktion von 2-Propyl mit O-Atomen die Produktkanäle zu quantifizieren und den Geschwindigkeitskoeffizienten zu bestimmen.

### 5.6.2 Produkte, Messwerte und Auswertung

Die Produkte und die Produktkanalverteilung der Reaktion 2-$C_3H_7$ + O wurde mit der in Kapitel 3.2 beschrieben Apparatur FT-IR bestimmt.

Es wurden mit Diisopropylketon und 2-Propyliodid zwei verschiedene Propylvorläufer eingesetzt.

Die Photolyseprodukte von Diisopropylketon wurden über die Photolyse des Reinstoffes und anschließende Analyse der Produktspektren untersucht. Es wurde der Kanal $(2\text{-}C_3H_7)_2CO \rightarrow 2\ 2\text{-}C_3H_7 + CO$ nachgewiesen und Hinweise auf einen kleinen Anteil von $(2\text{-}C_3H_7)_2CO \rightarrow 2\text{-}C_3H_7COCHCH_3 + CH_3$ gefunden.

Die Photolyseprodukte von Isopropyliodid wurden ebenfalls untersucht. Neben 2-Propyl und I gibt es, wie bei allen anderen verwendeten Alkyliodiden, einen Kanal zu Propen und HI mit hohem Anteil (ca.40 %). Der Absorptionskoeffizient von 2-Iodpropan ist mit 92 $m^2$/mol mehr als doppelt so hoch wie für 1-Iodpropan und die 2-Propyldichte in der reaktiven Mischung nach der Photolyse deutlich höher als für 1-Propyl bei Verwendung von 1-Iodpropan als Vorläufer.

Dipropylketon erwies sich als 2-Propylvorläufer besonders geeignet, da Propen nicht bei der Photolyse entsteht und somit der Anteil des Abstraktionskanals 2-Propyl + O $\rightarrow C_3H_6$ + OH direkt bestimmt werden konnte.

Für jeweils 3 Mischungen mit den Propylvorläufern Diisopropylketon und 2-$C_3H_7I$ wurden Experimente durchgeführt. Alle Messungen fanden bei Zimmertemperatur und einem Gesamtdruck von 4 mbar statt. Es wurden 100-fach gemittelte IR-Produktspektren in Intervallen von 50-100 Photolysen bei 193 nm

aufgenommen. (Maximal 500 Photolysen mit einer Gasmischung). Ein Verbrauch von 10 % der Vorläufersubstanzen war die Obergrenze, um eine Sekundärphotolyse der gebildeten Produkte zu vermeiden.

Die IR-Produktspektren wurden gemäß der in Kapitel 3.3.1 beschrieben Methode ausgewertet. Die Abbildungen 49–52 zeigen die Ausgangsproduktspektren und die über das Spektrenauswertungsverfahren dargestellten Produktbanden, die zur Eichung verwendet wurden. Jeweils rot hinterlegt sind die Banden der Reinstoffe.

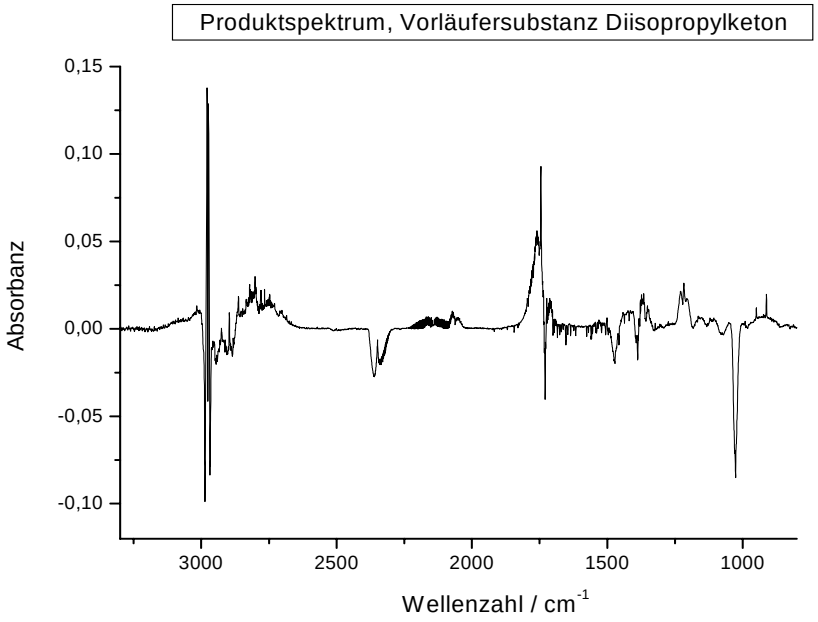
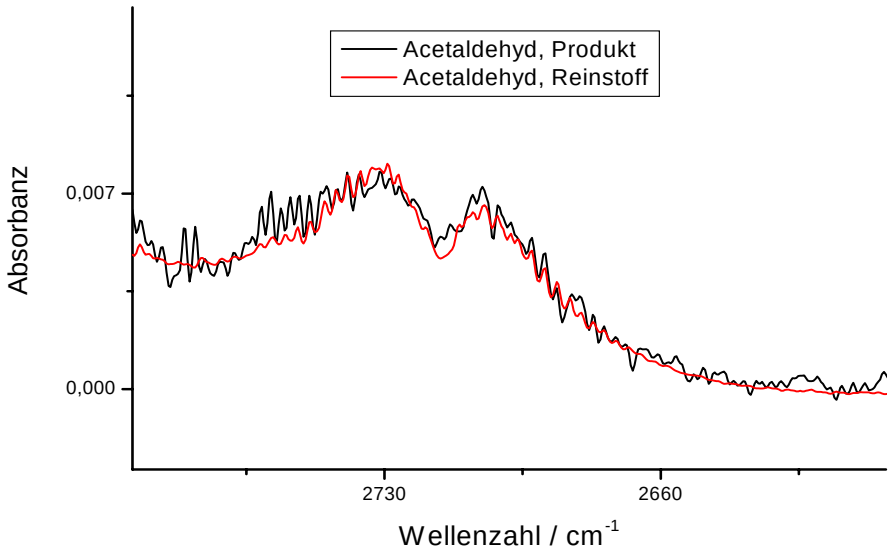
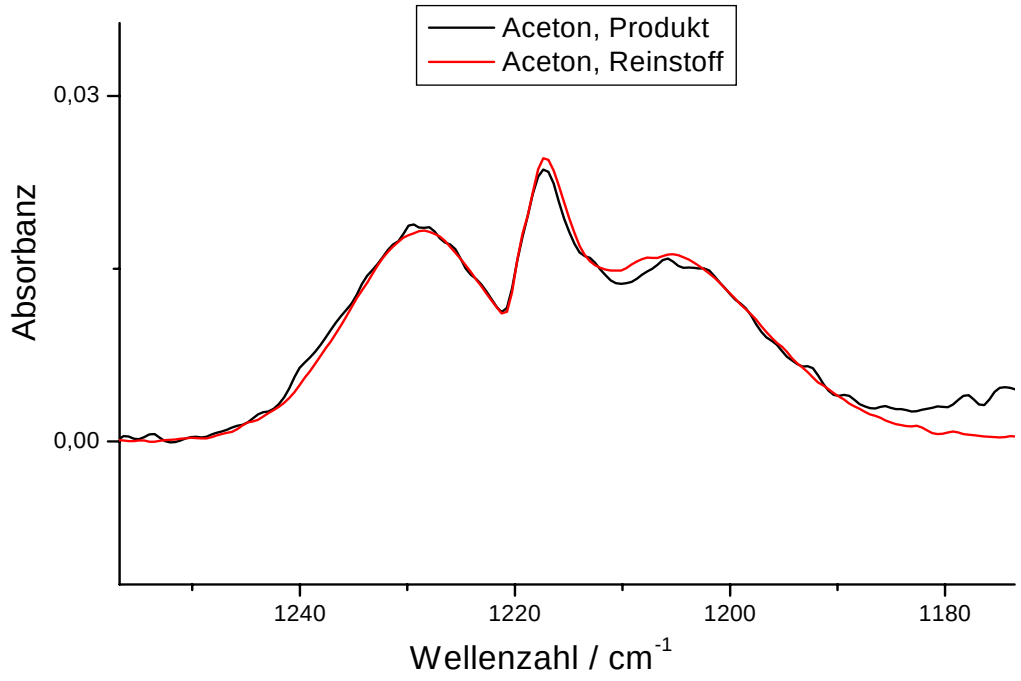



**Abbildung 49,** Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Produktspektrum





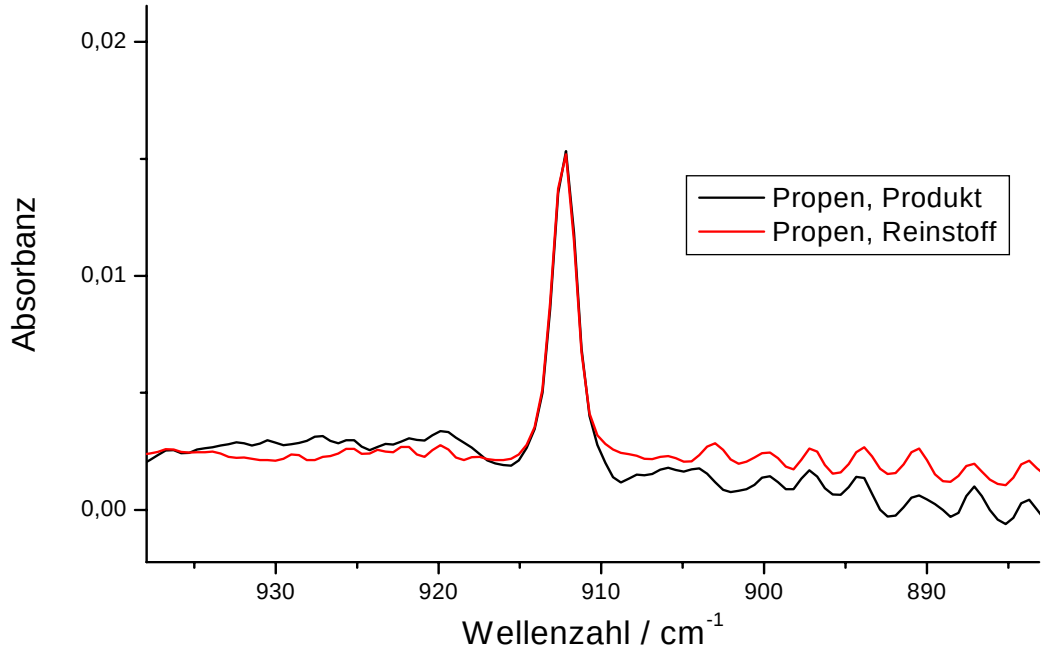




**Abbildung 50,** Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, charakteristische Banden der Reaktionsprodukte, schwarze Line: Produkt, rote Linie: Reinstoff (Messung 1)

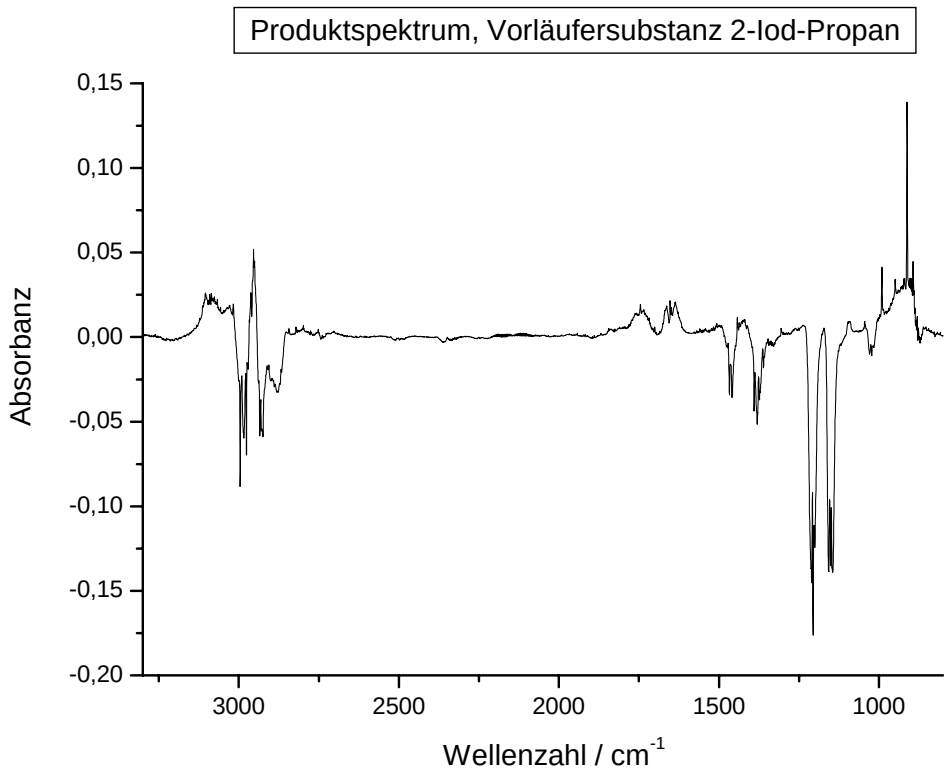
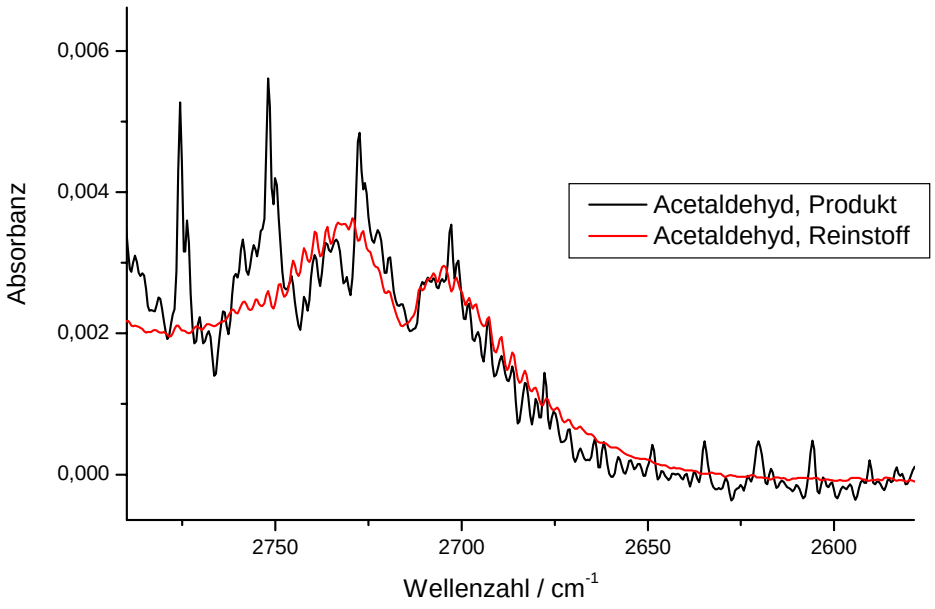



**Abbildung 51,** Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Produktspektrum



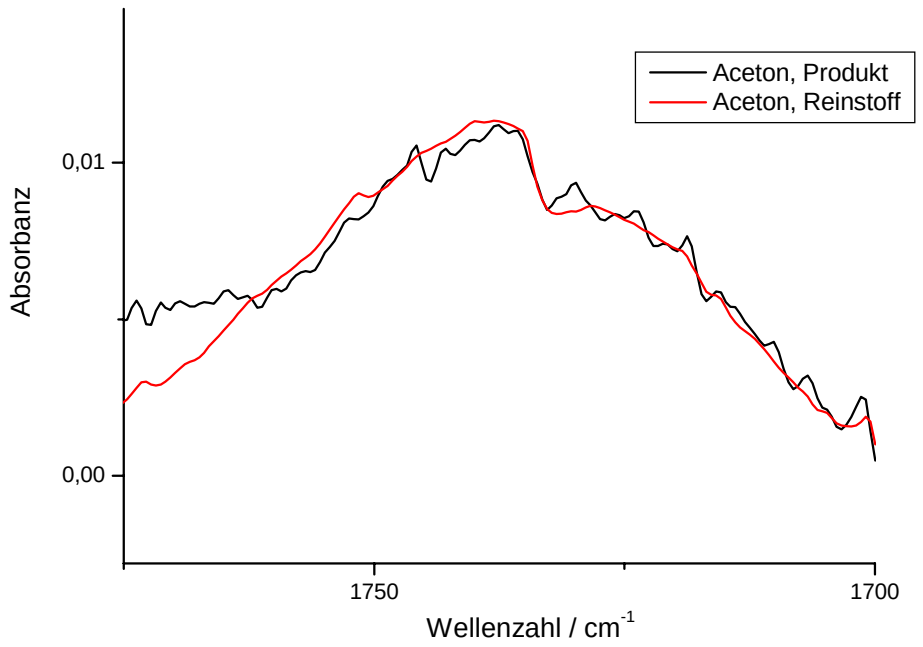



**Abbildung 52,** Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, charakteristische Banden der Reaktionsprodukte, schwarze Line: Produkt, rote Linie: Reinstoff (Messung 4)

Die Konzentrationsbestimmung von Aceton war für 2-Iod-Propan als 2-Propylvorläufer erschwert, da keine spektral freie Acetonbande zur Verfügung stand. Nach Abzug des Anteils von Acetaldehyd konnte die Bande der C-O-Streck-Schwingung zur Eichung verwendet werden. In Abbildung 52 ist die gute Übereinstimmung von Produkt- und Reinstoffbande zu erkennen.

Die Abbildungen 53-58 beschreiben die Produktentstehung. Es werden die Partialdrücke der gebildeten Produkte als Funktion des Eduktumsatzes aufgetragen, wobei das Verhältnis der Geradensteigungen dem Verhältnis der Kanalanteile entspricht (Vgl.3.3.1).

In Tabelle 23 sind die Ergebnisse der Messungen bezüglich der Verteilung der Produktkanäle zusammengefasst.

**Messung 1:** Mischung mit $p((2\text{-}C_3H_7)_2CO) = 0{,}40$ mbar, $p(SO_2) = 0{,}05$ mbar, $p_{ges} =$ 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / mbar. | $p(CH_3CHO)$ / mbar | $p(CH_3CHO)$ / mbar | $p(C_3H_6)$ / mbar |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,007 | 0,0019 | 0,0018 | 0,0014 |
| 0,012 | 0,0037 | 0,0033 | 0,0022 |
| 0,018 | 0,0056 | 0,0049 | 0,0033 |
| 0,025 | 0,0069 | 0,0068 | -- |

**Tabelle 17,** Messwerte zu Messung 1

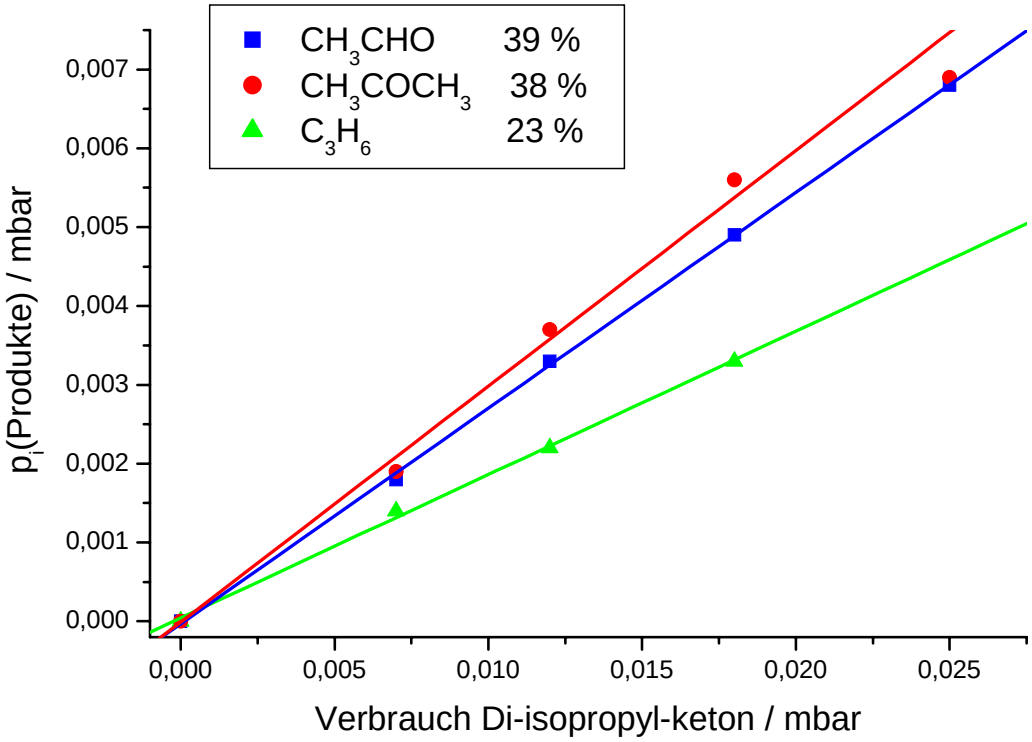



**Abbildung 53,** Reaktion $2\text{-}C_3H_7 + O$, Mischung mit $p((2\text{-}C_3H_7)_2CO) = 0{,}40$ mbar, $p(SO_2)= 0{,}05$ mbar, $p_{ges} = 4$ mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $CH_3CHO$, $CH_3COCH_3$ und $C_3H_6$ gegen den Verbrauch des 2-Propyl-Vorläufers Di-2-Propylketon.

**Messung 2:** Mischung mit $p((2\text{-}C_3H_7)_2CO)$ = 0,40 mbar, $p(SO_2)$ = 0,10 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / mbar. | $p(CH_3CHO)$ / mbar | $p(CH_3COCH_3)$ / mbar | $p(C_3H_6)$ / mbar |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,01 | 0,0027 | 0,003 | 0,0017 |
| 0,019 | 0,0053 | 0,0054 | 0,0033 |
| 0,029 | 0,0082 | 0,0076 | 0,0045 |
| 0,038 | 0,0106 | 0,01 | -- |

**Tabelle 18,** Messwerte zu Messung 2

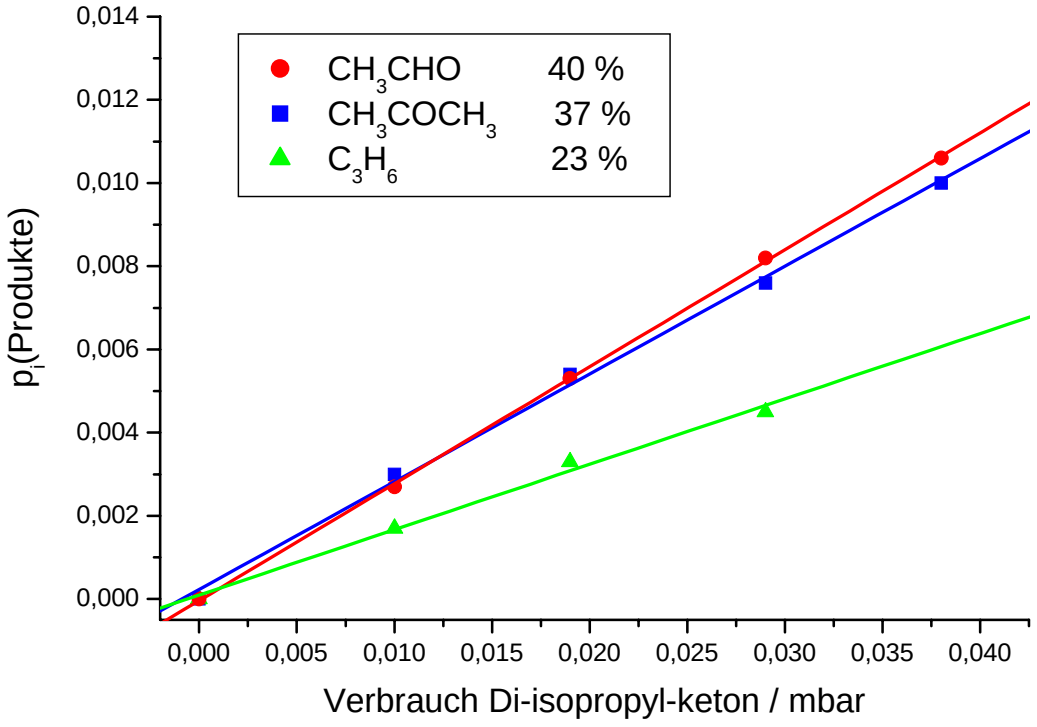



**Abbildung 54,** Reaktion $2\text{-}C_3H_7$ + O, Mischung mit $p((2\text{-}C_3H_7)_2CO)$ = 0,40 mbar, $p(SO_2)$= 0,10 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $CH_3CHO$, $CH_3COCH_3$ und $C_3H_6$ gegen den Verbrauch des 2-Propyl-Vorläufers Di-2-Propylketon.

**Messung 3:** Mischung mit $p((2\text{-}C_3H_7)_2CO)$ = 0,40 mbar, $p(SO_2)$ = 0,20 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / mbar. | $p(CH_3CHO)$ / mbar | $p(CH_3COCH_3)$ / mbar | $p(C_3H_6)$ / mbar |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,01 | 0,0024 | 0,0027 | 0,0017 |
| 0,019 | 0,0039 | 0,0046 | 0,0034 |
| 0,029 | 0,0068 | 0,007 | 0,0047 |
| 0,038 | 0,0092 | 0,0089 | -- |

**Tabelle 19,** Messwerte zu Messung 3

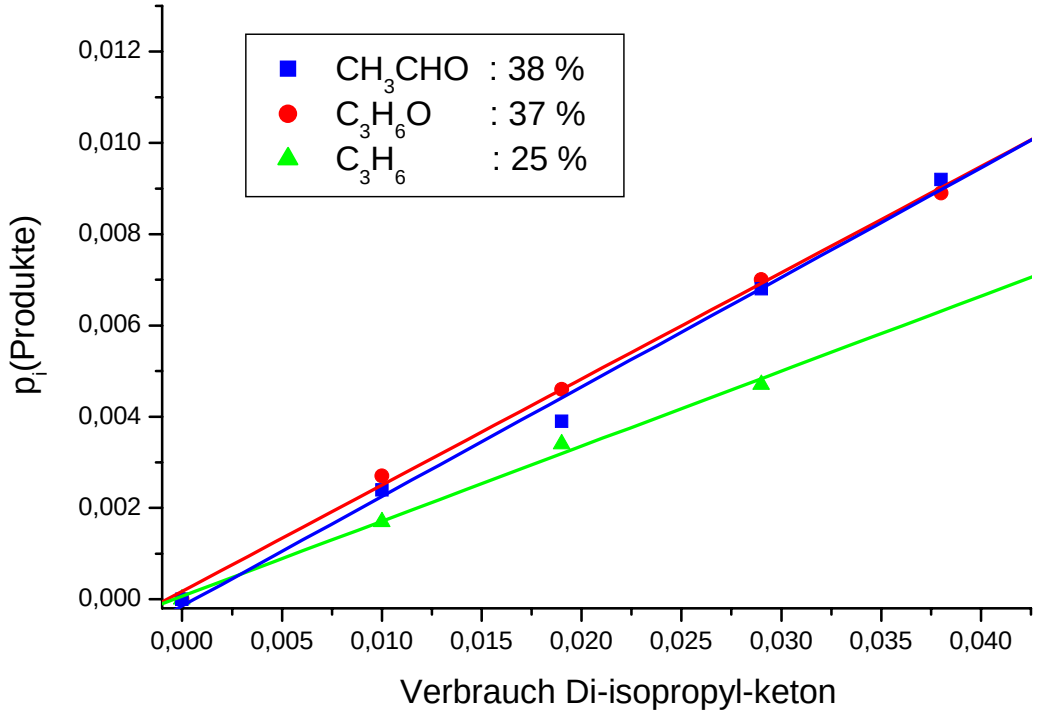



**Abbildung 55,** Reaktion $2\text{-}C_3H_7$ + O, Mischung mit $p((2\text{-}C_3H_7)_2CO)$ = 0,40 mbar, $p(SO_2)$= 0,20 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $CH_3CHO$, $CH_3COCH_3$ und $C_3H_6$ gegen den Verbrauch des 2-Propyl-Vorläufers Di-2-Propylketon.

**Messung 4:** Mischung mit p(2-$C_3H_7I$) = 0,44 mbar, p($SO_2$) = 0,11 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | p($CH_3CHO$) / mbar | p(CHCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,07 | 0,00143 | 0,00174 |
| 0,135 | 0,00267 | 0,00316 |
| 0,218 | 0,00418 | 0,00479 |
| 0 | 0 | 0 |

**Tabelle 20,** Messwerte zu Messung 4

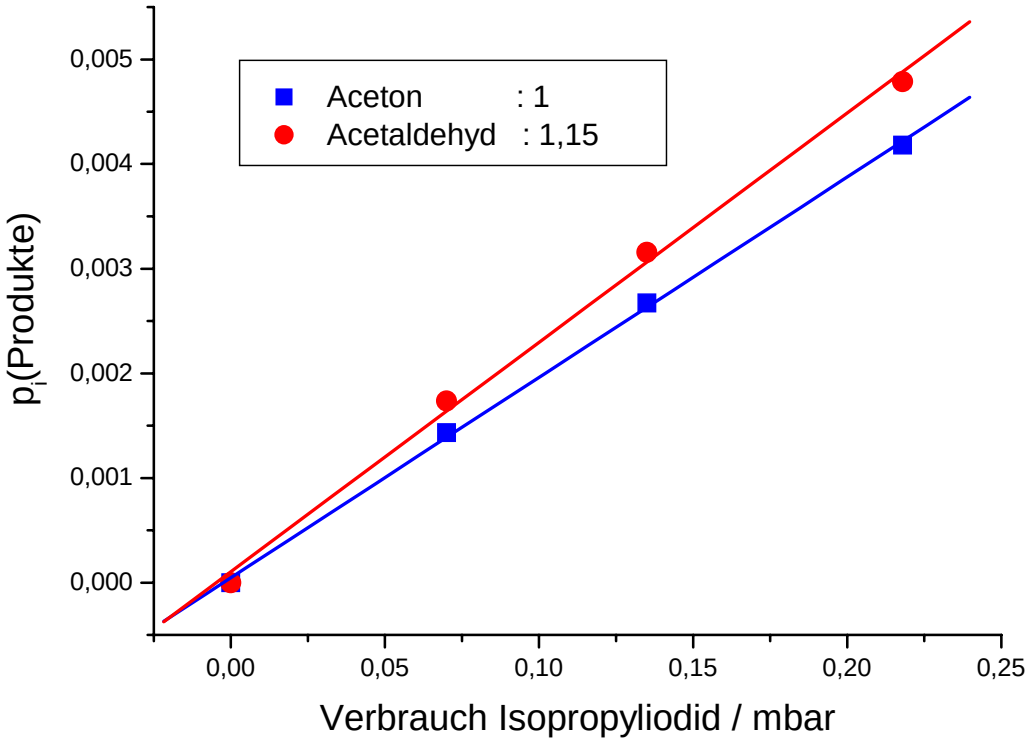



**Abbildung 56,** Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Mischung mit p(2-$C_3H_7I$) = 0,44 mbar, p($SO_2$)= 0,11 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $CH_3CHO$ und $CH_3COCH_3$ gegen den Verbrauch des 2-Propylvorläufers 2-Iod-propan.

**Messung 5:** Mischung mit p(2-$C_3H_7I$) = 0,44 mbar, p($SO_2$) = 0,11 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | p($CH_3CHO$) / mbar | p(CHCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,05 | 0,00122 | 0,00142 |
| 0,1 | 0,0023 | 0,00268 |
| 0,146 | 0,00313 | 0,00395 |
| 0,186 | 0,00388 | 0,00484 |

**Tabelle 21,** Messwerte zu Messung 5

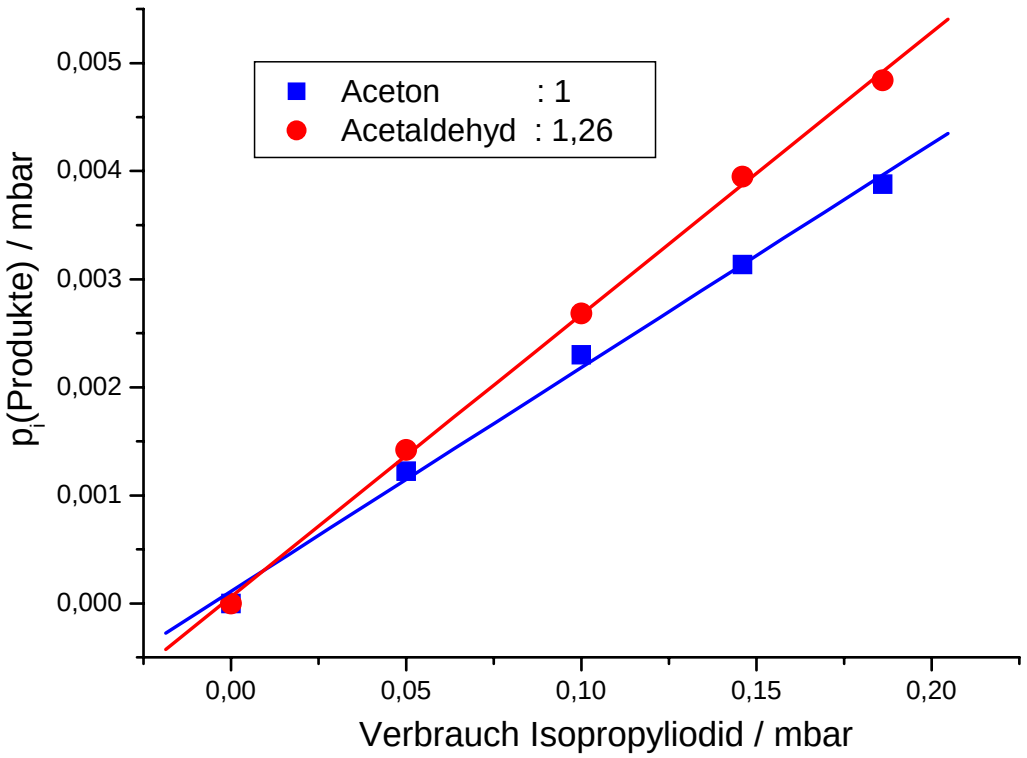



**Abbildung 57,** Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Mischung mit p(2-$C_3H_7I$) = 0,33 mbar, p($SO_2$)= 0,15 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $CH_3CHO$ und $CH_3COCH_3$ gegen den Verbrauch des 2-Propylvorläufers 2-Iod-propan.

**Messung 6:** Mischung mit p(2-$C_3H_7I$) = 0,25 mbar, p($SO_2$) = 0,33 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | p($CH_3CHO$) / mbar | p(CHCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,05 | 0,00122 | 0,00142 |
| 0,1 | 0,0023 | 0,00268 |
| 0,146 | 0,00313 | 0,00395 |
| 0,186 | 0,00388 | 0,00484 |

**Tabelle 22,** Messwerte zu Messung 6

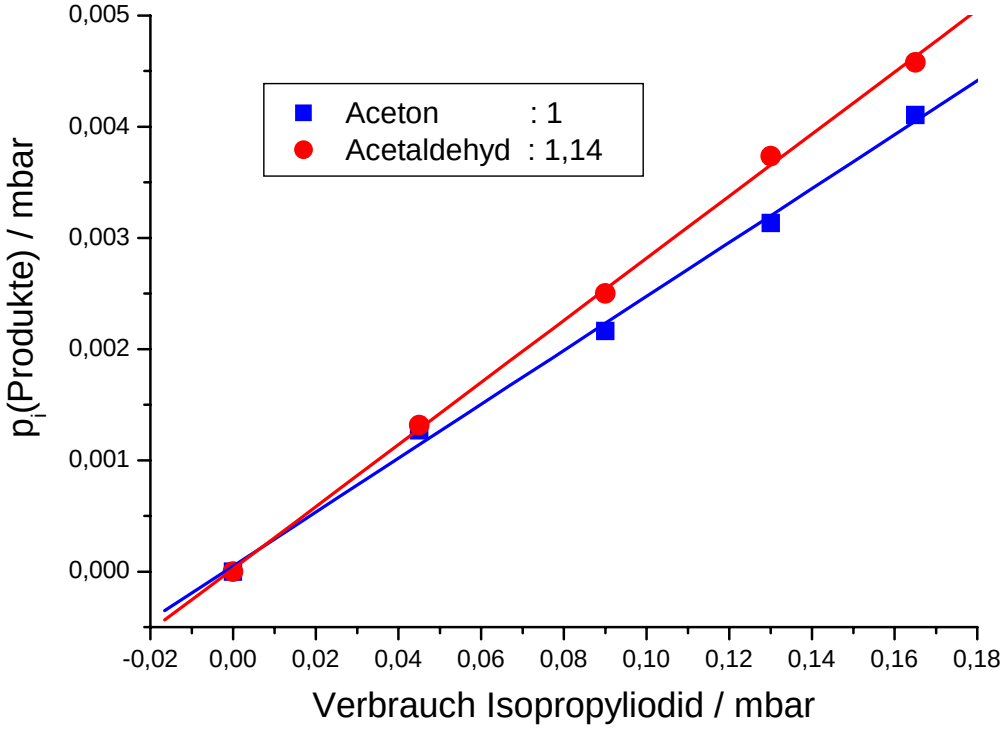



**Abbildung 58,** Reaktion 2-$C_3H_7$ + O, Mischung mit p(2-$C_3H_7I$) = 0,25 mbar, p($SO_2$)= 0,33 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $CH_3CHO$ und $CH_3COCH_3$ gegen den Verbrauch des 2-Propylvorläufers 2-Iod-propan.

Die Messergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengefasst:

| Kanal | Messung 1[a] | Messung 2[b] |
|---|---|---|
| $CH_3COCH_3 + H$ | 0,37 | 0,35 |
| $CH_3CHO + CH_3$ | 0,39 | 0,41 |
| $C_3H_6 + OH$ | 0,24 | (0,24) |

**Tabelle 23,** Resultate zur 2-$C_3H_7$ + O Produktkanalverteilung der Messungen 1, a) : Photolyse von (2-$C_3H_7$)CO / $SO_2$ Mischungen, b) : Photolyse von 2-$C_3H_7I$ / $SO_2$, Propenkanal aus a)

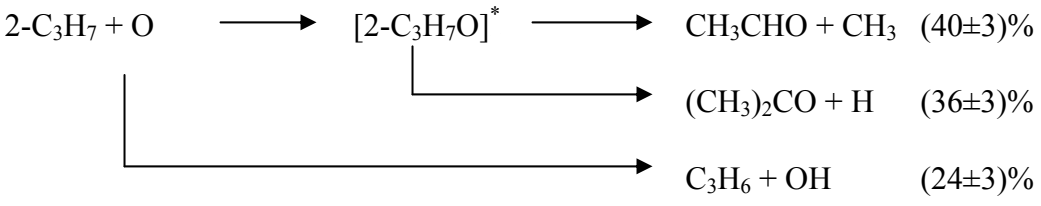
### 5.6.3 Weitere Auswertung

Die statistischen Fehler der Konzentrationsbestimmung mittels FT-IR-Eichung liegen bei 10 %. Die Abweichungen bei Verwendung unterschiedlicher Radikalvorläufer in den Messungen 1 und 2 beträgt ca. 5 %. Bei Verwendung von Di-2-Propyl-Keton als 2-Propylvorläufer sind Beiträge zu den Produkten aus Reaktionen anderer Photolyseprodukte mit O-Atomen zu vernachlässigen, da nur $CH_3$ als weiteres reaktives Photolyseprodukt in Frage kommt, das mit O zu CO und HCHO reagiert; dies sind Substanzen, die spektral eindeutig zu eichen sind.

Im Fall des 2-Iod-Propans treten im Bereich der C-O-Streck-Schwingung um 1740 $cm^{-1}$ nur Acetaldehyd und Aceton als absorbierende Substanzen auf, so dass alle sauerstoffhaltigen Produkte der Reaktion 2-$C_3H_7$ + O zuzuordnen sind.

Für die Produktkanalverteilung wird der Mittelwert der Ergebnisse der Messungen 1-6 angenommen und der statistische Fehler angegeben.

Hieraus ergibt sich die folgende Produktkanalverteilung der Reaktion von 2-Propyl mit O-Atomen:



### 5.6.4 Kinetik und OH-Schwingungszustand, Messwerte und Auswertung

Die Kinetik der Reaktion 2-$C_3H_7$ + O wurde mit der in Kapitel 3.2 beschrieben Apparatur LIF untersucht.

Als Isopropylvorläufer diente Diisopropylketon. Das OH-Radikal wurde im Schwingungsgrundzustand und im ersten angeregten Zustand auf den Wellenlängen 309,62nm, $A^2\Sigma^+(v'=0, J'=9\,½) \leftarrow X^2\Pi(v''=0, J''=9\,½)$ und 318,58nm, $A^2\Sigma^+(v'=1, J'=2\,½) \leftarrow X^2\Pi(v''=1, J''=2\,½)$ mit dem Nachweislaser angeregt und das Fluoreszenzsignal zeitaufgelöst verfolgt. Das OH-LIF-Intensitätsprofil wurde wie in Kapitel 3.3.4.3 beschrieben ausgewertet.

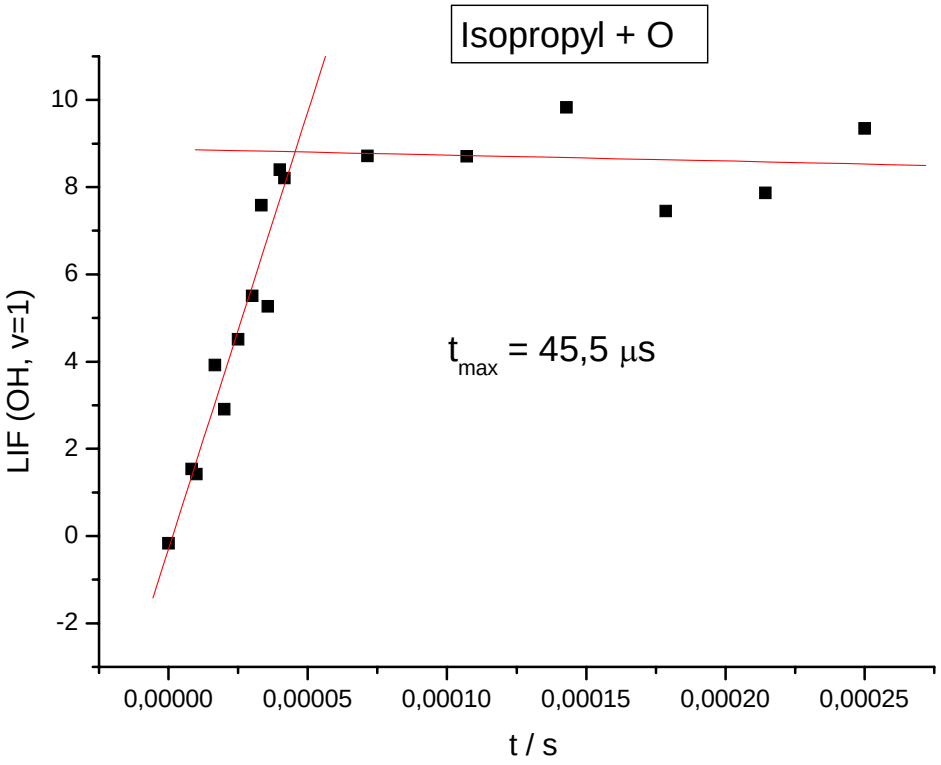



**Abbildung 59** 2-$C_3H_7$ + O, LIF OH(v=1) Intensitätsprofil, Messbedingungen: T= 293 K, p = 5,8 mbar, $\Phi_{ges}$ = 1068,9 sccm, $\Phi$(He) = 1060 sccm, $\Phi(SO_2)$ = 8,0 sccm, $\Phi$(Diisopropylketon) = 0,9 sccm, Energie des Photolyselasers in der Zelle: 9,5 mJ.

Die graphische Auswertung des Intensitätsprofils für OH (v=1) Abbildung 59 ergibt:

$$t_{schnitt} = 45{,}5\ \mu s$$

Aus dem Teilfluss von $SO_2$ ergibt sich mit Formel (3.2) und den Messbedingungen $[SO_2] = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$ mol/cm$^3$.

Für die Konzentration von O ergibt sich mit Formel (3.6) und $E_{mittel} = 9{,}5$ mJ :

$$[O]_0 = 2{,}03 \cdot 10^{-10}\ \text{mol/cm}^3$$

Mit Formel (3.15) erhält man für k:

$$\mathbf{k_{ges} = 1/([O]_0 \cdot t_{schnitt}) = 1{,}14 \cdot 10^{14} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$$

Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnis wurden keine Intensitätsprofile von OH (v=0) aufgenommen. Das beobachtete Signal war mit ca. 5 w.E. in der Größenordnung selben Relation von OH (v=1) bei der Reaktion 1-$C_3H_7$ + O.

### 5.6.5 Diskussion

Es liegen wenige Untersuchungen zu den Produkten der Reaktion 2-$C_3H_7$ + O in der Literatur vor. In einer frühen Arbeit konnten Hoyermann und Sievert[120] dieselben Zerfallskanäle des 1-Propoxyradikals über C-H und C-C-Bindungsbruch finden mit einem Verhältnis von 1:1 zwischen C-C- und C-H-Bindungsbruch, das gut mit dem Verhältnis von 1,1 : 1 in der vorliegenden Untersuchung übereinstimmt.

[120] Hoyermann K., Sievert R. (1979)

Der Einfluss von Strukturmerkmalen wie die C-Atomkettenlänge und das Ionisierungspotential der Alkyl-Abgangsgruppe auf dieses Verhältnis wird in Kapitel 5.12 diskutiert.

Es wurde für OH(v=0,1) aus 2-Propyl + O das Besetzungsverhältnis nicht exakt bestimmt. Ein Vergleich der beobachteten Signalintensitäten deutet auf ein ähnliches Verhältnis wie im Fall 1-Propyl + O hin und somit auf eine nicht-thermische Besetzung der OH-Radikale, was den vorgeschlagenen Mechanismus der OH-Bildung über eine direkte H-Abstraktion bestätigt. Kersten hat ebenfalls die Reaktion untersucht und konnte OH (v = 0, 1, 2) mit nicht-thermischer Besetzung nachweisen.

Erst in letzter Zeit wurden experimentelle Resultate zur Kinetik dieser Reaktion publiziert. In der eigenen Arbeitsgruppe konnte die Kinetik der Reaktion 2-$C_3H_7$ + O in neuen massenspektrometrischen Experimenten bestimmt werden. In der Arbeit von Wehmeyer[121] wurde 2-Propyl über H-Atom-Abstraktion mittels Fluor-Atomen aus Propan erzeugt. In einer Relativmessung[122] mit REMPI-Nachweis des 2-Propylradikals wurde der Wert $k = 1{,}14 \cdot 10^{14} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ermittelt, der exakt dem Resultat dieser Arbeit entspricht.

Washida et al.[123] haben die Geschwindigkeit der Reaktion 2-$C_3H_7$ + O in einem Strömungsreaktor nach photolytischer Radikal- und Sauerstoffatomerzeugung mit Photonenionisationsmassenspektrometrie untersucht. Der angegebene Geschwindigkeitskoeffizient von $k = 1{,}32 \cdot 10^{14} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ liegt nahe bei dem in dieser Arbeit bestimmten.

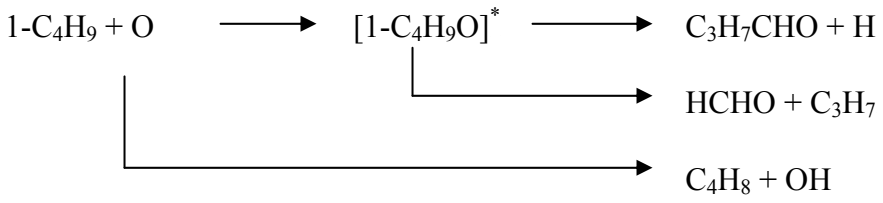
Der von Tsang[124] geschätzte Wert, $k = 9{,}64 \cdot 10^{13} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, stimmt relativ gut mit dem gemessenen Wert überein, der Wert $k = 3{,}00 \cdot 10^{14} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ von Herron[125] ist wie auch im Fall des 1-Propylrdadikals erheblich größer.

[121] Wehmeyer J. (2002)
[122] Siehe z.B. Wehmeyer J.; S. 39 (2000)
[123] Washida et al. (2000)
[124] Tsang, W. (1988)
[125] Herron, J.T. (1988)

## 5.7 Die Reaktion von 1-Butyl mit O-Atomen

### 5.7.1 Einleitung

Analog zu anderen Alkyl + O Reaktionen ist der folgende Mechanismus über zwei Reaktionswege zu erwarten:




Ein Weg führt über ein energetisch hoch angeregtes 1-Butoxyradikal, das in der Folge unter C-C- und C-H-Bindungsbruch schnell zerfällt. Auf einem weiteren Weg entstehen über eine direkte H-Abstraktion Buten und OH.

Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit war es, für die Reaktion von 1-Butyl mit O-Atomen die Produktkanäle nachzuweisen und zu quantifizieren.

### 5.7.2 Produkte, Messwerte und Auswertung

Die Produkte und die Produktkanalverteilung der Reaktion 1-$C_4H_9$ + O wurde mit der in Kapitel 3.2 beschrieben Apparatur FT-IR bestimmt.

Als Vorläufersubstanz für das 1-Butylradikal wurde eine Mischung von n-Butan und $CFCl_3$ eingesetzt.

Da die Zerfallsprodukte von 1- und 2-Butoxy mechanistisch wechselseitig ausgeschlossen werden konnten, gelang es trotz gleichzeitiger Erzeugung von 1-Butyl und 2-Butyl die Produkte der Reaktionen dieser beiden Radikale mit O-Atomen spektroskopisch zu unterscheiden und auszuwerten. Der Vorteil bei der Verwendung von Alkan/$CFCl_3$ Mischungen ist, dass zu 100 % Alkylradikale erzeugt werden und damit das Reaktionssystem klar definiert ist.

Es wurde auch mit Di-1-Butyl-Keton als 1-Butylvorläufer experimentiert. Eine Untersuchung der Photolyseprodukte zeigte, dass der Anteil des Kanals zu 2 (1-Butyl) + CO verglichen mit der Vielzahl anderer möglicher C-C-Bindungsbrüche zu klein war. Somit erwies sich Di-1-Butyl-Keton nicht geeignet als 1-Butyl-Vorläufer.

Experimente wurden für zwei verschiedene Mischungen von Butan und $CFCl_3$ durchgeführt. Alle Messungen fanden bei Zimmertemperatur und einem Gesamtdruck von 4 mbar statt. Die 100-fach gemittelten IR-Produktspektren wurden in Intervallen von 50-100 Photolysen bei 193 nm aufgenommen. (Maximal 500 Photolysen mit einer Gasmischung). Es wurden nicht mehr als 10 % der Vorläufersubstanzen verbraucht, um eine Sekundärphotolyse bereits gebildeter Produkte vernachlässigbar klein zu halten.

Die IR-Produktspektren wurden gemäß der in Kapitel 3.3.1 beschrieben Methode ausgewertet. Die Abbildungen 60 – 62 zeigen die Ausgangsproduktspektren und die über das Spektrenauswertungsverfahren dargestellten Produktbanden, die zur Eichung verwendet wurden. Jeweils rot hinterlegt sind die Banden der Reinstoffe.

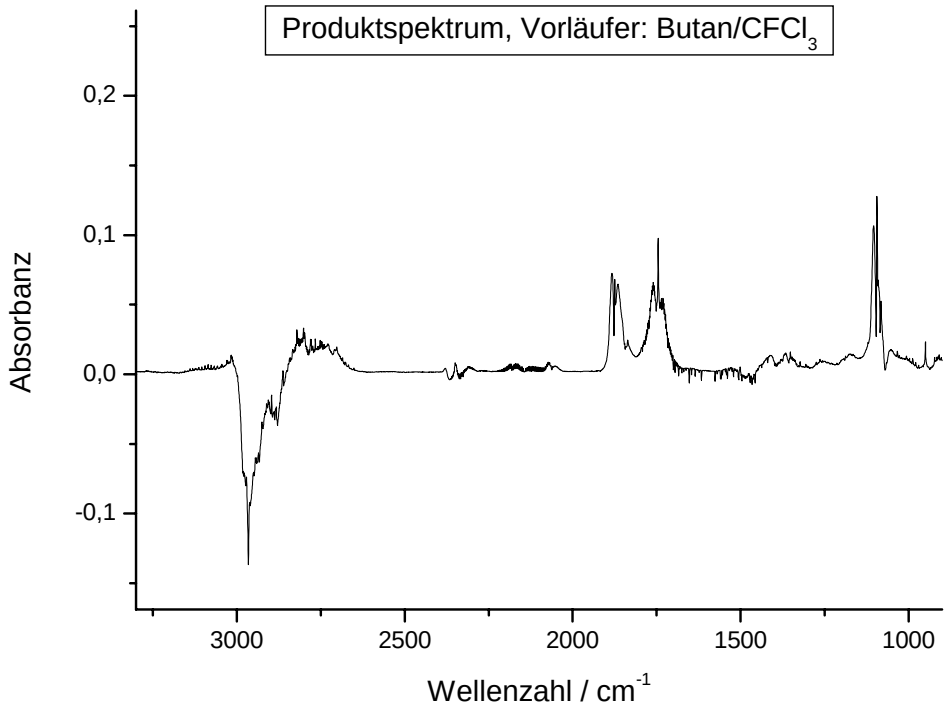



**Abbildung 60,** Reaktion 1-$C_4H_9$ + O, Produktspektrum

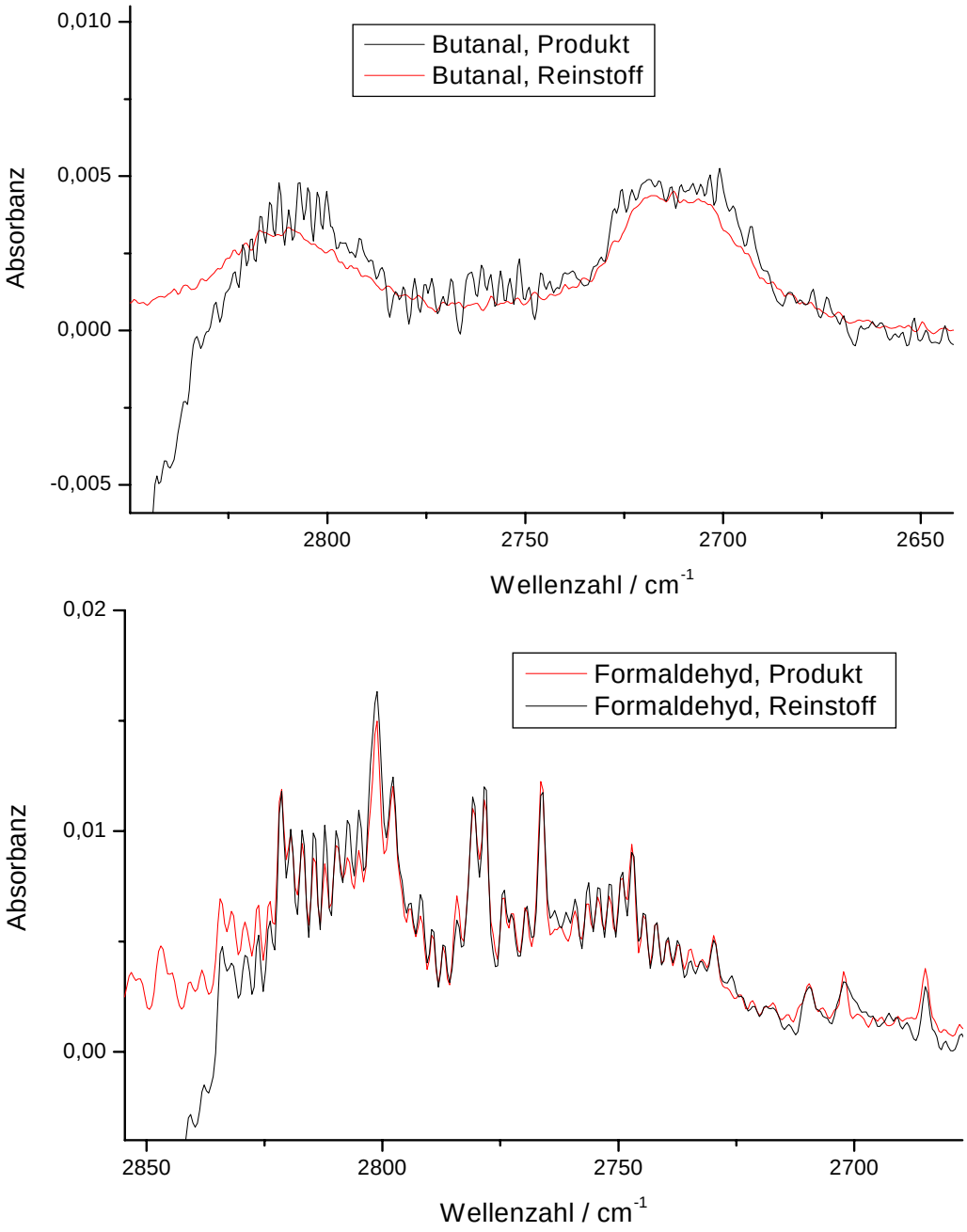



**Abbildung 61,** Reaktion 1-$C_4H_9$ + O, charakteristische Banden der Reaktionsprodukte, schwarze Line: Produkt, rote Linie: Reinstoff (Messung 1)

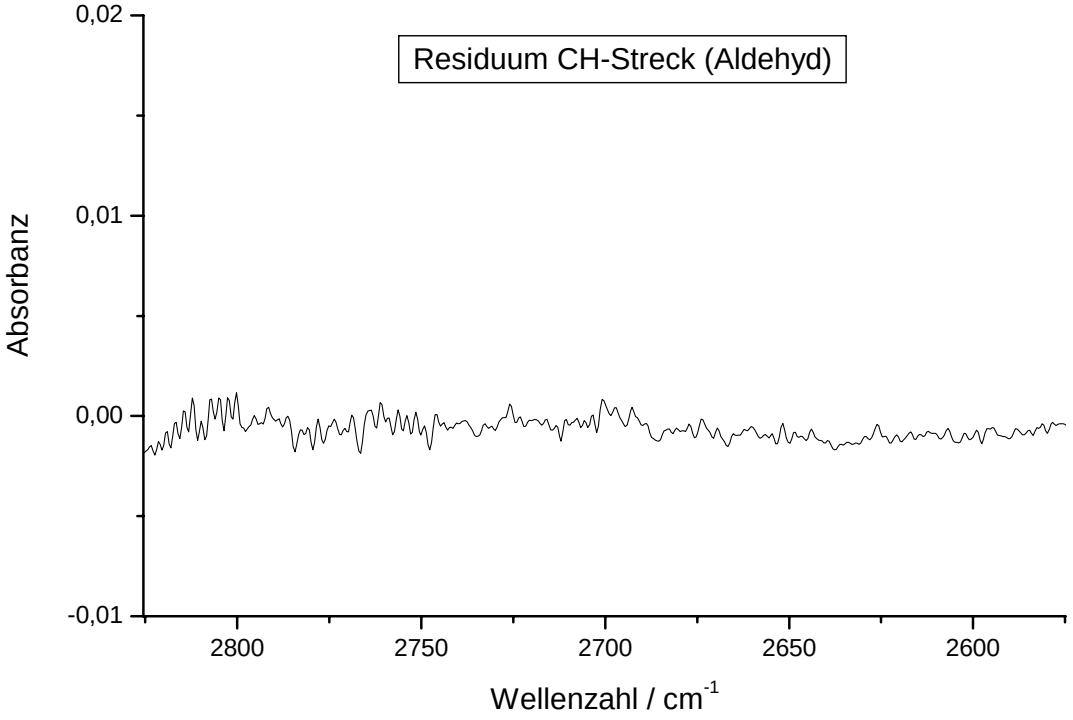



**Abbildung 62,** Reaktion 1-$C_4H_9$ + O, Residuum der CH-Streckschwingung (Aldehyd-Gruppe)

Abbildung 62 zeigt, dass im Bereich der C-H-Streckschwingung von Aldehyden nach Abzug der Produktbanden von Butanal, Acetaldehyd und Formaldehyd kein Rest bleibt, somit keine Produkte mit Aldehydgruppe, wie z.B. Propionaldehyd, übersehen wurden.

Die Abbildungen 63,64 beschreiben die Produktentstehung. Es werden die Partialdrücke der gebildeten Produkte als Funktion des Eduktumsatzes aufgetragen, wobei das Verhältnis der Geradensteigungen dem Verhältnis der Kanalanteile entspricht (Vgl.3.3.1).

**Messung 1:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,12 mbar, $p(SO_2)$ = 0,04 mbar, $p(C_4H_{10})$ = 0,15 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(C_3H_7CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,055 | 0,001 | 5,98214E-4 |
| 0,11 | 0,00184 | 0,00113 |
| 0,165 | 0,00269 | 0,00161 |
| 0,21 | 0,00351 | 0,0021 |

**Tabelle 24,** Messwerte zu Messung 1

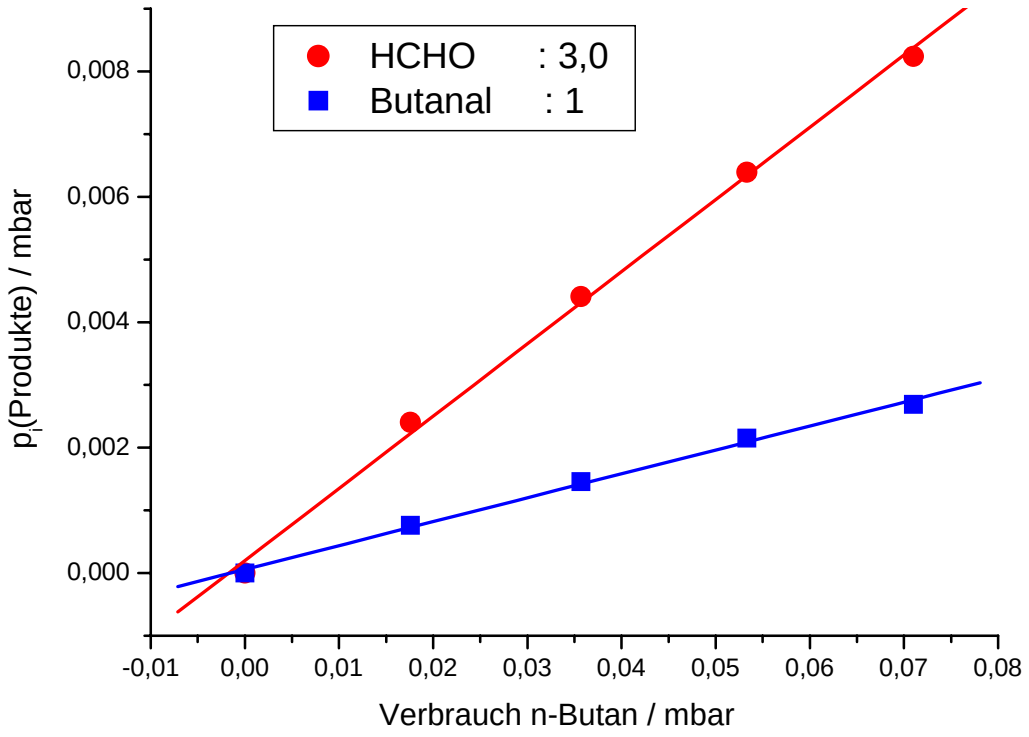



**Abbildung 63,** Reaktion 1-$C_4H_9$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,12 mbar, $p(SO_2)$= 0,10 mbar, p(Butan) = 0,15 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $C_3H_7CHO$ und HCHO gegen den Verbrauch des 1-Butyl-Vorläufers n-Butan.

**Messung 2:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,25 mbar, $p(SO_2)$ = 0,04 mbar, $p(C_4H_{10})$ = 0,15 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(C_3H_7CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,01 | 6,96203E-4 | 0,0018 |
| 0,021 | 0,00122 | 0,00402 |
| 0,0298 | 0,00185 | 0,00536 |

**Tabelle 25,** Messwerte zu Messung 2

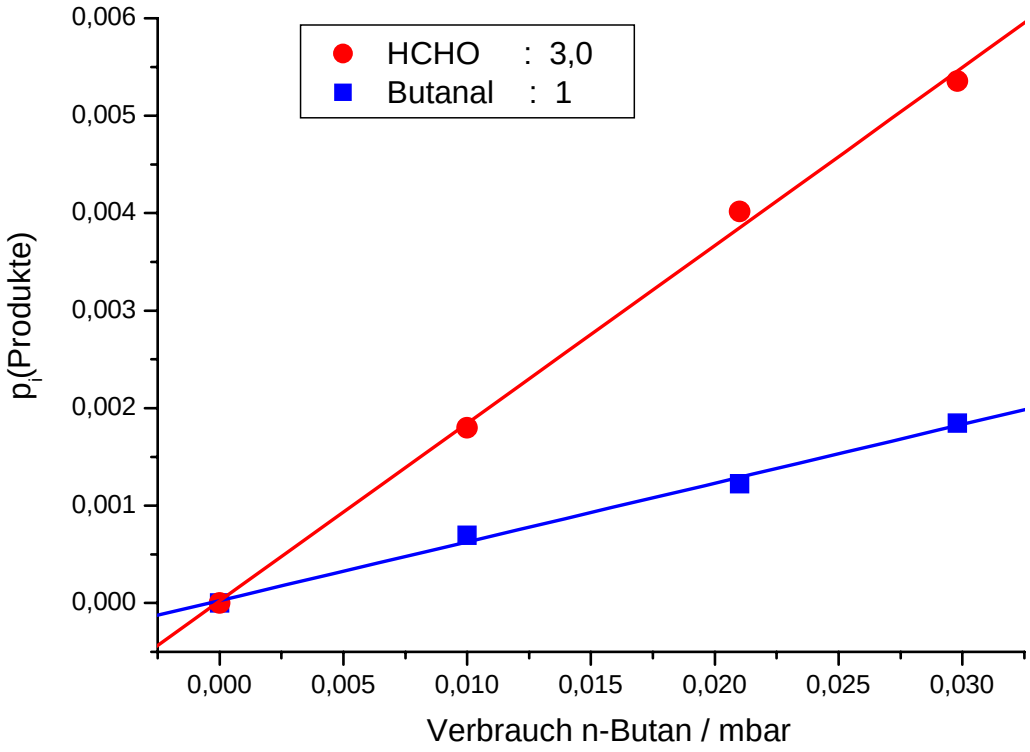



**Abbildung 64,** Reaktion 1-$C_4H_9$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,25 mbar, $p(SO_2)$= 0,10 mbar, p(Butan) = 0,15 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $C_3H_7CHO$ und HCHO gegen den Verbrauch des 1-Butyl-Vorläufers n-Butan.

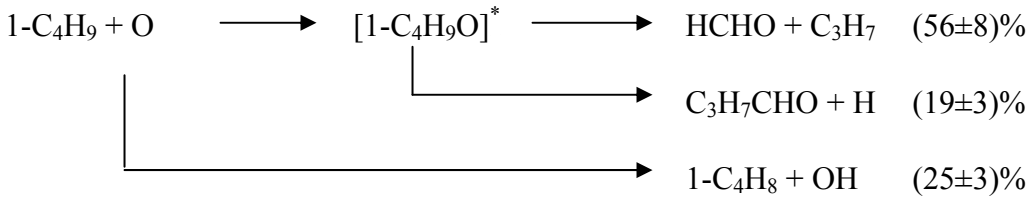
### 5.7.3 Weitere Auswertung

Die statistischen Fehler der Konzentrationsbestimmung mittels FT-IR-Eichung liegen bei nur 3 %. Der systematische Fehler bedingt durch die Analyse überlagerter Banden wird mit 15 % abgeschätzt.

Die Messungen wurden mit 1- und 2-Butyl im Überschuss durchgeführt, um die Einflüsse von Folgereaktionen wie 1-Propyl / Ethyl + O zu unterdrücken. Die Massenbilanz für die C-H-Schwingung der Aldehydgruppe zeigt, dass Produkte von Folgereaktionen wie Propionaldehyd nur in geringem Umfang gebildet worden sein können.

Das Produkt des Abstraktionskanals Buten wurde nachgewiesen, konnte aber nicht quantifiziert werden, da es sowohl aus 1-Butyl + O als auch 2-Butyl + O entsteht und die Reaktionen gleichzeitig in der Reaktionsmischung ablaufen. Bei (Alkyl + O)-Reaktionen, für die es gelang, den Abstraktionspfad zu quantifizieren, lag der Anteil unabhängig von der Struktur des Alkylradikals bei 23-27 %. Deshalb ist auch für 1-Butyl + O von einem Anteil von ca. 25 % auszugehen.

Somit ergibt sich aus der qualitativen und quantitativen Auswertung der IR-Spektren der Messungen 1 und 2 die folgende Produktkanalverteilung der Reaktion von 1-Butyl mit O-Atomen:



### 5.7.4 Diskussion

Zum Vergleich liegen nur wenige Untersuchungen zu den Produkten der Reaktion 1-$C_4H_9$ + O in der Literatur vor. In der eigenen Arbeitsgruppe hat Kersten[126] die Reaktion ebenfalls mit der FT-IR-Apparatur untersucht und kommt auf ein Verhältnis von 8:1 zugunsten des C-C-Bruchs. Da die zugrunde liegende Eichung des Formaldehyds jedoch fehlerhaft ist, können die Ergebnisse nicht als verlässlich angesehen werden.

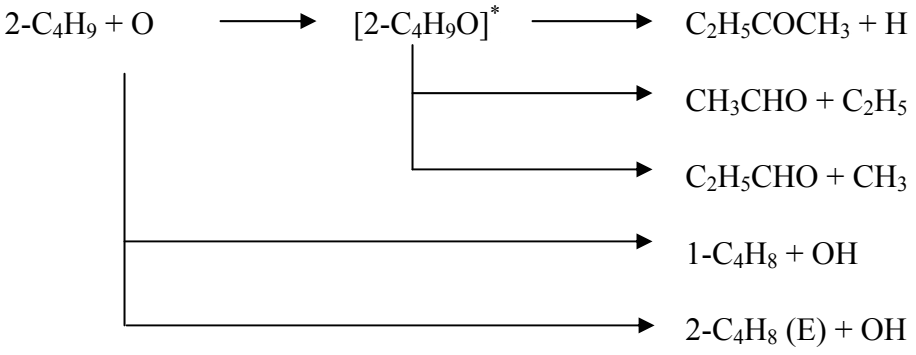
RRKM-Berechnungen von Olzmann[127] ergaben ohne Korrektur der quantenchemisch berechneten Barrieren ein Verhältnis zwischen C-C- und C-H-Bindungsbruch von 3,8 in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit.

Die Ergebnisse der Rechnungen deuten auf ein ähnliches Verhalten von 1-Propoxy und 1-Butoxy bezüglich der Anteile der Zerfallskanäle hin. Experimentell wird jedoch eine Verdoppelung des Verhältnisses k(C-C) / k(C-H) von 1-Propoxy zu 1-Butoxy festgestellt. Der Einfluss von Strukturmerkmalen wie die C-Atomkettenlänge auf dieses Verhältnis wird in Kapitel 5.12 diskutiert.

## 5.8 Die Reaktion von 2-Butyl mit O-Atomen

### 5.8.1 Einleitung

Analog zu anderen Alkyl + O Reaktionen ist der folgende Mechanismus über zwei Reaktionswege zu erwarten:




[126] Kersten, Ch.; Dissertation (2000)
[127] Persönliche Mitteilung (2002)

Ein Weg führt über ein energetisch hoch angeregtes 2-Butoxyradikal, das in der Folge unter C-C- und C-H-Bindungsbruch schnell zerfällt. Für den C-C-Bindungsbruch gibt es zwei Möglichkeiten, die einerseits zu $CH_3CHO$ und $C_2H_5$ und andererseits zu $C_2H_5CHO$ + $CH_3$ führen. Für den zweiten Weg über eine direkte H-Abstraktion sind die Produkte 1-$C_4H_8$ oder 2-$C_4H_8$ (E) und OH möglich.

Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit war es, für die Reaktion von 2-Butyl mit O-Atomen die Produktkanäle nachzuweisen und zu quantifizieren.

### 5.8.2 Produkte, Messwerte und Auswertung

Die Produkte und die Produktkanalverteilung der Reaktion 2-$C_4H_9$ + O wurde mit der in Kapitel 3.2 beschrieben FT-IR-Apparatur bestimmt.

Als Vorläufersubstanzen für das 2-Butylradikal wurden eine Mischung von Butan/$CFCl_3$ und 2-Iod-Butan eingesetzt.

Da die Zerfallsprodukte von 1- und 2-Butoxy mechanistisch wechselseitig ausgeschlossen werden konnten, gelang es trotz gleichzeitiger Erzeugung von 1-Butyl und 2-Butyl die Produkte der Reaktionen dieser beiden Radikale mit O-Atomen spektroskopisch zu unterscheiden und auszuwerten. Der Vorteil bei der Verwendung von Alkan/$CFCl_3$ Mischungen ist, dass zu 100 % Alkylradikale erzeugt werden und damit das Reaktionssystem klar definiert ist.

Es wurde auch mit Di-2-Butyl-Keton als 2-Butylvorläufer experimentiert. Eine Untersuchung der Photolyseprodukte zeigte, dass der Anteil des Kanals zu 2 (2-Butyl) + CO verglichen mit der Vielzahl an Kanälen über andere mögliche C-C-Bindungsbrüche zu klein war. Somit erwies sich Di-2-Butyl-Keton nicht geeignet als 2-Butyl-Vorläufer.

Für jeweils für 2 Mischungen von Butan/$CFCl_3$ und 2-Iod-Butan wurden Experimente durchgeführt. Alle Messungen fanden bei Zimmertemperatur und einem Gesamtdruck von 4 mbar statt. Die 100-fach gemittelten IR-Produktspektren wurden in Intervallen von 50-100 Photolysen bei 193 nm aufgenommen. (Maximal 500 Photolysen mit einer Gasmischung). Es wurden nicht mehr als 10 % der Vorläufersubstanzen verbraucht, um die Sekundärphotolyse von Produkten zu vermeiden.

Die IR-Produktspektren wurden gemäß der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Methode ausgewertet. Die Abbildungen 65 – 68 zeigen die Ausgangsproduktspektren und die über das Spektrenauswertungsverfahren dargestellten Produktbanden, die zur Eichung verwendet wurden. Jeweils rot hinterlegt sind die Banden der Reinstoffe.

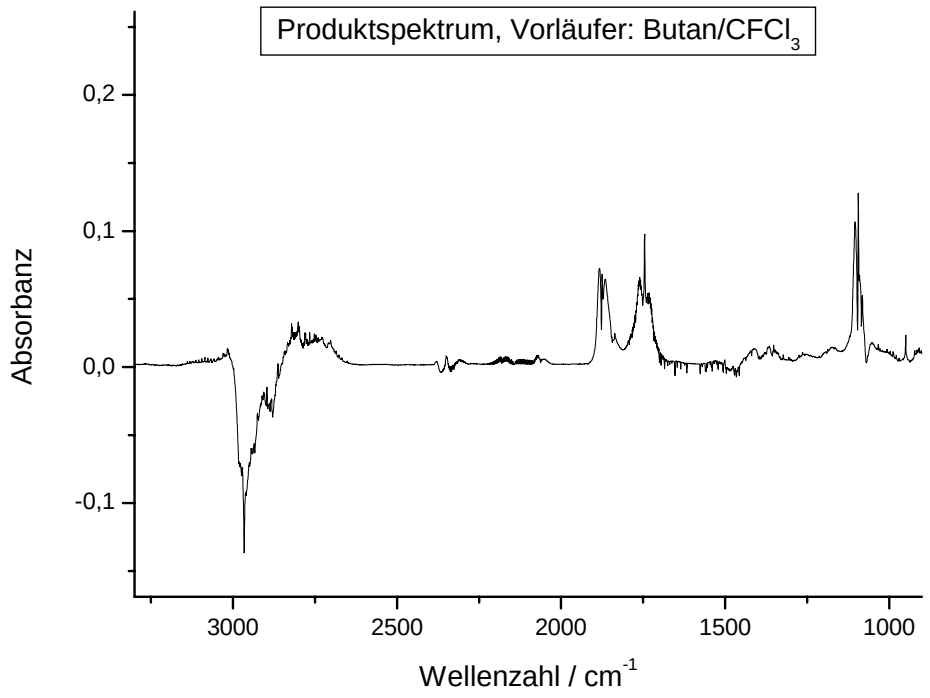
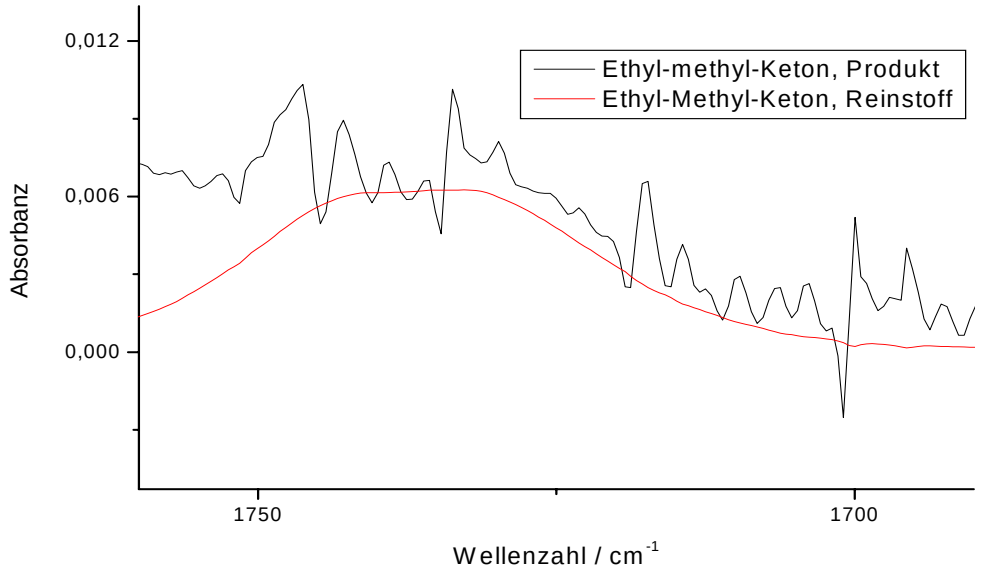



**Abbildung 65,** Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Produktspektrum



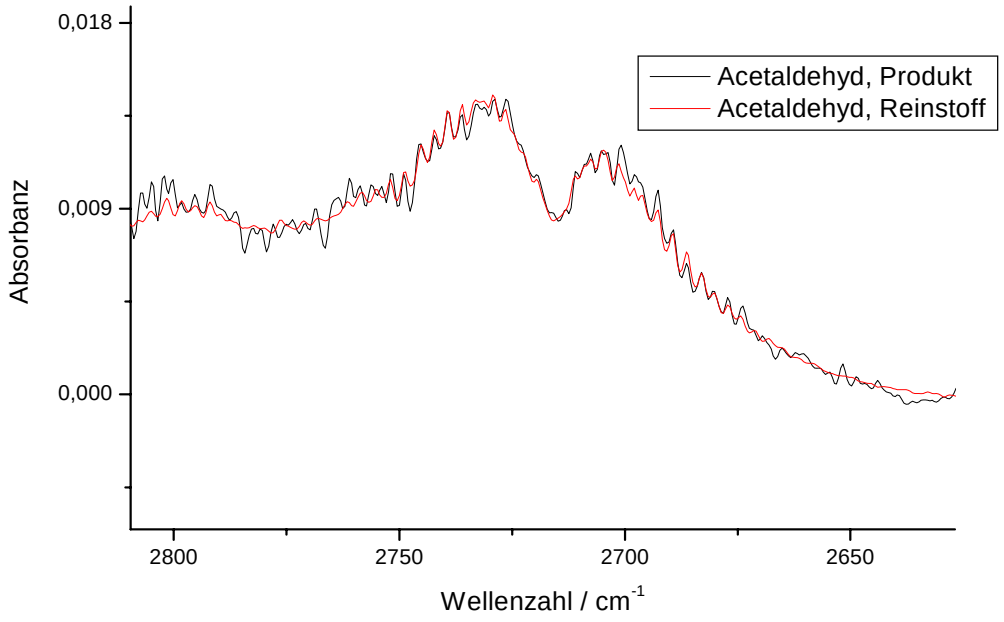



**Abbildung 66,** Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, charakteristische Banden der Reaktionsprodukte, schwarze Line: Produkt, rote Linie: Reinstoff (Messung 1)

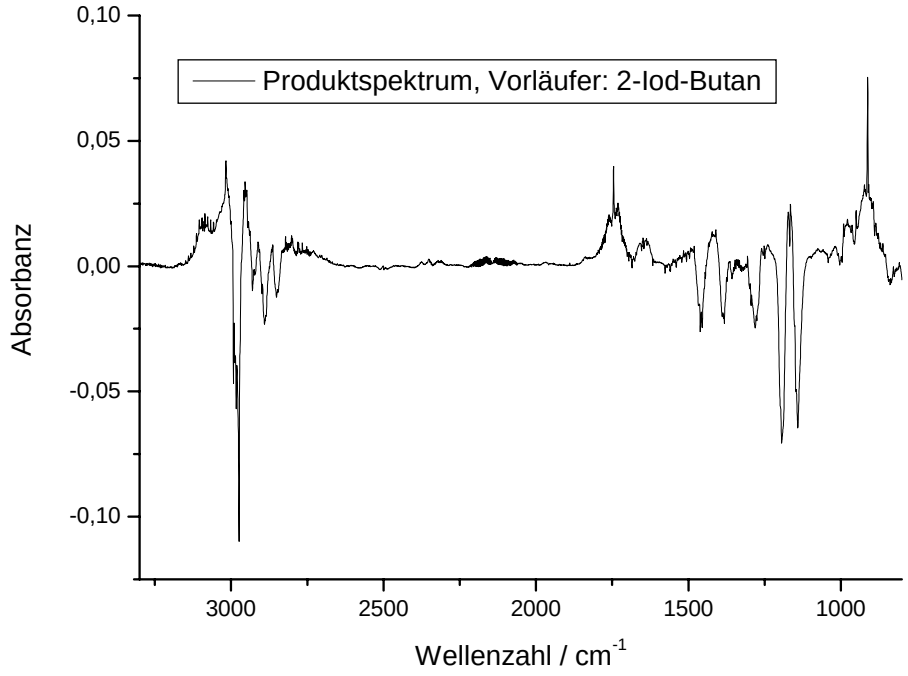



**Abbildung 67,** Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Produktspektrum

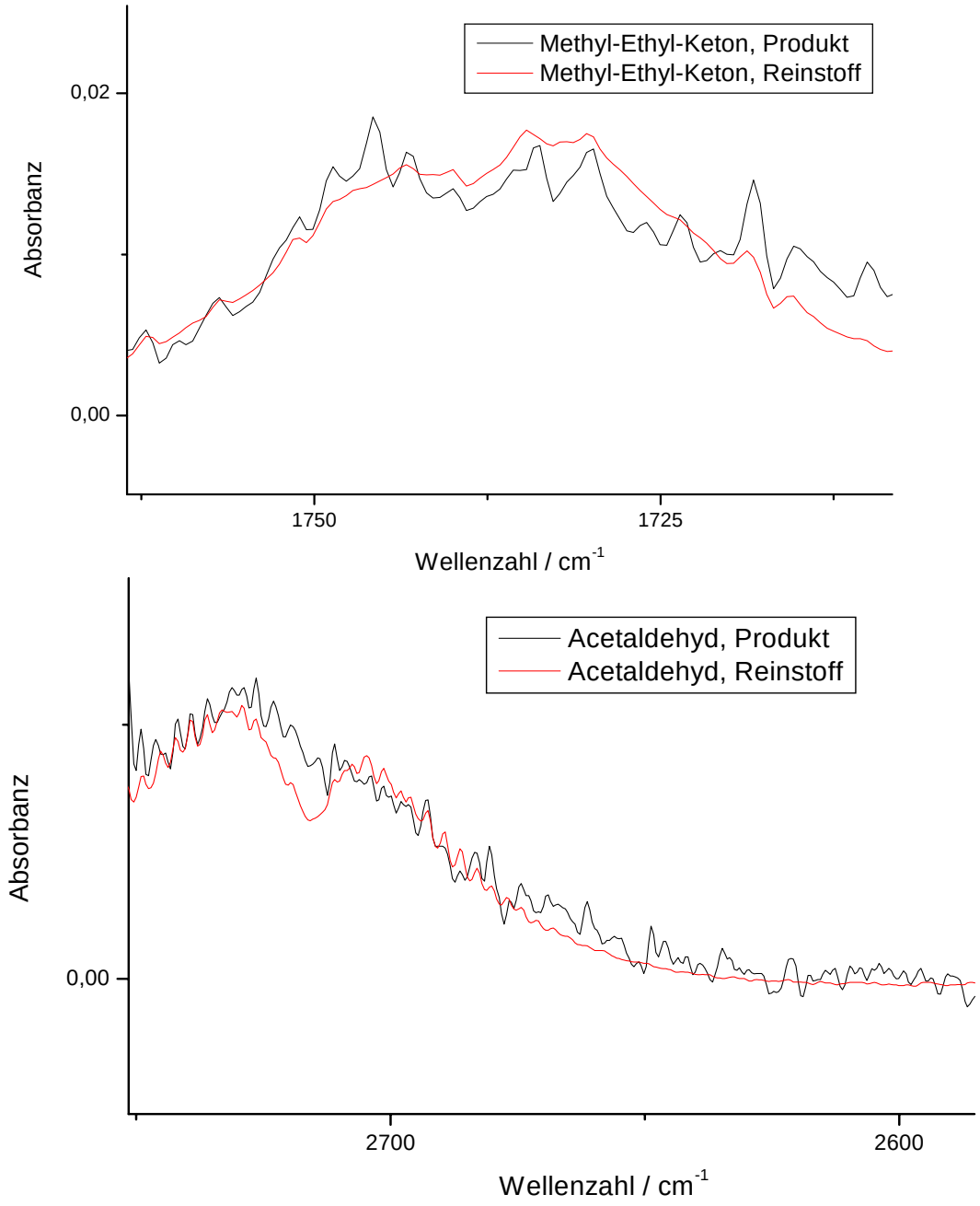



**Abbildung 68,** Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, charakteristische Banden der Reaktionsprodukte, schwarze Line: Produkt, rote Linie: Reinstoff (Messung 5)

Die Abbildungen 69-73 beschreiben den Aufbau der Produktkonzentrationen mit dem Umsatz. Es werden die Partialdrücke der gebildeten Produkte als Funktion des Eduktumsatzes aufgetragen, wobei das Verhältnis der Geradensteigungen dem Verhältnis der Kanalanteile entspricht (Vgl.3.3.1).

**Messung 1:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,12 mbar, $p(SO_2)$ = 0,04 mbar, $p(C_4H_{10})$ = 0,15 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(CH_3CHO)$ / mbar | $p(C_2H_5COCH_3)$ / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,0176 | 0,00352 | 0,00136 |
| 0,0357 | 0,00691 | 0,00258 |
| 0,0533 | 0,01007 | 0,00373 |
| 0,071 | 0,01306 | 0,00486 |

**Tabelle 26,** Messwerte zu Messung 1

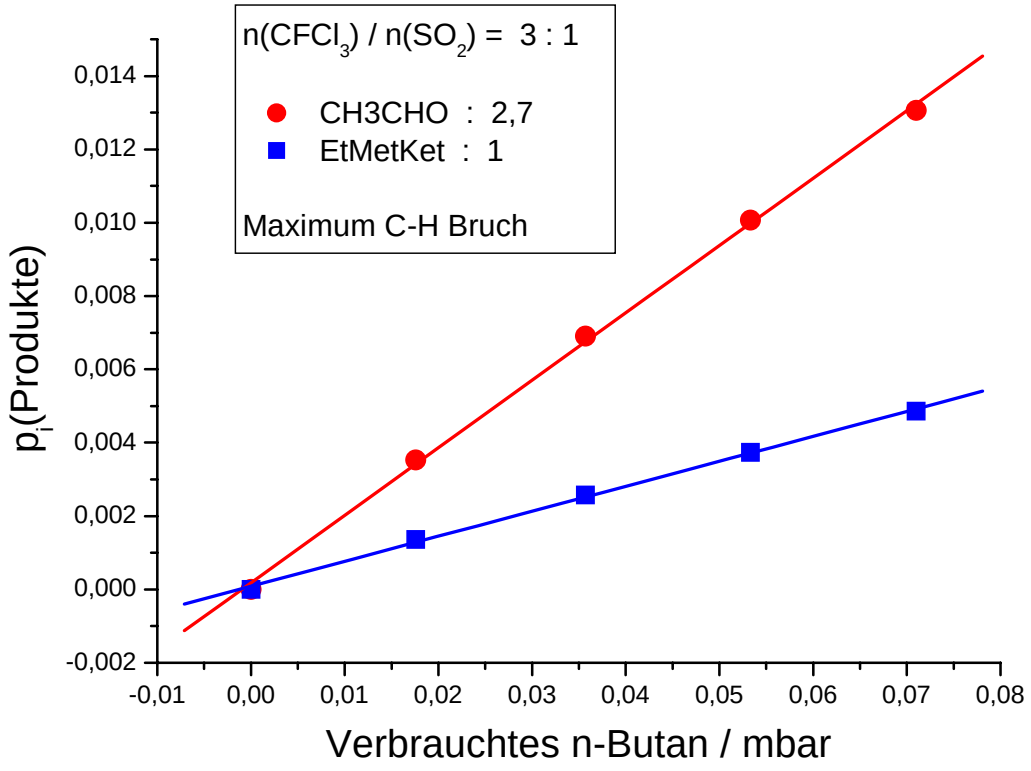



**Abbildung 69,** Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,12 mbar, $p(SO_2)$= 0,04 mbar, p(Butan) = 0,15 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $C_2H_5COCH_3$ und $CH_3CHO$ gegen den Verbrauch des 2-Butyl-Vorläufers n-Butan, Konzentration von Ethyl-Methyl-Keton bei der Auswertung maximiert

**Messung 2:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,12 mbar, $p(SO_2)$ = 0,04 mbar, $p(C_4H_{10})$ = 0,15 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(CH_3CHO)$ / mbar | $p(C_2H_5COCH_3)$ / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,0176 | 0,00352 | 0,00095 |
| 0,0357 | 0,00691 | 0,0018 |
| 0,0533 | 0,01007 | 0,00261 |
| 0,071 | 0,01306 | 0,0034 |

**Tabelle 27,** Messwerte zu Messung 2

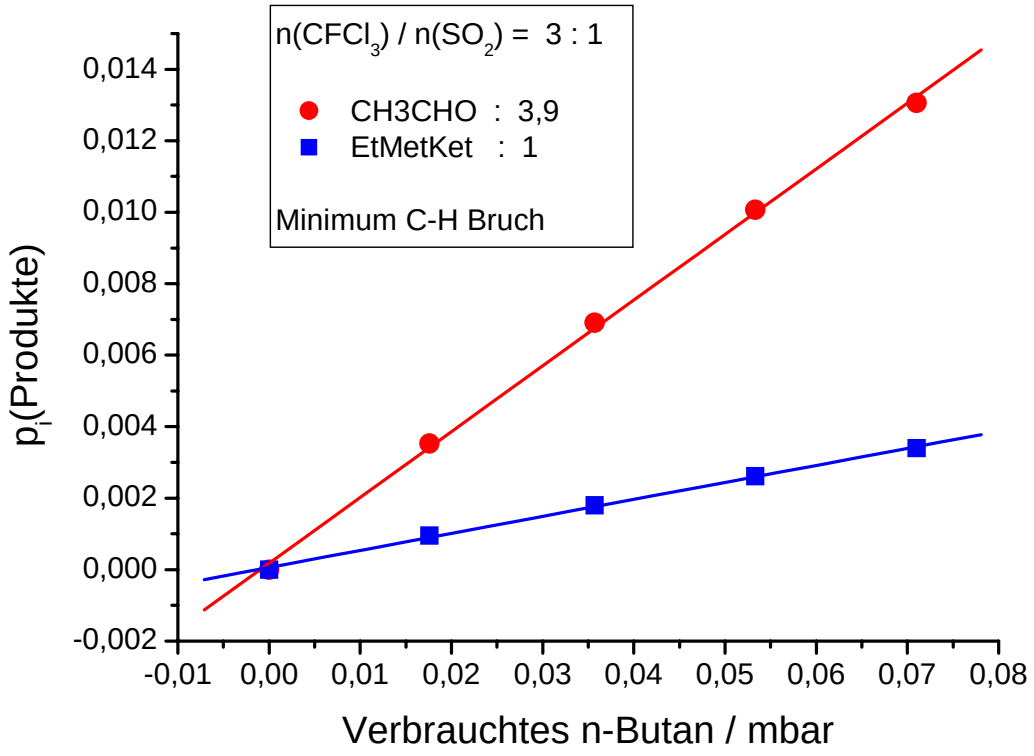



**Abbildung 70,** Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,12 mbar, $p(SO_2)$= 0,04 mbar, p(Butan) = 0,15 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $C_2H_5COCH_3$ und $CH_3CHO$ gegen den Verbrauch des 2-Butyl-Vorläufers n-Butan, Konzentration von Ethyl-Methyl-Keton bei der Auswertung minimiert

**Messung 3:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,25 mbar, $p(SO_2)$ = 0,04 mbar, $p(C_4H_{10})$ = 0,15 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(CH_3CHO)$ / mbar | $p(C_2H_5COCH_3)$ / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,01 | 0,00367 | 0,00187 |
| 0,021 | 0,00805 | 0,00365 |
| 0,0298 | 0,01173 | 0,00529 |

**Tabelle 28,** Messwerte zu Messung 3

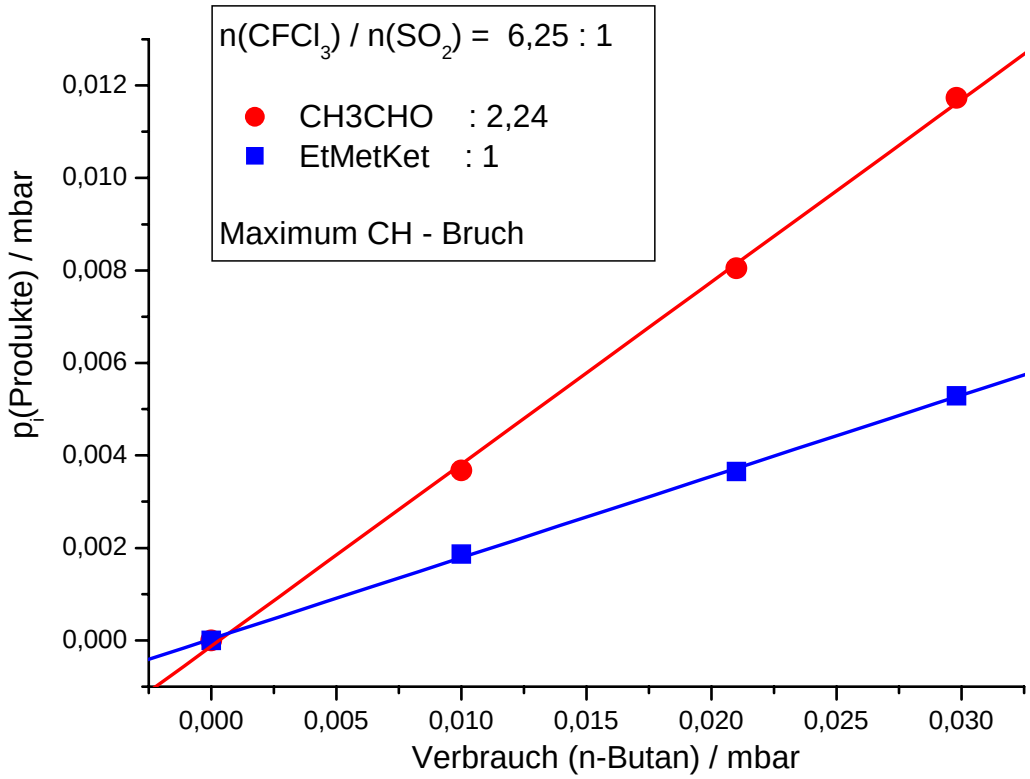



**Abbildung 71,** Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,25 mbar, $p(SO_2)$= 0,04 mbar, p(Butan) = 0,15 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $C_2H_5COCH_3$ und $CH_3CHO$ gegen den Verbrauch des 2-Butyl-Vorläufers n-Butan, Konzentration von Ethyl-Methyl-Keton bei der Auswertung maximiert.

**Messung 4:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,25 mbar, $p(SO_2)$ = 0,04 mbar, $p(C_4H_{10})$ = 0,15 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(CH_3CHO)$ / mbar | $p(C_2H_5COCH_3)$ / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,01 | 0,00367 | 0,00098 |
| 0,021 | 0,00805 | 0,00192 |
| 0,0298 | 0,01173 | 0,00279 |

**Tabelle 29,** Messwerte zu Messung 4

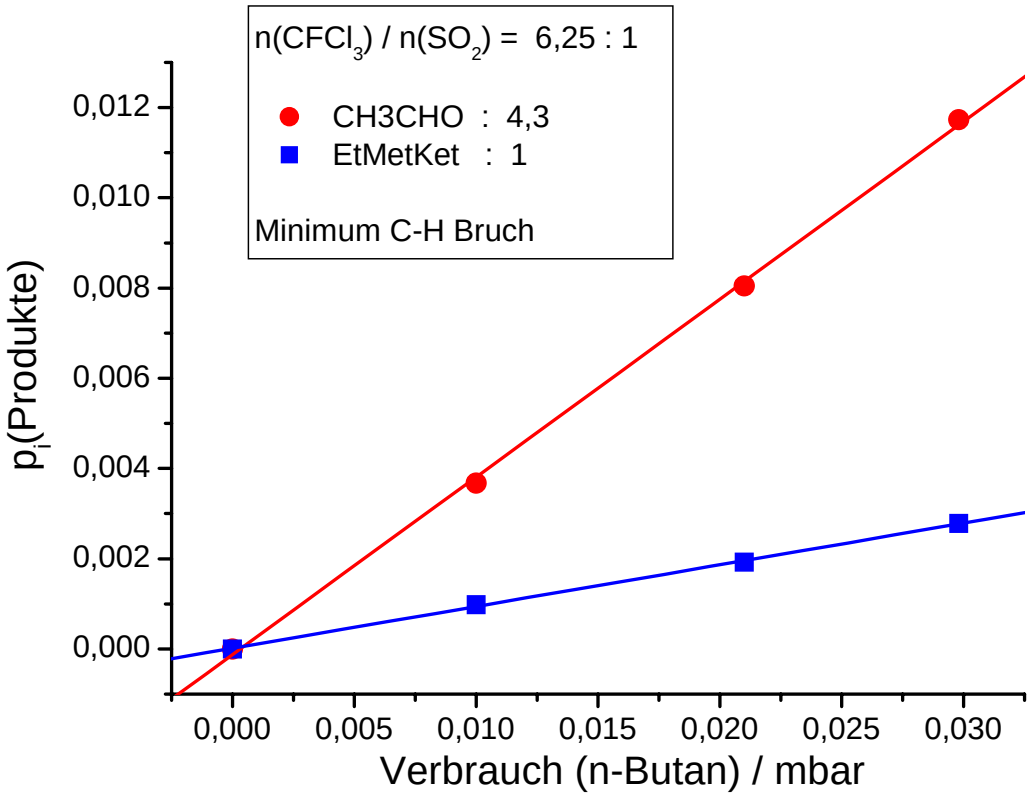



**Abbildung 72,** Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,25 mbar, $p(SO_2)$= 0,04 mbar, p(Butan) = 0,15 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $C_2H_5COCH_3$ und $CH_3CHO$ gegen den Verbrauch des 2-Butyl-Vorläufers n-Butan, Konzentration von Ethyl-Methyl-Keton bei der Auswertung minimiert

**Messung 5:** Mischung mit p(2-$C_4H_9I$) = 0,25 mbar, p($SO_2$) = 0,25 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | p($CH_3CHO$) / mbar | p($C_2H_5COCH_3$) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,01873 | 0,00201 | 0,00089 |
| 0,03593 | 0,00402 | 0,0017 |
| 0,05185 | 0,00578 | 0,00238 |
| 0,06649 | 0,00723 | 0,00286 |

**Tabelle 30,** Messwerte zu Messung 5

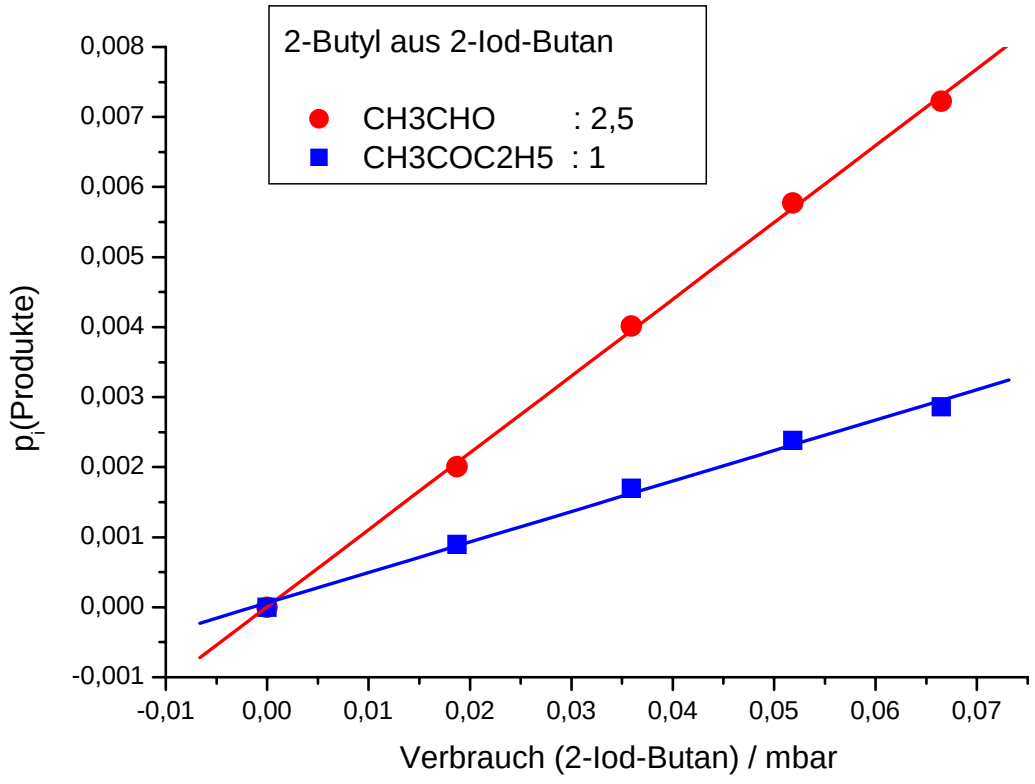



**Abbildung 73,** Reaktion 2-$C_4H_9$ + O, Mischung mit p(2-$C_4H_9I$) = 0,25bar, p($SO_2$)= 0,25bar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $CH_3CHO$ und $C_2H_5COCH_3$ gegen den Verbrauch des 2-Butyl-Vorläufers 2-Iod-Butan.

### 5.8.3 Weitere Auswertung

Die statistischen Fehler der Konzentrationsbestimmung mittels FT-IR-Eichung liegen bei nur 5 %. Die Unsicherheiten der Auswertung sind jedoch systematischer Natur:

Für einen C-C-Bindungsbruch des 2-Butoxyradikals gibt es zwei Möglichkeiten. Ein Weg führt zu Acetaldehyd und Ethyl, der andere zu Propionaldehyd und Methyl. Acetaldehyd konnte als Produkt sowohl mit Butan als auch 2-Iod-Butan als 2-Butyl-vorläufer eindeutig nachgewiesen werden. Im Fall von Butan als Vorläufer ist es aufgrund der sehr ähnlichen Spektren von Butanal und Propionaldehyd nicht möglich, Propionaldehyd eindeutig als Produkt neben Butanal nachzuweisen. Die C-H-Streck-Bande im Produktspektrum mit 2-Iod-Butan als Vorläufersubstanz deutet neben Acetaldehyd auf die Bildung eines weiteren Aldehyds. Eine Analyse der Bande führt zu einem Verhältnis von 3:1 zugunsten von Acetaldehyd.

Es stellte sich ebenfalls als sehr schwierig heraus, das über einen C-H-Bindungsbruch des 2-Butoxy-Radikals gebildete Ethyl-Methyl-Keton zu eichen. Für den Fall des Vorläufers Butan absorbieren auf der einzigen zur Kalibrierung von Ethyl-Methyl-Keton geeigneten Bande mit Formaldehyd, Acetaldehyd, 1-Butanal und Ethyl-Methyl-Keton selbst vier verschiedene Substanzen. Auch bei sehr sorgfältiger Kalibrierung der anderen drei Substanzen bleibt die Auswertung der sehr unspezifischen C=O Streck-Bande von Ethyl-Methyl-Keton mit einer relativ hohen Unsicherheit behaftet. Aus diesem Grund wurde diese Bande zweifach ausgewertet: Einmal wurde die maximal mögliche und einmal die minimal mögliche Ethyl-Methyl-Keton zuzuordnende Konzentration angesetzt.

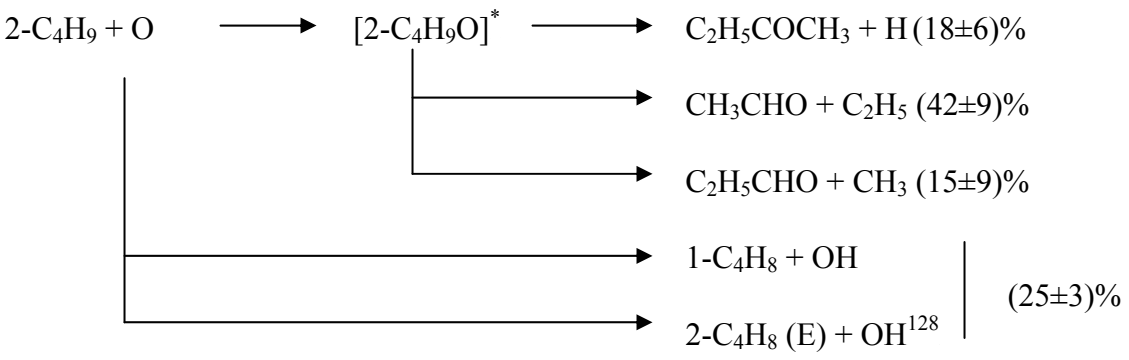
Die Messung mit 2-Iod-Butan als 2-Butylvorläufer eignet sich besser zum Nachweis der Bildung von Ethyl-Methyl-Keton. Die C=O-Streck-Bande war nur 2-fach überlagert und die sehr gute Übereinstimmung des Bandenverlaufs von Produkt und Reinstoff (Abbildung 68) belegt die Entstehung von Ethyl-Methyl-Keton. Schwierigkeiten ergeben sich für den Vorläufer 2-Iodbutan aus dem nur schwer abzuschätzenden Einfluss von Neben- und Folgereaktionen. So ist der Anteil des Photolysekanals zu 1-Buten und HI mit > 50 % sehr hoch und die Reaktion von O-Atomen mit 1-Buten sehr schnell ($9 \cdot 10^{12}$ $cm^3/mol \cdot s$). Die Bildung von Formaldehyd deutet auf die Relevanz von

Nebenreaktionen hin. Auch sind Produkte und Geschwindigkeitskoeffzienten der Reaktion 2-Iod-Butan mit O-Atomen nicht bekannt. Neben der Bildung von IO und 2-Butyl könnten direkt sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe wie Formaldehyd entstehen. Da sowohl 1-Buten als auch 2-Buten (E) bei der Photolyse von 2-Iod-Butan entstehen, konnten die Anteile der Abstraktionskanäle nicht bestimmt werden.

In den Messungen mit Butan als 2-Butylvorläufer konnten die Produkte des Abstraktionskanals 1-Buten und 2-Buten (E) nachgewiesen, aber nicht quantifiziert werden, da 1-Buten sowohl aus 1-Butyl + O als auch 2-Butyl + O entsteht und die Reaktionen gleichzeitig in der Reaktionsmischung ablaufen. 2-Buten (E) wird nur in sehr geringem Umfang gebildet, so dass für 2-Butyl + O die Entstehung von 1-Buten dominiert. Bei Alkyl + O Reaktionen, für die es gelang den Abstraktionspfad zu quantifizieren, lag der Anteil unabhängig von der Struktur des Alkyradikals bei 23-27 %. Deshalb wird auch für 2-Butyl + O ein Anteil von ca. 25 % geschätzt.

Für die Produktkanalverteilung der 2-Butoxy-Zerfallskanäle wird der Mittelwert der Messungen 1-5 berechnet. Das Verhältnis zwischen den zwei C-C-Bindungsbruch-Kanälen wurde in Messung 5 zu 3:1 bestimmt. Die großen Fehlergrenzen ergeben sich aus den minimalen und maximalen Werten der Konzentrationen des Produktes Ethyl-Methyl-Keton, die mit der Auswertung einer mehrfach überlagerten und relativ unspezifischen Bande verbunden sind und der Unsicherheit beim Nachweis des Produktes Propionaldehyd.

Somit ergibt sich aus der qualitativen und quantitativen Auswertung der IR-Spektren der Messungen 1 bis 5 die folgende Produktkanalverteilung der Reaktion von 2-Butyl mit O-Atomen:




### 5.8.4 Diskussion

Zu den Produkten der Reaktion 2-$C_4H_9$ + O liegen in der Literatur nur wenige Untersuchungen vor.

Bei Kersten[129] konnte die Bildung von $C_2H_5COCH_3$ nicht nachgewiesen werden, da in dort die überlagerten Banden nicht analysiert wurden. Auch die Bildung von $C_2H_5CHO$ wird nicht berichtet.

Die Dominanz des C-C-Bindungsbruchs zu Acetaldehyd mit Ethyl als Abgangsgruppe stimmt mit Berechnungen von Méreau et al. für den thermischen Zerfall des 2-Butoxyradikals überein[130]. Die Barrieren liegen für die Produkte (a) $CH_3CHO$ + $C_2H_5$ bei 56,4 kJ/mol und (b) $C_2H_5CHO$ + $CH_3$ bei 71,1 kJ/mol, unterscheiden sich also erheblich. Deshalb ist auch bei chemischer Aktivierung noch ein deutlich kleinerer Anteil für (b) zu erwarten.

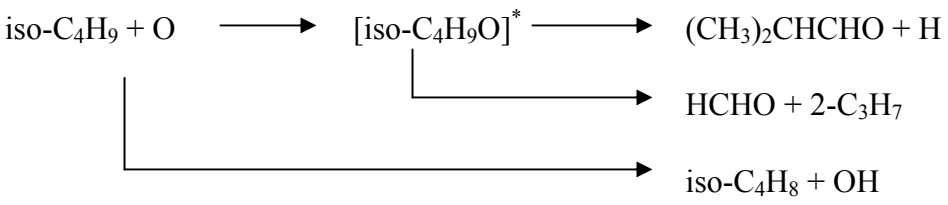
Experimentell wird eine Verdreifachung des Verhältnisses k(C-C) / k(C-H) von 2-Propoxy zu 2-Butoxy festgestellt. Der Einfluss von Strukturmerkmalen wie die C-Atomkettenlänge und das Ionisierungspotential der Abgangsgruppen auf dieses Verhältnis wird in Kapitel 5.12 diskutiert.

[128] Der Anteil von 2-Buten (E) ist sehr gering
[129] Kersten, Ch. (2000)
[130] Méraeu et al. (2000)

## 5.9 Die Reaktion von Isobutyl mit O-Atomen

### 5.9.1 Einleitung

Analog zu anderen Alkyl + O Reaktionen ist der folgende Mechanismus über zwei Reaktionswege zu erwarten:




Ein Weg führt über ein energetisch hoch angeregtes Isobutoxyradikal, das in der Folge unter C-C- und C-H-Bindungsbruch schnell zerfällt. Auf einem weiteren Weg entstehen über eine direkte H-Abstraktion Isobuten und OH.

Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit war es, für die Reaktion von Isobutyl mit O-Atomen die Produktkanäle nachzuweisen und zu quantifizieren.

### 5.9.2 Produkte, Messwerte und Auswertung

Die Produkte und die Produktkanalverteilung der Reaktion iso-$C_4H_9$ + O wurden mit der in Kapitel 3.2 beschrieben FT-IR-Apparatur bestimmt.

Zur Erzeugung des Isobutylradikals wurde eine Mischung von Isobutan und $CFCl_3$ eingesetzt.

Bei Verwendung von Isobutan als Vorläufersubstanz werden t-Butyl und Isobutyl gleichzeitig erzeugt. Die IR-Spektren der mechanistisch denkbaren Produkte der Reaktionen von Isobutyl und t-Butyl mit O-Atomen überlagern sich nicht. Eindeutiger Produktnachweis und Konzentrationsbestimmung waren somit möglich.

Es wurde auch mit Diisobutylketon als 1-Butylvorläufer experimentiert. Eine Untersuchung der Photolyseprodukte zeigte, dass der Anteil des Kanals zu

2 (1-Butyl + CO) verglichen mit der Vielzahl anderer möglicher C-C-Bindungsbrüche zu klein war. Somit erwies sich Diisobutylketon nicht als Isobutylvorläufer geeignet.

Für 3 Mischungen von Isobutan und $CFCl_3$ wurden Experimente durchgeführt. Alle Messungen fanden bei Zimmertemperatur und einem Gesamtdruck von 4 mbar statt. Die 100-fach gemittelten wurden IR-Produktspektren in Intervallen von 50-100 Photolysen bei 193 nm aufgenommen. (Maximal 500 Photolysen mit einer Gasmischung). Der Verbrauch der Vorläufersubstanzen wurde auf 10% beschränkt, um die Sekundärphotolyse von Produkten zu vermeiden.

Die IR-Produktspektren wurden gemäß der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Methode ausgewertet. Die Abbildungen 74, 75 zeigen die Ausgangsproduktspektren und die über das Spektrenauswertungsverfahren dargestellten Produktbanden, die zur Eichung verwendet wurden. Jeweils rot hinterlegt sind die Banden der Reinstoffe.

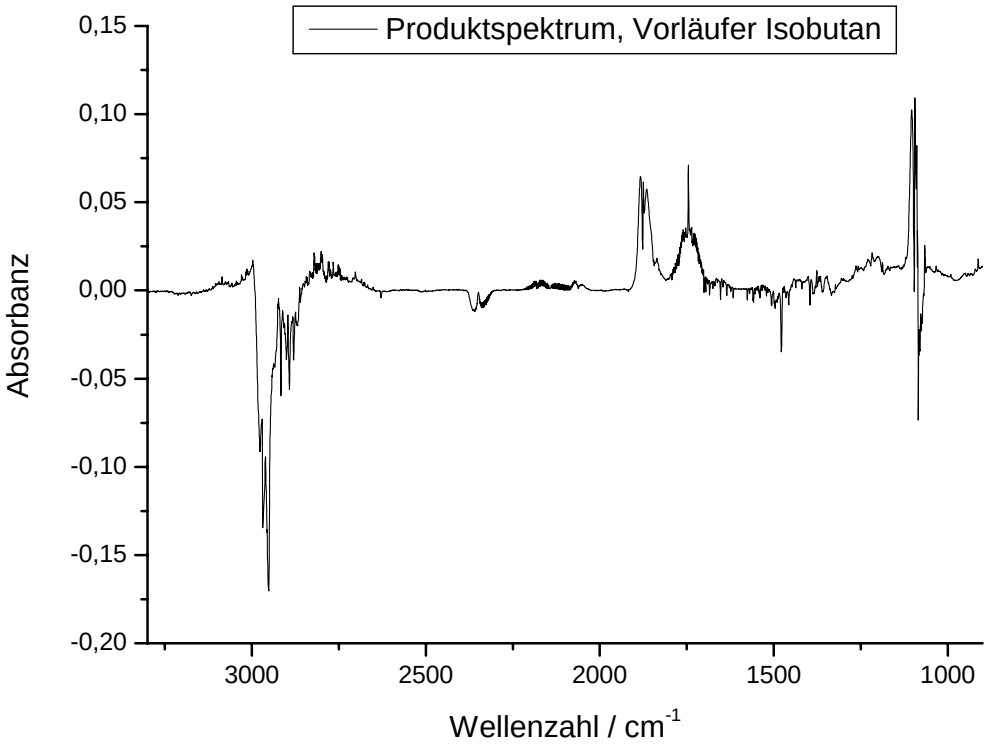



**Abbildung 74,** Reaktion iso-$C_4H_9$ + O, Produktspektrum

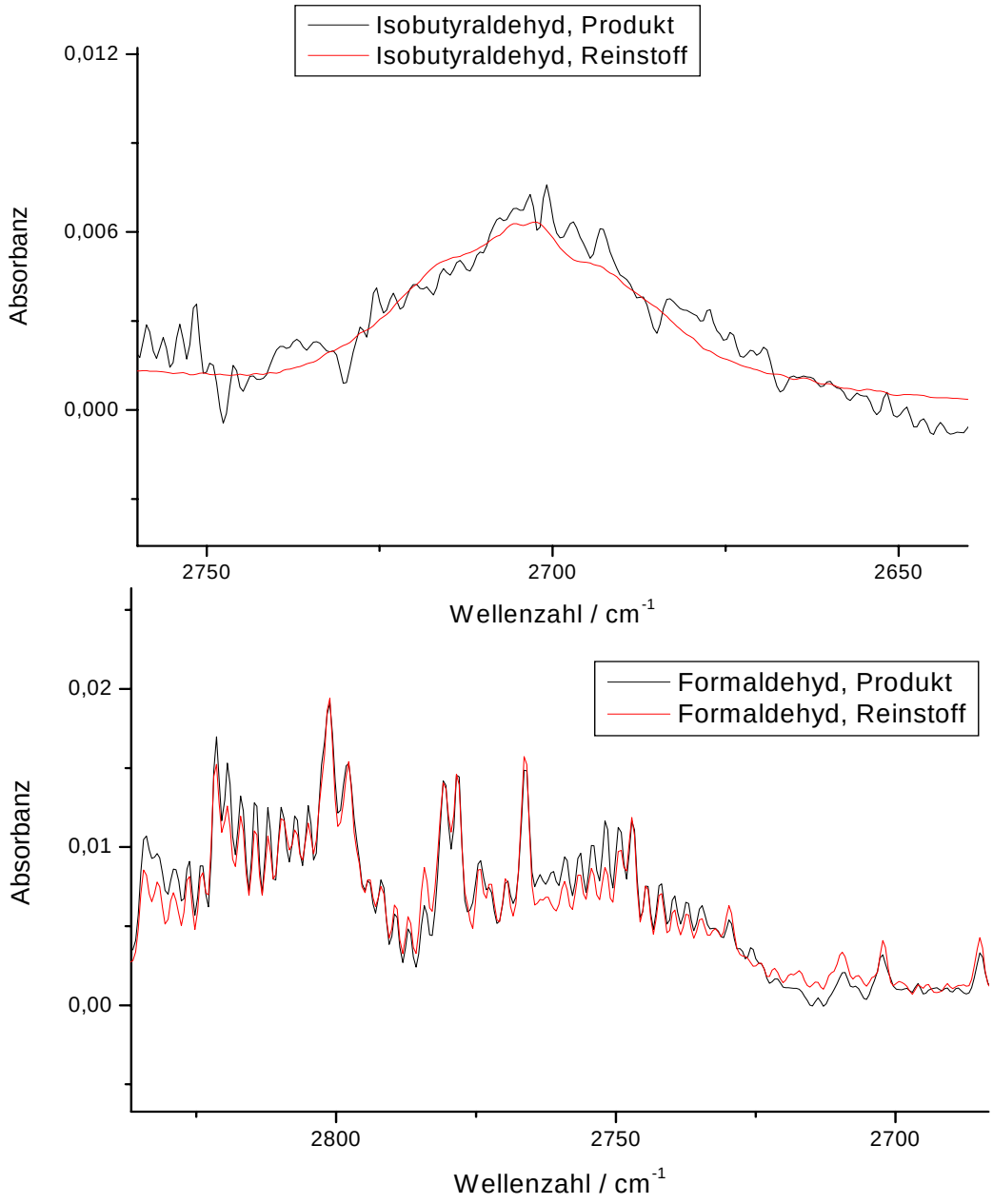



**Abbildung 75,** Reaktion iso-$C_4H_9$ + O, charakteristische Banden der Reaktionsprodukte, schwarze Line: Produkt, rote Linie: Reinstoff (Messung 1)

Die Abbildungen 76-78 beschreiben die Produktbildung mit zunehmendem Umsatz. Es werden die Partialdrücke der gebildeten Produkte als Funktion des Eduktumsatzes aufgetragen, wobei das Verhältnis der Geradensteigungen dem Verhältnis der Kanalanteile entspricht (Vgl.3.3.1).

**Messung 1:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,12 mbar, $p(SO_2)$ = 0,05 mbar, $p(i\text{-}C_4H_{10})$ = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(C_3H_7CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,055 | 0,001 | 5,98214E-4 |
| 0,11 | 0,00184 | 0,00113 |
| 0,165 | 0,00269 | 0,00161 |
| 0,21 | 0,00351 | 0,0021 |

**Tabelle 31,** Messwerte zu Messung 1

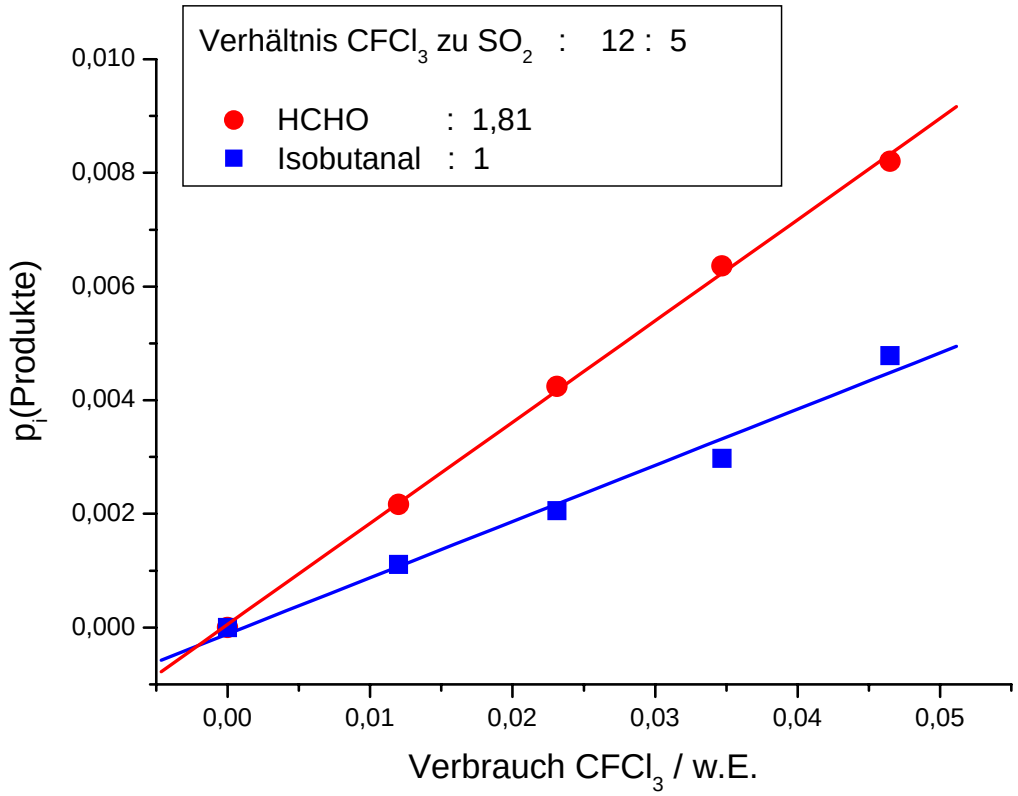



**Abbildung 76,** Reaktion iso-$C_4H_9$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,12 mbar, $p(SO_2)$= 0,05 mbar, p(Isobutan) = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $(CH_3)_2CHCHO$ und HCHO gegen den Verbrauch des Cl-Atom-Vorläufers $CFCl_3$

**Messung 2:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,55 mbar, $p(SO_2)$ = 0,14 mbar, $p(i\text{-}C_4H_{10})$ = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(C_3H_7CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,055 | 0,001 | 5,98214E-4 |
| 0,11 | 0,00184 | 0,00113 |
| 0,165 | 0,00269 | 0,00161 |
| 0,21 | 0,00351 | 0,0021 |

**Tabelle 32,** Messwerte zu Messung 2

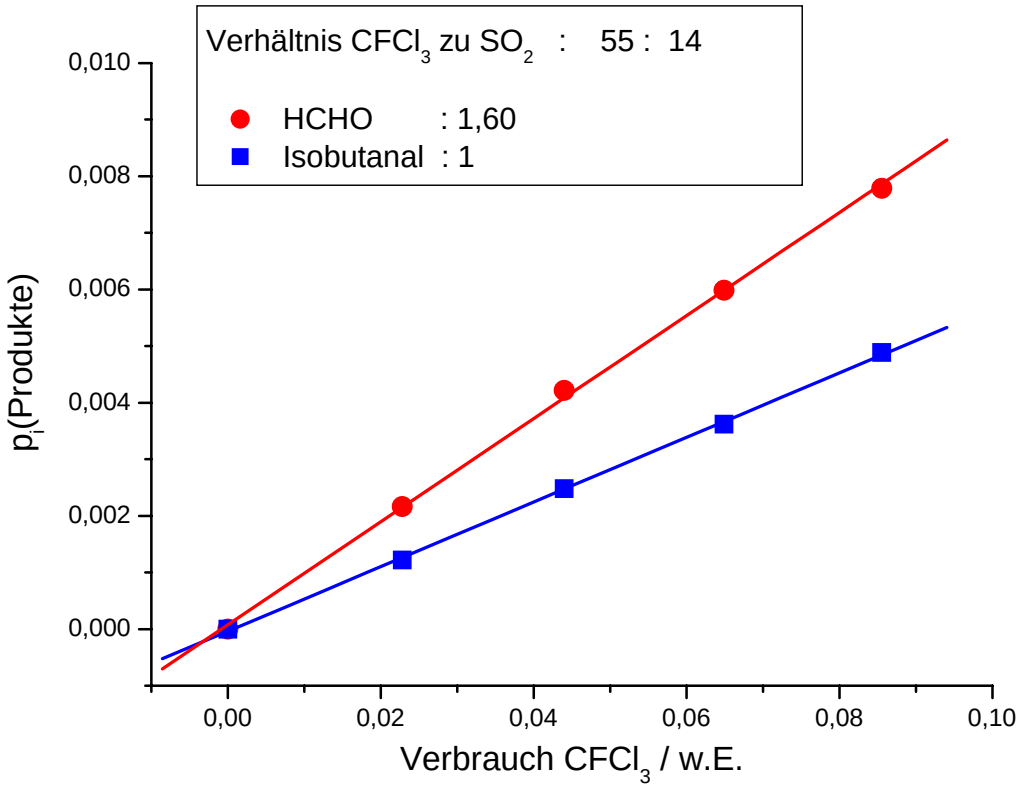



**Abbildung 77,** Reaktion iso-$C_4H_9$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,55 mbar, $p(SO_2)$= 0,14 mbar, p(Isobutan) = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $(CH_3)_2CHCHO$ und HCHO gegen den Verbrauch des Cl-Atom-Vorläufers $CFCl_3$

**Messung 3:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,12 mbar, $p(SO_2)$ = 0,04 mbar, $p(C_4H_{10})$ = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(C_3H_7CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,055 | 0,001 | 5,98214E-4 |
| 0,11 | 0,00184 | 0,00113 |
| 0,165 | 0,00269 | 0,00161 |
| 0,21 | 0,00351 | 0,0021 |

**Tabelle 33,** Messwerte zu Messung 3

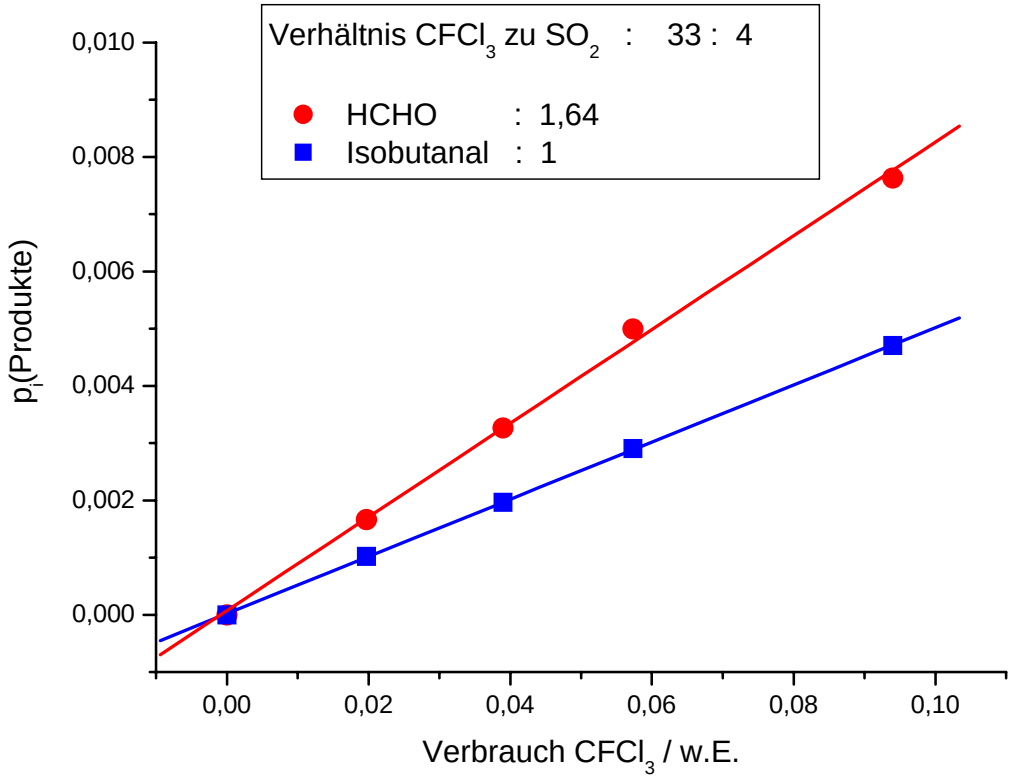


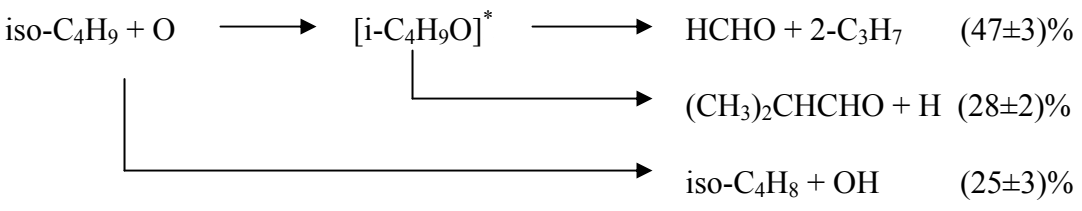

**Abbildung 78,** Reaktion iso-$C_4H_9$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,33 mbar, $p(SO_2)$= 0,04 mbar, p(Isobutan) = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $(CH_3)_2CHCHO$ und HCHO gegen den Verbrauch des Cl-Atom-Vorläufers $CFCl_3$

### 5.9.3 Weitere Auswertung

Die Messungen 2 und 3 wurden mit Isobutyl im Überschuss durchgeführt, um Folgereaktionen zu unterdrücken. Im ersten Reaktionsschritt entstehen aus den im Reaktionssystem vorliegenden Radikalen Isobutyl und t-Butyl über die Reaktion mit O-Atomen $CH_3$ und 2-Propyl, die bei O-Atom-Überschuss mit O weiterreagieren könnten. Nur die Bildung von Formaldehyd aus $CH_3$ + O, das auch Produkt von Isobutyl + O ist, könnte die Messergebnisse verfälschen. Die im Vergleich zu den Messungen 2 und 3 bei Messung 1 etwas erhöhte Bildung von Formaldehyd könnte diesem Effekt geschuldet sein. Bei den Messungen 2 und 3 ist der Isobutyl-Überschuss so groß, dass die Effekte von Folgereaktionen zu vernachlässigen sind. Das ergibt sich aus Simulationsrechnungen. In die Auswertung gehen die Ergebnisse der Messungen 2 und 3 ein. Der Fehler entspricht dem statistischen Fehler von 5%.

Das Produkt des Abstraktionskanals Isobuten wurde nachgewiesen, konnte aber nicht quantifiziert werden, da es sowohl aus Isobutyl + O als auch t-Butyl + O entsteht und die Reaktionen gleichzeitig in der Reaktionsmischung ablaufen. Bei (Alkyl + O)-Reaktionen, für die es gelang den Abstraktionspfad zu quantifizieren, lag der Anteil unabhängig von der Struktur des Alkylradikals bei 23-27 %. Deshalb wird für Isobutyl + O auch von einem Anteil von ca. 25 % ausgegangen.

Somit ergibt sich aus der qualitativen und quantitativen Auswertung der IR-Spektren der Messungen 2 und 3 die folgende Produktkanalverteilung der Reaktion von Isobutyl mit O-Atomen:



### 5.9.4 Diskussion

Zu den Produkten der Reaktion iso-$C_4H_9$ + O liegen in der Literatur nur wenige Untersuchungen vor.

Hoyermann und Sievert finden in einer frühen massenspektrometrischen Untersuchung ein Verhältnis von 7 : 1 zugunsten des C-C-Bindungsbruches.

RRKM-Berechnungen von Olzmann[131] ergaben ohne Korrektur der angesetzten Barrieren ein Verhältnis zwischen C-C- und C-H-Bindungsbruch von 3,9.

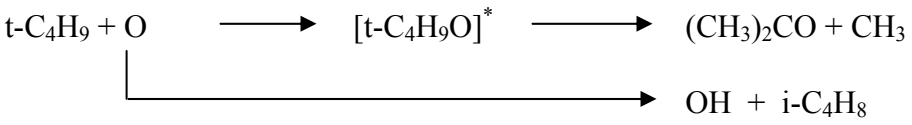
Die Ergebnisse der Rechnungen deuten auf ein ähnliches Verhalten von 1-Butoxy und Isobutoxy bezüglich der Anteile der Zerfallskanäle hin. Experimentell bestimmt ist das Verhältnisses k(C-C) / k(C-H) deutlich kleiner und nur etwas höher als für 1-Propoxy, das sich durch Substitution eines H-Atoms durch eine Methylgruppe am β-C-Atom von Isobutoxy unterscheidet. Der Einfluss von Strukturmerkmalen wie die C-Atomkettenlänge und das Ionisierungspotential der Alkyl-Abgangsgruppe auf dieses Verhältnis wird in Kapitel 5.12 diskutiert.

[131] Persönliche Mitteilung (2002)

## 5.10 Die Reaktion von t-Butyl mit O-Atomen

### 5.10.1 Einleitung

Für die Reaktion von t-Butyl mit O-Atomen ist der folgende Mechanismus über zwei Reaktionswege zu erwarten:




Ein Weg führt über ein energetisch hoch angeregtes t-Butoxyradikal, das in der Folge unter C-C-Bindungsbruch schnell zerfällt. Ein C-H-Bindungsbruch ist nicht möglich, da sich kein H-Atom am α-C-Atom befindet. Auf einem weiteren Weg entstehen über eine direkte H-Abstraktion Isobuten und OH.

Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit war es, für die Reaktion von t-Butyl mit O-Atomen die Produktkanäle nachzuweisen und zu quantifizieren.

### 5.10.2 Produkte, Messwerte und Auswertung

Die Produkte und die Produktkanalverteilung der Reaktion t-$C_4H_9$ + O wurden mit der in Kapitel 3.2 beschrieben FT-IR-Apparatur bestimmt.

Zur Erzeugung des Isobutylradikals wurde eine Mischung von Neopentan und $CFCl_3$ eingesetzt. Im ersten Schritt wird über Neopentan + Cl das Neopentylradikal gebildet, welches in einem zweiten Schritt mit O-Atomen zu t-Butyl und Formaldehyd reagiert. Die Produkte Aceton und Isobutan können in diesem Reaktionssystem nur über t-Butyl + O gebildet werden. Die Banden der beiden Produkte waren nicht überlagert. Ein eindeutiger Produktnachweis und die Konzentrationsbestimmung waren somit möglich.

Es wurde auch mit Di-t-Butyl-Keton als t-Butyl-Vorläufer experimentiert. Eine Untersuchung der Photolyseprodukte zeigte, dass ein Hauptphotolysekanal zur Bildung von Isobuten und Pivaldehyd führt und die über Photolyse gebildete Stoffmenge Isobuten

die aus t-Butyl + O um ein Vielfaches übersteigt. Somit ist Di-t-Butyl-Keton nicht als t-Butylvorläufer bei einer Produktanalyse geeignet.

Für 2 Mischungen von Neopentan und $CFCl_3$ wurden Experimente durchgeführt. Alle Messungen fanden bei Zimmertemperatur und einem Gesamtdruck von 4 mbar statt. Die 100-fach gemittelten IR-Produktspektren wurden in Intervallen von 50-100 Photolysen bei 193 nm aufgenommen. (Maximal 500 Photolysen mit einer Gasmischung). Der Verbrauch an Vorläufersubstanzen wurde zur Vermeidung von Sekundärphotolysen auf 10 % beschränkt.

Die IR-Produktspektren wurden gemäß der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Methode ausgewertet. Die Abbildungen 79, 80 zeigen die Ausgangsproduktspektren und die über das Spektrenauswertungsverfahren dargestellten Produktbanden, die zur Eichung verwendet wurden. Jeweils rot hinterlegt sind die Banden der Reinstoffe.

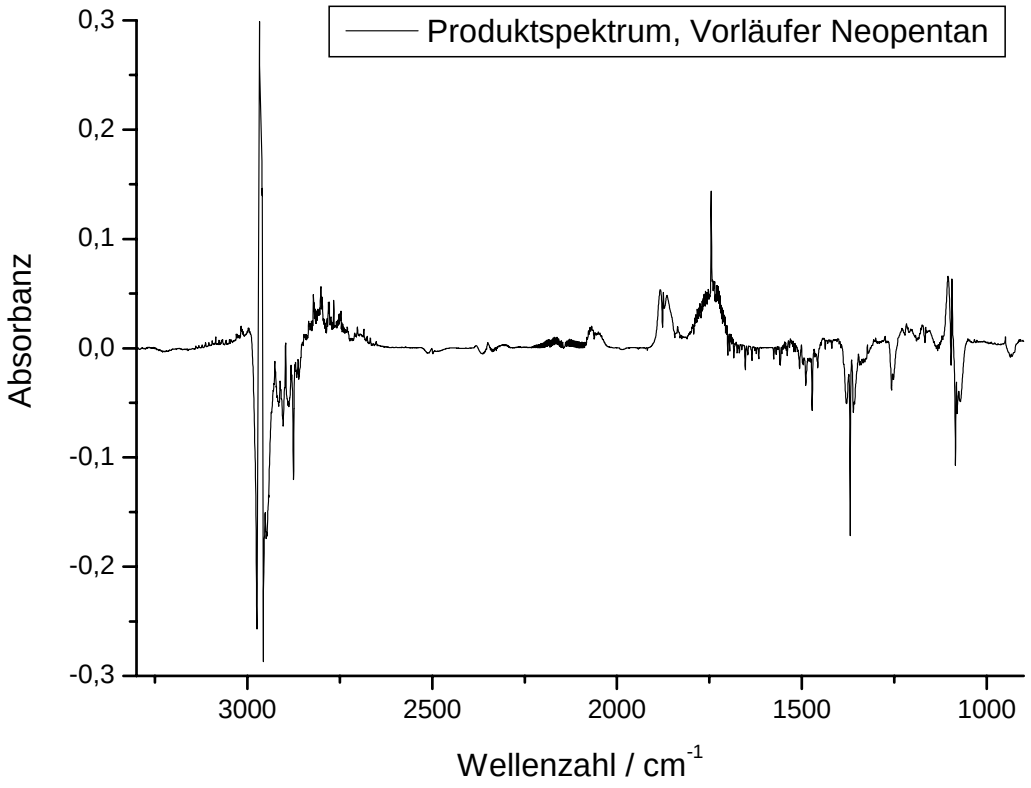



**Abbildung 79,** Reaktion t-$C_4H_9$ + O, Produktspektrum

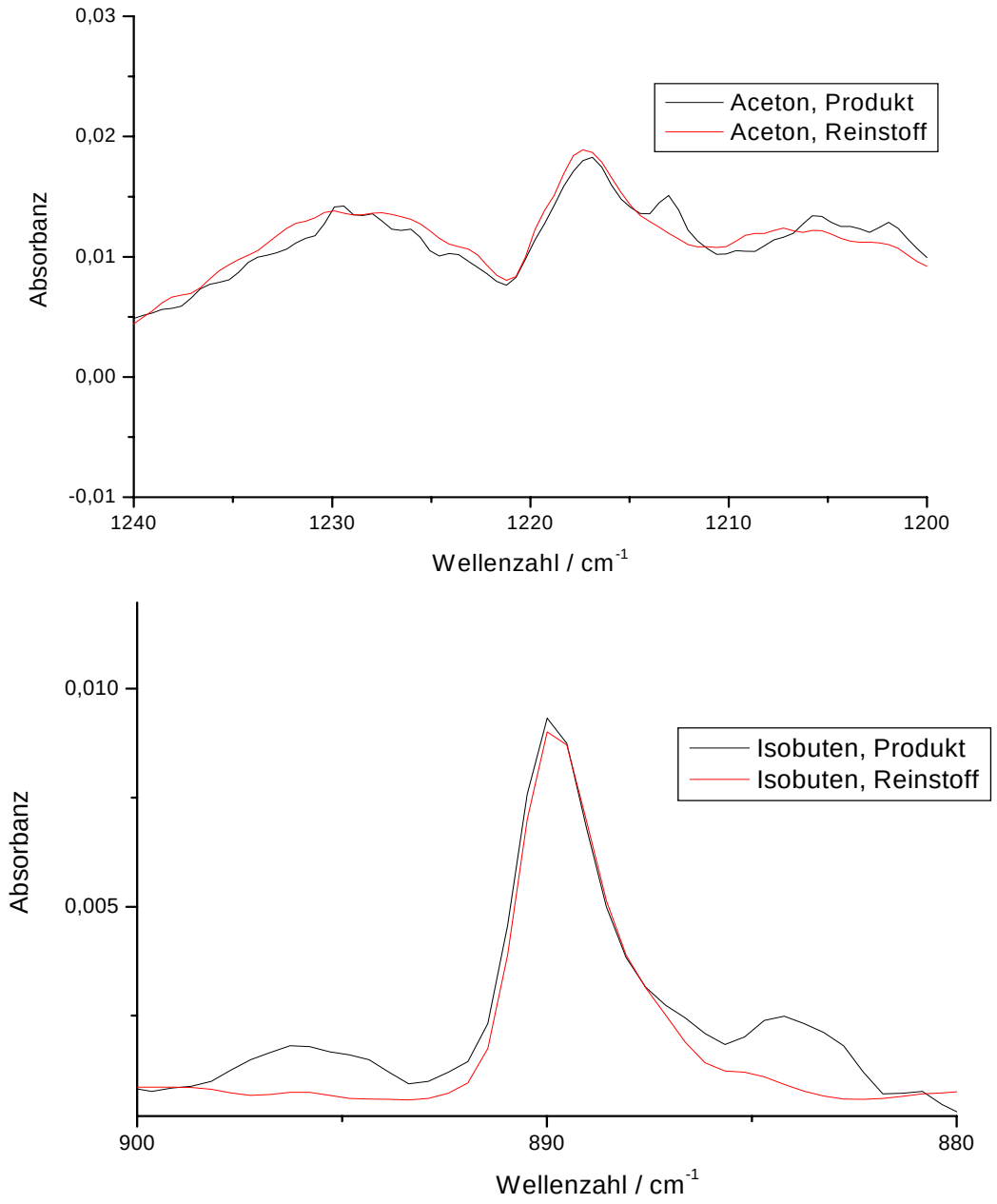



**Abbildung 80,** Reaktion t-$C_4H_9$ + O, charakteristische Banden der Reaktionsprodukte, schwarze Line: Produkt, rote Linie: Reinstoff (Messung 1)

Die Abbildungen 81,82 beschreiben den Aufbau der Produktkonzentrationen mit zunehmendem Umsatz. Es werden die Partialdrücke der gebildeten Produkte als Funktion des Eduktumsatzes aufgetragen, wobei das Verhältnis der Geradensteigungen dem Verhältnis der Kanalanteile entspricht (Vgl.3.3.1).

**Messung 1:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,20 mbar, $p(SO_2)$ = 0,05 mbar, $p(neo\text{-}C_5H_{12})$ = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(C_3H_7CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,0116 | 0,00259 | 1E-3 |
| 0,022 | 0,00517 | 0,00175 |
| 0,0334 | 0,00745 | 0,0025 |
| 0,0429 | 0,01021 | 0,0033 |

**Tabelle 34,** Messwerte zu Messung 1

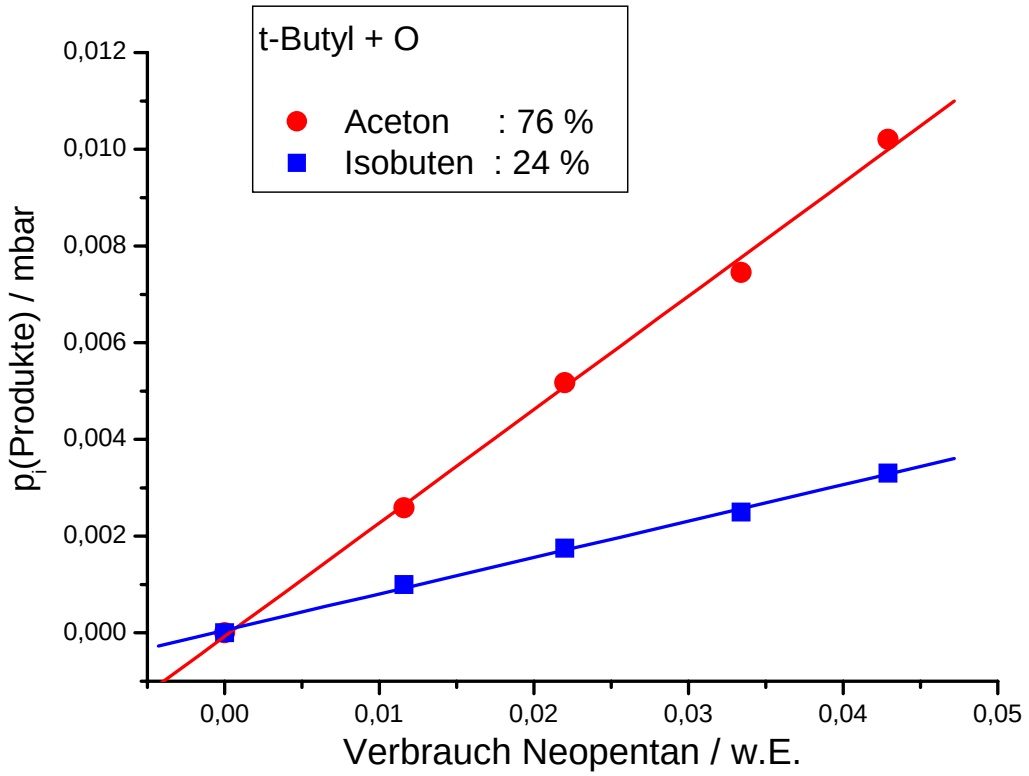



**Abbildung 81,** Reaktion $t\text{-}C_4H_9$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,20 mbar, $p(SO_2)$= 0,05 mbar, p(neo-Pentan) = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $CH_3COCH_3$ und $i\text{-}C_4H_8$ gegen den Verbrauch des t-Butyl-Vorläufers neo-Pentan.

**Messung 2:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,60 mbar, $p(SO_2)$ = 0,05 mbar, $p(neo\text{-}C_5H_{12})$ = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(C_3H_7CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,075 | 0,00248 | 0,00124 |
| 0,133 | 0,00517 | 0,00215 |
| 0,192 | 0,00801 | 0,00296 |

**Tabelle 35,** Messwerte zu Messung 2

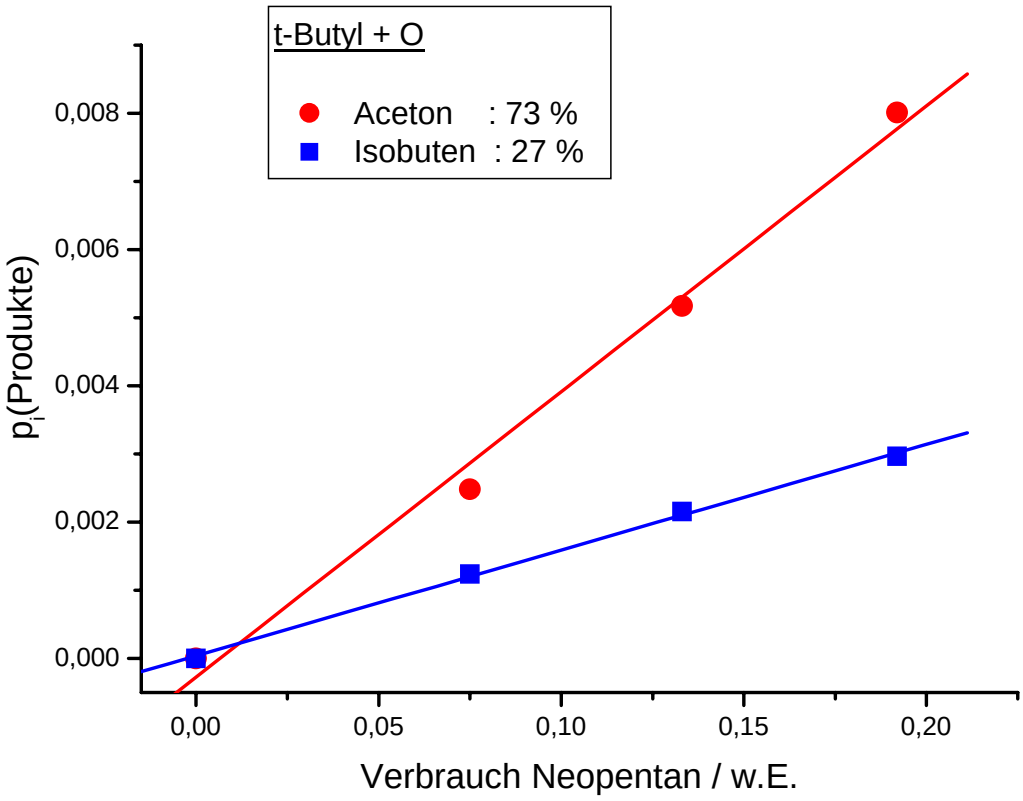


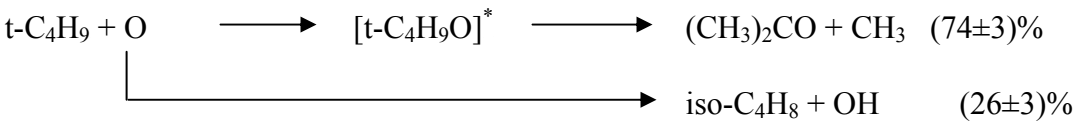

**Abbildung 82,** Reaktion $t\text{-}C_4H_9$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,60 mbar, $p(SO_2)$= 0,05 mbar, p(neo-Pentan) = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte $CH_3COCH_3$ und $i\text{-}C_4H_8$ gegen den Verbrauch des t-Butyl-Vorläufers neo-Pentan.

### 5.10.3 Weitere Auswertung

Das t-Butylradikal wird erst in einem zweiten Reaktionsschritt über Neopentyl + O gebildet. Ein großer Teil der O-Atome wird durch diese Reaktion und fast alle Cl-Atome sind bereits über Neopentan + Cl verbraucht. Somit ist der Beitrag von t-Butyl + Cl zu Isobuten zu vernachlässigen. Eine Simulationsrechnung bestätigt dies. Das Produkt Aceton kann nicht über Folgereaktionen gebildet werden. Die relative späte Erzeugung von t-Butyl erweist sich als günstig, da vor allem der Einfluss von Nebenreaktionen mit Cl-Atomen stark unterdrückt ist.

Die Produktkanalverteilung ergibt sich aus dem Mittelwert der Messungen 1 und 2. Der Fehler entspricht dem statistischen Fehler von 5%.

Somit ergibt sich aus der qualitativen und quantitativen Auswertung der IR-Spektren der Messungen 1 und 2 die folgende Produktkanalverteilung der Reaktion von t-Butyl mit O-Atomen:




### 5.10.4 Diskussion

Zu den Produkten der Reaktion t-$C_4H_9$ + O liegen in der Literatur nur wenige Untersuchungen vor.

In einer kinetischen Datenbank für verbrennungsrelevante chemische Reaktionen gibt Tsang[132] dieselben Reaktionskanäle an und schätzt ein Verzweigungsverhältnis von 1 : 1.

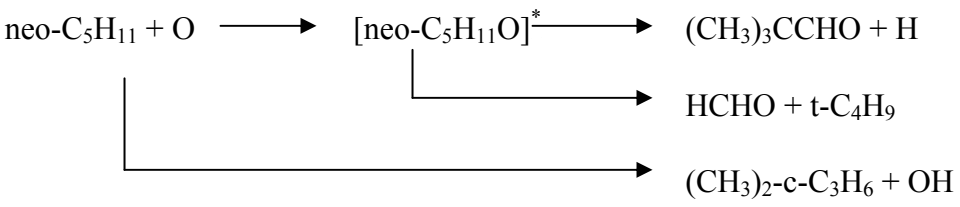
Der gemessene Wert von 26 % für den Abstraktionskanal bestätigt die Ergebnisse zu den Reaktionen anderer Alkylradikale mit O-Atomen. Unabhängig von der Struktur des Alkylradikals abstrahiert statistisch gesehen ungefähr jedes vierte O-Atom direkt ein Alkyl-H-Atom.

[132] Tsang, W. (1990)

## 5.11 Die Reaktion von Neopentyl mit O-Atomen

### 5.11.1 Einleitung

Im Gegensatz zu anderen Alkyl + O Reaktionen ist für Neopentyl + O eine direkte H-Abstraktion unter Bildung von OH und eines Alkens nicht möglich. Am β-C-Atom befindet sich im Fall des Neopentylradikals kein H-Atom. Theoretisch denkbar sind die folgenden Reaktionskanäle:




Ein Weg führt über ein energetisch hoch angeregtes Neopentoxyradikal, das in der Folge unter C-C und C-H Bindungsbruch schnell zerfällt. Denkbar ist auch die Bildung von Dimethyl-cyclo-Pentan über eine H-Atom-Abtraktion

Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit war es, für die Reaktion von Neopentyl mit O-Atomen die Produktkanäle nachzuweisen und zu quantifizieren.

### 5.11.2 Produkte, Messwerte und Auswertung

Die Produkte und die Produktkanalverteilung der Reaktion neo-$C_5H_{11}$ + O wurden mit der in Kapitel 3.2 beschrieben FT-IR-Apparatur bestimmt.

Zur Erzeugung des Neopentylradikals wurde eine Mischung von Neopentan und $CFCl_3$ eingesetzt. Durch die Photolyse von $CFCl_3$ bei 193 nm gebildete Cl-Atome reagieren mit Neopentan schnell zu Neopentyl und HCl. Aufgrund der symmetrischen Struktur von Neopentan, in der alle H-Atome chemisch gleichwertig sind, entsteht über die H-Atom-Abstraktion nur Neopentyl.

Für 2 Mischungen von Neopentan und $CFCl_3$ Experimente wurden durchgeführt. Alle Messungen fanden bei Zimmertemperatur und einem Gesamtdruck von 4 mbar statt. Die 100-fach gemittelten IR-Produktspektren wurden in Intervallen von 50-100 Photolysen

bei 193 nm aufgenommen. (Maximal 500 Photolysen mit einer Gasmischung). Es wurden nicht mehr als 10 % der Vorläufersubstanzen zur Vermeidung von Sekundärphotolysen verbraucht.

Die IR-Produktspektren wurden gemäß der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Methode ausgewertet. Die Abbildungen 83, 84 zeigen die Ausgangsproduktspektren und die über das Spektrenauswertungsverfahren dargestellten Produktbanden, die zur Eichung verwendet wurden. Jeweils rot hinterlegt sind die Banden der Reinstoffe.

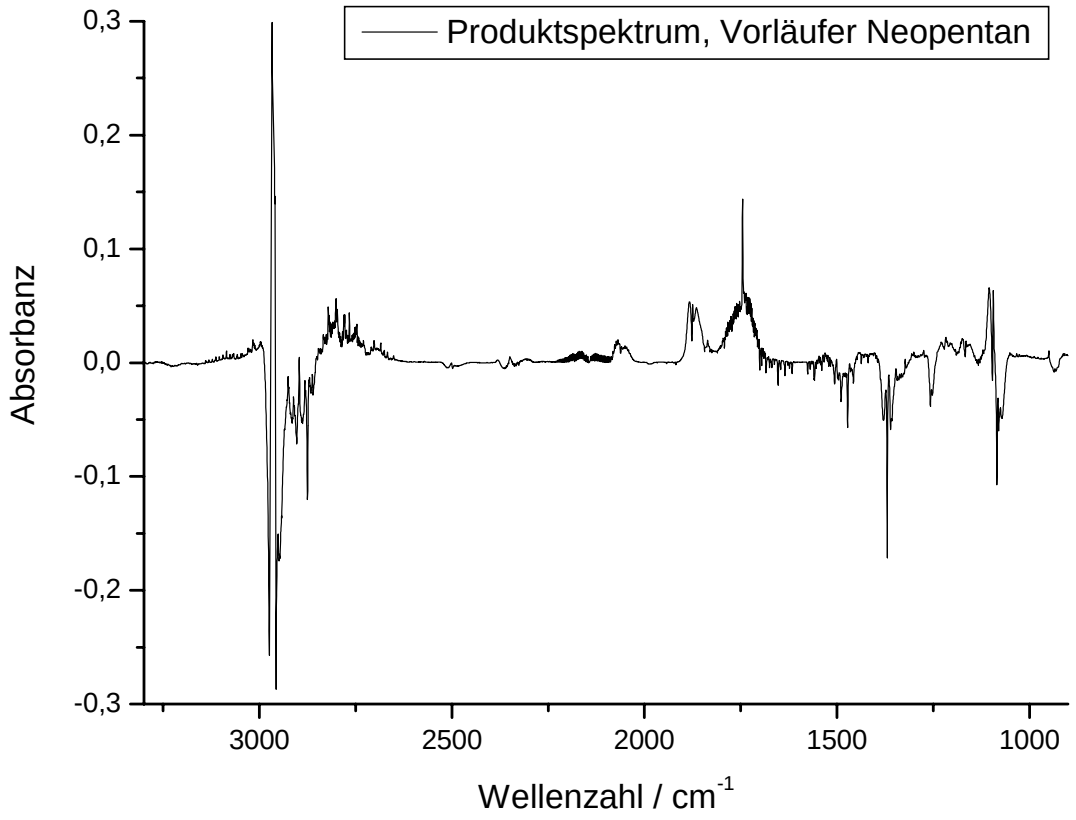



**Abbildung 83,** Reaktion neo-$C_5H_{11}$ + O, Produktspektrum

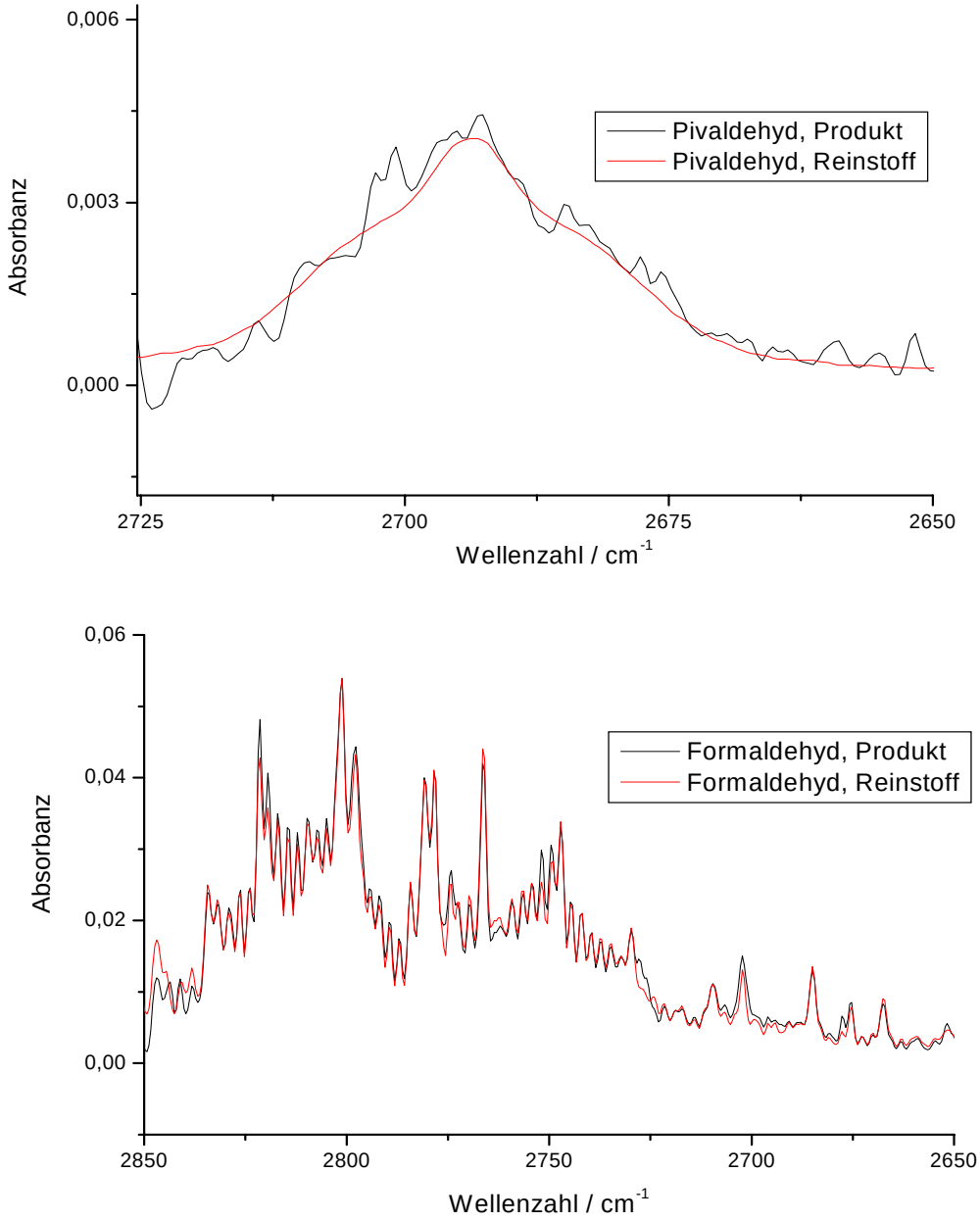



**Abbildung 84,** Reaktion neo-$C_5H_{11}$ + O, charakteristische Banden der Reaktionsprodukte, schwarze Line: Produkt, rote Linie: Reinstoff (Messung 1)

Die Abbildungen 85,86 beschreiben die Produktbildung mit zunehmendem Umsatz. Es werden die Partialdrücke der gebildeten Produkte als Funktion des Eduktumsatzes aufgetragen, wobei das Verhältnis der Geradensteigungen dem Verhältnis der Kanalanteile entspricht (Vgl.3.3.1).

**Messung 1:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,20 mbar, $p(SO_2)$ = 0,05 mbar, $p(neo\text{-}C_5H_{12})$ = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(C_3H_7CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,0116 | 0,00259 | 1E-3 |
| 0,022 | 0,00517 | 0,00175 |
| 0,0334 | 0,00745 | 0,0025 |
| 0,0429 | 0,01021 | 0,0033 |

**Tabelle 36,** Messwerte zu Messung 1

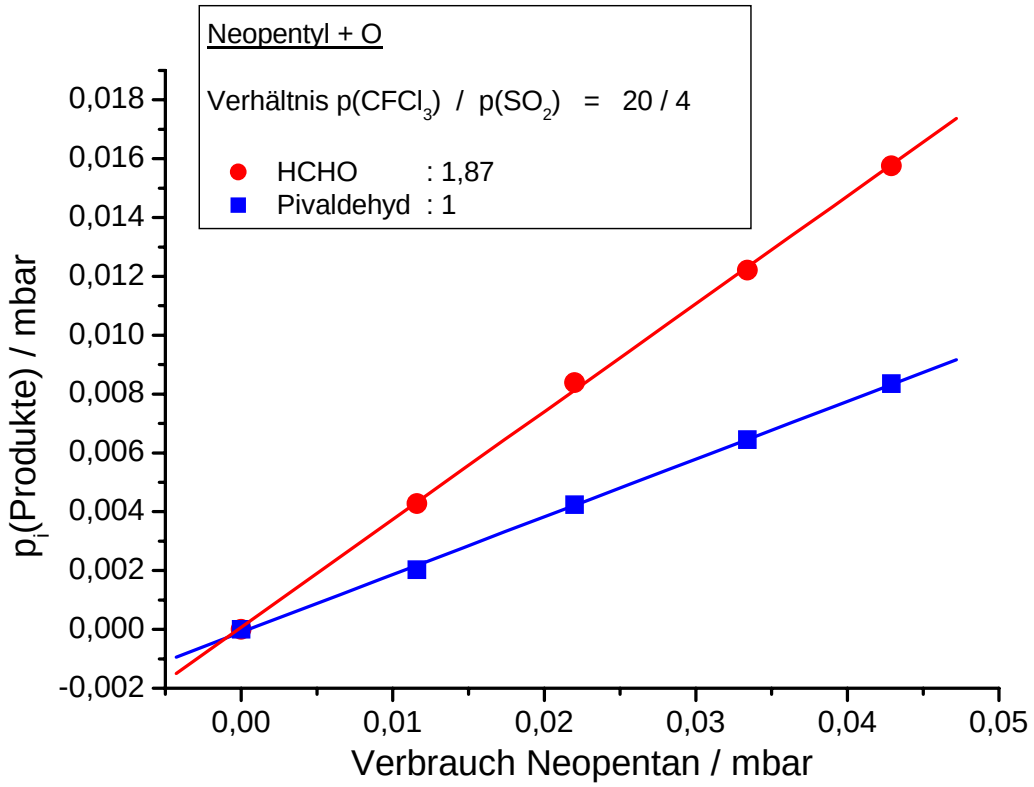



**Abbildung 85,** Reaktion neo-$C_5H_{11}$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,2 mbar, $p(SO_2)$= 0,05 mbar, p(neo-Pentan) = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung der Partialdrücke der gebildeten Produkte HCHO und $(CH_3)_3CCHO$ gegen den Verbrauch des Vorläufers neo-Pentan.

**Messung 2:** Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,60 mbar, $p(SO_2)$ = 0,05 mbar, $p(neo\text{-}C_5H_{12})$ = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon

| Verbrauch Vorläufer / w.E. | $p(C_3H_7CHO)$ / mbar | p(HCHO) / mbar |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,075 | 0,00248 | 0,00124 |
| 0,133 | 0,00517 | 0,00215 |
| 0,192 | 0,00801 | 0,00296 |

**Tabelle 37,** Messwerte zu Messung 2

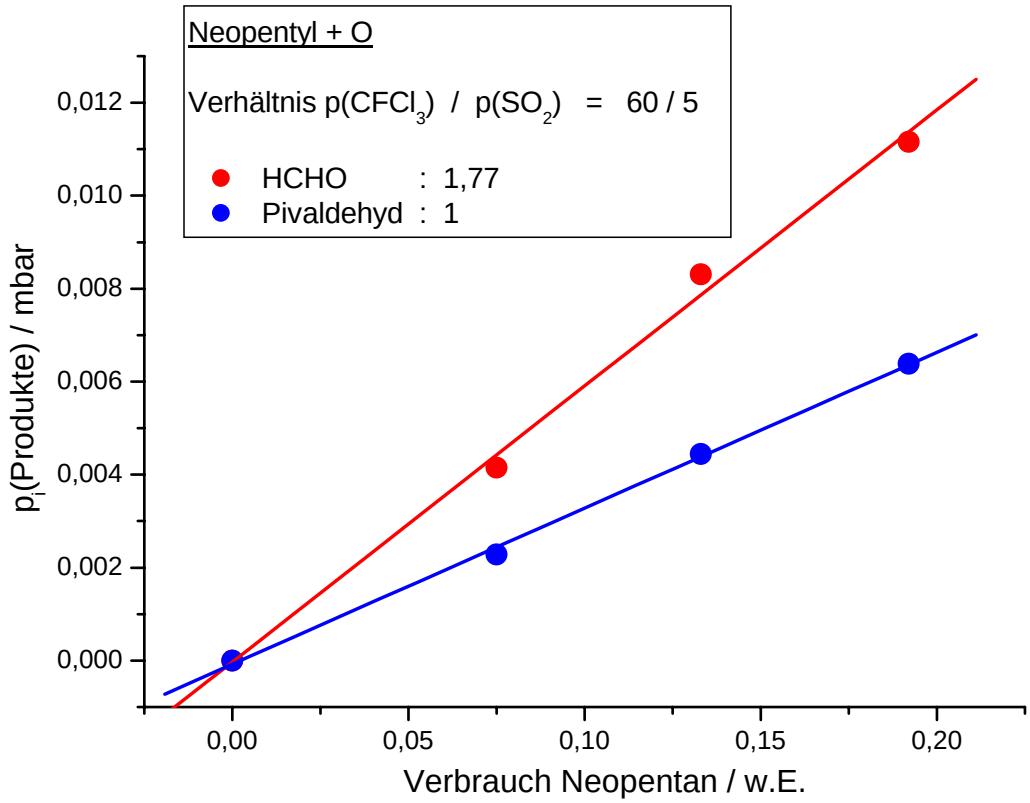



**Abbildung 86,** Reaktion $neo\text{-}C_5H_{11}$ + O, Mischung mit $p(CFCl_3)$ = 0,6 mbar, $p(SO_2)$= 0,05 mbar, p(neo-Pentan) = 0,5 mbar, $p_{ges}$ = 4 mbar, T = 293 K, Badgas: Argon. Auftragung des Verbrauchs des Vorläufers neo-Pentan gegen die Partialdrücke der gebildeten Produkte HCHO und $(CH_3)_3CCHO$.

### 5.11.3 Weitere Auswertung

Über die Reaktion von Neopentan mit Cl-Atomen wird ausschließlich Neopentyl erzeugt. Das Produkt Pivaldelhyd kann nur über die Reaktion von Neopentyl mit O-Atomen entstehen. Formaldehyd könnte über eine Folgereaktion aus $CH_3$ + O gebildet werden. Bei den Messungen herrschte O-Atom-Unterschuss und $CH_3$ wird erst spät im Reaktionsverlauf gebildet. Zu diesem Zeitpunkt sind die hoch reaktiven O-Atome schon weitgehend verbraucht. Die Einflüsse von Folgereaktionen sind für dieses Reaktionssystem zu vernachlässigen.

Die Bildung von 1,1-Dimethyl-cyclo-Propan als Produkt eines Kanals über eine H-Atom-Abstraktion ist auszuschließen. Im IR-Produktspektrum findet sich kein Hinweis auf einen Dreiring (Wellenlängenbereich: 3090-3060 $cm^{-1}$ und um 1020 $cm^{-1}$).

Die Produktkanalverteilung ergibt sich aus dem Mittelwert der Messungen 1 und 2. Der Fehler entspricht dem statistischen Fehler von 5%.

Somit ergibt sich aus der qualitativen und quantitativen Auswertung der IR-Spektren der Messungen 1 und 2 die folgende Produktkanalverteilung der Reaktion von neo-Pentyl mit O-Atomen:

$$\text{neo-}C_5H_{11} + O \longrightarrow [\text{neo-}C_5H_{11}O]^* \longrightarrow HCHO + t\text{-}C_4H_9 \quad (65\pm4)\%$$

$$[\text{neo-}C_5H_{11}O]^* \longrightarrow (CH_3)_3CCHO + H \quad (35\pm4)\%$$

### 5.11.4 Diskussion

In der eigenen Arbeitsgruppe wurden die Produkte der Reaktion von Neopentyl mit O-Atomen schon mehrfach massenspektrometrisch untersucht. Hoyermann und Sievert[133] kommen auf einen Anteil des Formaldehydkanals von < 15 %. Seeba[134] findet

[133] Hoyermann, K., Sievert, R. (1979)
[134] Seeba, J., Dissertation (1994)

mindestens 15 % und Kersten[135] gibt 47 % für diesen Kanal an. Berechnungen von Olzmann ergeben einen deutlich höheren Formaldehydanteil von ca. 85 %.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen die Dominanz des C-C-Bindungsbruchs, die sich aus den RRKM Rechnungen ergibt, mit 65 % experimentellen Formaldehydanteil ist das Verhältnis zum C-H-Bindungsbruch jedoch deutlich kleiner.

Der Einfluss von Strukturmerkmalen wie die C-Atomkettenlänge oder das Ionisierungspotential der Alkyl-Abgangsgruppe auf dieses Verhältnis wird in Kapitel 5.12 diskutiert.

## 5.12 Diskussion und Interpretation der experimentellen Ergebnisse

### 5.12.1 Vergleich mit RRKM-Rechnungen

Begleitend zu den in dieser und früheren Arbeiten durchgeführten Experimenten hat Olzmann mit RRKM-Rechnungen den Zerfall chemisch aktivierter Alkoxyradikale charakterisiert[136, 137, 138]. In diesen Arbeiten wurde gezeigt, dass die Verteilungen der Zerfallskanäle in vielen Fällen in guter Übereinstimmung mit den Experimenten vorhergesagt werden können.

In Tabelle 38 werden die Ergebnisse von Rechnungen und Experimenten zu primären Alkoxyradikalen gezeigt. Es sind sowohl die Kanalverhältnisse zwischen Zerfällen mit β-C-C- und β-C-H-Bindungsbruch, als auch die zugehörigen berechneten und angepassten Differenzen der Barrierenhöhen $\Delta E_0 = E_{0(C-H)} - E_{0(C-C)}$ aufgeführt. Die verwendeten Barrieren wurden den Arbeiten von Fittschen et al. und Hippler et al.[139, 140] entnommen.

[135] Kersten, Ch., Diplomarbeit (1995)
[136] Hoyermann et al. (1999)
[137] Hack et al. (2001)
[138] Hack et al. (2002)
[139] Fittschen et al. (2000)
[140] Hippler et al. (2001)

| | $\Delta E_0$ / kJ mol$^{-1}$ | | | k(β-C-C) /k(β-C-H) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | berechnet | | angepasst[141] | berechnet | exp |
| $C_2H_5O$ | 9,5 | → | ~ 8 | 0,9 | 0,73 |
| 1-$C_3H_7O$ | 26,6 | → | ~ 13 | 2,9 | 1,4 |
| 1-$C_4H_9O$ | 22,3 | → | ~ 23 | 3,8 | 3,9 |
| Iso-$C_4H_9O$ | 34,0 | → | ~ 19 | 3,9 | 1,6 |
| neo-$C_5H11O$ | 44,2 | → | ~ 22 | 8,6 | 1,8 |

**Tabelle 38,** Vergleich des berechneten und gemessenen Verhältnisses β-C-C / β-C-H sowie der berechneter und angepassten Differenz der zugehörigen Barrierenhöhen

Für das Ethoxy- und 1-Butoxyradikal stimmen die Ergebnisse von Rechnung und Experiment im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Für die restlichen untersuchten primären Alkoxyradikale wird der Anteil des Kanals mit C-C-Bindungsbruch höher als gemessen vorhergesagt. Durch eine Reduktion der eingesetzten Barrierendifferenzen lassen sich Theorie und Experiment in Übereinstimmung bringen. Für das 1-Propxy- und das neo-Pentoxyradikal bedeutet dies eine Halbierung der Barrierenhöhe. Nun weisen Rechnungen zu den Barrierenhöhen für β-C-C z.B. für das Isobutoxyradikal von Méreau et al.[142] und Viskolcz und Olzmann[143] Differenzen von 7 kJ/mol auf, aber Abweichungen von 22 kJ/mol sind bei der Güte der verfügbaren Verfahren nicht zu erwarten. Das heißt aber nicht im Umkehrschluss, dass die experimentellen Werte nicht verlässlich sind. Die sehr kurzen Lebenszeiten der chemisch aktivierten Alkoxyradikale[144] von ca. 0,1 ps bedeuten, dass die RRKM Rechnungen im Grenzbereich ihrer Anwendbarkeit durchgeführt wurden. So ist die Voraussetzung der kompletten statistischen Verteilung der Energie auf alle Schwingungsgrade nur eingeschränkt gültig und Effekte der

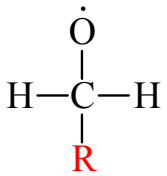
[141] Die Barrierenhöhe des C-C-Bindungsbruchs wird hier als anpassbarer Parameter betrachtet, während sie für den C-H-Bindungsbruch aus den ab initio Rechnungen übernommen wird, vgl. Hack et al. (2002)
[142] Mérau et al. (2000)
[143] Hack, W. ; Hoyermann, K.; Kersten, C. ; Olzmann, M.; Viskolcz, B ; Zeuch, T. Vortrag, International Symposium on Gas Kinetics (2002)
[144] Hack et al. 2002

Energieanfangsverteilung sind nicht auszuschließen [145]. So zeigen dynamische Rechnungen von Harding[146] zu $C_2H_5$ + O Produktkanäle ohne Sattelpunkt auf, die mit RRKM-Rechnungen nicht zu erfassen sind und den komplexen Charakter der Dynamik chemisch aktivierter Alkoxyradikale unterstreichen. Das motiviert zu einem empirischen Ansatz über Struktur-Aktivitätsbeziehungen, der im folgenden Kapitel vorgestellt wird.

### 5.12.2 Interpretation mittels Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

Aufgrund der im vorhergehenden Abschnitt bereits diskutierten kurzen Lebensdauern der chemisch aktivierten Alkoxyradikale sind RRKM-Berechnungen im Grenzbereich der Anwendbarkeit dieser Theorie, da die Voraussetzung der vollständig statistischen Verteilung der verfügbaren Energie auf alle Schwingungen nicht als sicher angenommen werden kann. Somit ist ein Einfluss der Energieanfangsverteilung nach Bildung der Alkoxyradikale nicht auszuschließen. Die Abweichungen zwischen Rechnung und Experiment in einigen Fällen lassen sich in diesem Sinne interpretieren. Aufgrund der Komplexität der untersuchten Systeme stellen auf absehbare Zeit dynamische Rechnungen keine erfolgsversprechende Alternative dar. Die umfangreichen experimentellen Werte erlauben jedoch eine empirische Beschreibung der Alkoxy-Zerfallskanäle über Strukturmerkmale wie die C-Atomkettenlänge oder physikalische Eigenschaften wie das Ionisierungspotential. Diese empirische Herangehensweise kann durchaus Hinweise auf zugrunde liegende chemisch-physikalische Effekte liefern und erlaubt Vorhersagen für experimentell nicht oder nur schwer zu untersuchende Alkoxyradikale.

Die Ergebnisse für die primären Alkoxyradikale zeigen eine starke Abhängigkeit des Verhältnisses von k(β-C-C) zu k(β-C-H) von der Kettenlänge der Alkyl-Abgangsgruppe **R**.




[145] Vgl. Holbrook et al.; S. 184 ff. (1996)
[146] Harding, L. : http://chemistry.anl.gov/chem-dyn/Section-B-LarryHarding.htm

| Primäre Alkylradikale | k( β-C-C) / k( β-C-H) | Ionisierungspotential / eV | |
|---|---|---|---|
| | | Alkylradikal | Alkylabgangsgruppe |
| Ethoxy | 0,73 | 8,12[147] | 9,84[148] |
| 1-Propoxy | 1,38 | 8,09[149] | 8,12[147] |
| 1-Butoxy | 2,95 | 8,02[150] | 8,09[149] |
| 2-Methyl-1-Propoxy | 1,68 | 7,93[150] | 7,37[149] |
| 2,2-Dimethyl-1-Propoxy | 1,85 | 7,88[150] | 6,7[151] |

**Tabelle 39,** relative Kanalanteile k(β-C-C) / k(β-C-H) und Ionisierungsepotentiale für zugehörige Alkylradikale und Alkylabgangsgruppen R, Quellen: Siehe Fußnoten

Betrachtet man in Tabelle 38 für Ethoxy, 1-Propxy und 1-Butoxy die relativen Geschwindigkeitskoeffizienten k(β-C-C) / k(β-C-H), so erkennt man, dass sich das Verhältnis mit jedem zusätzlichem C-Atom in **R** verdoppelt.

Als eine weitere mögliche Einflussgröße auf die Verteilung der Alkoxy-Zerfallskanäle wird auf rein empirischer Grundlage das Ionisierungspotential der zugehörigen Alkylradikale in Betracht gezogen. So liegen für die Ethyl-, 1-Propyl- und 1-Butylradikale die Ionisierungspotentiale mit 8,12; 8,09 und 8,02 eV dicht beieinander und können den beobachteten Effekt nicht erklären.

Wenn ausgehend von 1-Propoxy bei gleicher C-Atomkettenlänge sukzessive H-Atome durch Methylgruppen ersetzt werden, so vergrößert sich in der Reihe 1-Propoxy, 2-Methyl-1-Propoxy und 2,2 Dimethyl-1-Propoxy das Verhältnis k(β-C-C) / k(β-C-H) nur leicht, bei leicht abnehmenden Ionisierungspotentialen der entsprechenden Alkylradikale (8,09 - 7,88 eV).

[147] Ruscic et al.
[148] Berkowitz et al.
[149] Dyke et al.
[150] Schultz et al.
[151] Houle et al.

Bei gleicher Summenformel und Anzahl an Schwingungsfreiheitsgraden ist der Kanalanteil des β-C-C-Bindungsbruches für 1-Butoxy fast doppelt so groß wie für Isobutoxy (2-Methyl-1-Propoxy), wobei das Ionisierungspotential von 1-Butyl größer als von Isobutyl ist. Das zeigt, dass die Ionisierungspotentiale der Alkylradikale nicht mit den Anteilen der Zerfallskanäle der entsprechenden Alkoxyradikale korrelieren.

Ein auf thermochemischen Überlegungen fußender Ansatz für die Beschreibung des thermischen Zerfalls von Alkoxyradikalen wurde von Choo und Benson[152] eingeführt und Rayez[153] weiterentwickelt. Aufgrund ihres nukleophilen Charakters beeinflusst in diesem Modell die Alkyl-Abgangsgruppe die Arrhenius-Aktivierungsenergie des β-C-C-Bindungsbruches, die näherungsweise der zugehörigen Barriere entspricht. Der nukleophile Charakter ist nun eng mit dem Ionisierungspotential der Alkylradikale verknüpft und es wird bei Choo und Benson eine empirische Formel angeben, die einen Schätzwert für die Aktivierungsenergie bzw. Barrierenhöhe in Abhängigkeit des Ionisierungspotentials und der Reaktionsenthalpie des Bindungsbruchs liefert. Rayez ersetzt in seiner Formulierung die oft schwer exakt zu bestimmende Reaktionsenthalpie durch eine von der Struktur des Alkoxyradikals abhängige Größe.

Ein ähnlicher Weg wird in dieser Arbeit für die Beschreibung des Zerfalls chemisch aktivierter Alkoxyradikale gewählt. In diesem ersten, sehr einfachen Ansatz werden nur Effekte für den β-C-C-Bindungsbruch betrachtet. Der β-C-H-Bindungsbruch wird aufgrund der mit dem H-Atom immer gleichen Abgangsgruppe vernachlässigt. Der beobachtete Struktureffekt der längsten C-Atomkettenlänge wird in der hier vorgeschlagenen empirischen Formel über eine Potenzfunktion berücksichtigt. Das Ionisierungspotential geht wie bei Benson über einen linearen Term ein.

Die Anpassung der experimentellen Werte an eine Funktion der Form $y = a + f(IP) + bx^c$ führt zu der folgenden emipirschen Formel für R = k(β-C-C) / k(β-C-H):

$$R = 1 - 0{,}26 \cdot (IP - 8{,}5) + 0{,}015 \cdot N_k^{4{,}38}$$

mit

IP: Ionisierungspotential der Alkyl-Abgangsgruppe in eV

$N_k$: Anzahl der C-Atome in der längsten C-Atomkette der Alkyl-Abgangsgruppe

Mit dieser Formel wird die Zunahme des β-C-H Bindungsbruchanteils in der Reihe 1-Propoxy, 2-Methyl-1-Propoxy und 2,2 Dimethyl-1-Propoxy mit abnehmendem Ionisierungspotential der Abgangsgruppen als auch die mit einer Verlängerung der längsten C-Atomkette verbunden Sprünge von R korrekt beschrieben.

Tabelle 39 zeigt die mit dieser Formel berechneten Werte für untersuchte und noch nicht untersuchte Alkoxyradikale. Für 1-Pentoxy ergibt sich z.B. ein Wert von 7,7. Es ist wünschenswert und geplant, in zukünftigen Messungen die Vorhersagen zu überprüfen.

| **Primäre Alkylradikale** | **$N_k$** | **IP von R / eV** | **k( β-C-C) / k( β-C-H)** | |
|---|---|---|---|---|
| | | | **Rechnung** | **Experiment** |
| Ethoxy | 1 | 9,84[154] | 0,67 | 0,73 |
| 1-Propoxy | 2 | 8,12[155] | 1,41 | 1,38 |
| 1-Butoxy | 3 | 8,09[156] | 2,95 | 2,95 |
| 2-Methyl-1-Propoxy | 2 | 7,37[156] | 1,61 | 1,68 |
| 2,2-Dimethyl-1-Propoxy | 2 | 6,70[157] | 1,78 | 1,85 |
| 1-Pentoxy | 4 | 7,85[158] | 7,7 | - |
| 2-Methyl-1-Butoxy | 3 | 7,25[158] | 3,2 | - |
| 3-Methyl-1-Butoxy | 3 | 7,93[158] | 3,0 | - |

**Tabelle 40,** Vergleich von mit der empirischen Fornel berechneten und experimentell bestimmten Werten von k(C-C) / k(C-H).

[152] Choo, K.Y. ; Benson, S.W. (1983)
[153] Méreau et al. (2000)
[154] Berkowitz et al.
[155] Ruscic et al.
[156] Dyke at al.
[157] Houle et al.
[158] Schultz et al.

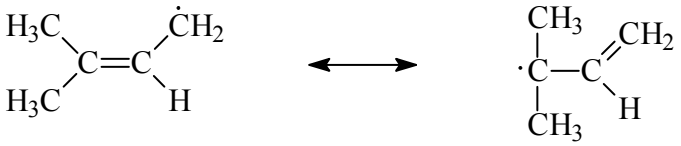
Zu einer Beschreibung der Verteilung der Zerfallskanäle chemisch aktivierter sekundärer Alkoxyradikale über eine empirische Formel liegt noch keine ausreichende Zahl an experimentellen Daten vor. Die Untersuchungen in dieser Arbeit zu 2-Propoxy und 2-Butoxy deuten wie im Fall der primären Alkoxyradikale auf einen Einfluss der längsten C-Atomkette und des Ionisierungspotentials der Alkyl-Abgangsgruppe hin. So vergrößert sich von 2-Propoxy zu 2-Butoxy des Verhältnis k(β-C-C) / k(β-C-H) von 1:1 auf 3:1.

Für 2-Butoxy gibt es zwei mögliche β-C-C-Bindungsbrüche mit Methyl und Ethyl als Alkyl-Abgangsgruppe. Zwar konnte das Verhältnis der beiden Kanäle nicht genau bestimmt werden, doch die Dominanz des Kanals mit Ethyl als der Abgangsgruppe mit deutlich niedrigerem Ionisierungspotential wurde gezeigt (vergleiche Kapitel 5.6). Messungen zu methylsubstituierten 2-Butoxy Radikalen wären wünschenswert, um den Einfluss des Ionisierungspotentials der Abgangsgruppe genauer zu erfassen.

Der mechanistisch anders ablaufende Kanal zu OH und einem Alken ergab für primäre, sekundäre und tertiäre Alkylradikale immer einen Kanalanteil um 25 %. Dies ist ein weiterer Beleg für den angenommenen Mechanismus einer direkten H-Abstraktion, auf den die diskutierten Strukturmerkmale der Alkoxyradikale keinen Einfluss besitzen. Aufgrund der Vielzahl, von der Struktur der Alkylradikale unabhängigen Werte kann bei der Reaktion von O-Atomen mit Alkylradikalen allgemein von einem Anteil von (25 ± 4)% für den Kanal zu OH und Alken ausgegangen werden. Bei Alkylradikalen, für die kein der Radikalstelle benachbartes C-Atom ein H-Atom besitzt, ist wie im Fall von Neopentyl die Abstraktion blockiert.

## 5.13 Produktanalyse der Kombination von Dimethylallylradikalen

Die Konfigurationen der mesomeren Grenzstrukturen resonanzstabilisierter Radikale können sich unterscheiden. Während das Allyl- und Methallylradikal durch zwei mesomere Grenzstrukturen gleicher Konfiguration beschrieben werden, liegt die Doppelbindung des 3,3-Dimethylallyls in 2- oder in 1- Stellung.



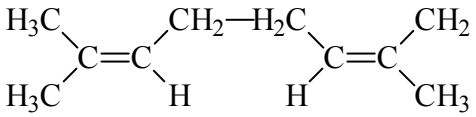

(1) (2)

Für die Reaktion

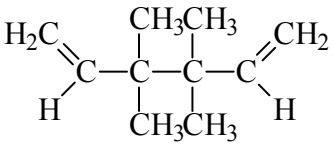
$$\mathbf{(CH_3)_2C{=}CHCH_2\cdot + (CH_3)_2C{=}CHCH_2\cdot \quad \rightarrow \quad Produkte}$$

sind somit theoretisch 2 Produkte möglich. Sie lassen sich über die Kombination der zwei mesomeren Grenzstrukturen des Dimethylallyls veranschaulichen:

(1) + (1)



(2) + (2)



Die Produktanalyse der Radikalkombinationsreaktion gibt Aufschluss über die „reaktive“ Struktur des Radikals.

Zur Erzeugung des Dimethylallyradikals wurde die Vorläufersubstanz Diemethylallybromid bei 193 nm photolysiert. Es wurden Produktspektren nach 30 -120 Photolysen aufgenommen, die ohne weitere Bearbeitung analysiert wurden. Alle Messungen fanden bei Zimmertemperatur und einem Gesamtdruck von 4 mbar statt.

Ein Nachweis der Produkte über IR-Spektroskopie lässt sich über ihre charakteristischen Gerüstschwingungen führen. Die C=C-Schwingung von $(H)(R)C{=}CR_2$, wie sie im Produkt von (1) + (1) vorliegt, hat eine starke Bande bei ca. 820 $cm^{-1}$, während die für (2) + (2) charakteristische $H_2C{=}C(H)(R)$ Schwingung stark bei ca. 910 $cm^{-1}$ absorbiert.
Auch die C-H-Schwingungen lassen sich für die Produktcharakterisierung heranziehen. Für $(H)(R)C{=}CH_2$ findet man schwache Banden bei 3090 $cm^{-1}$und 3020 $cm^{-1}$.

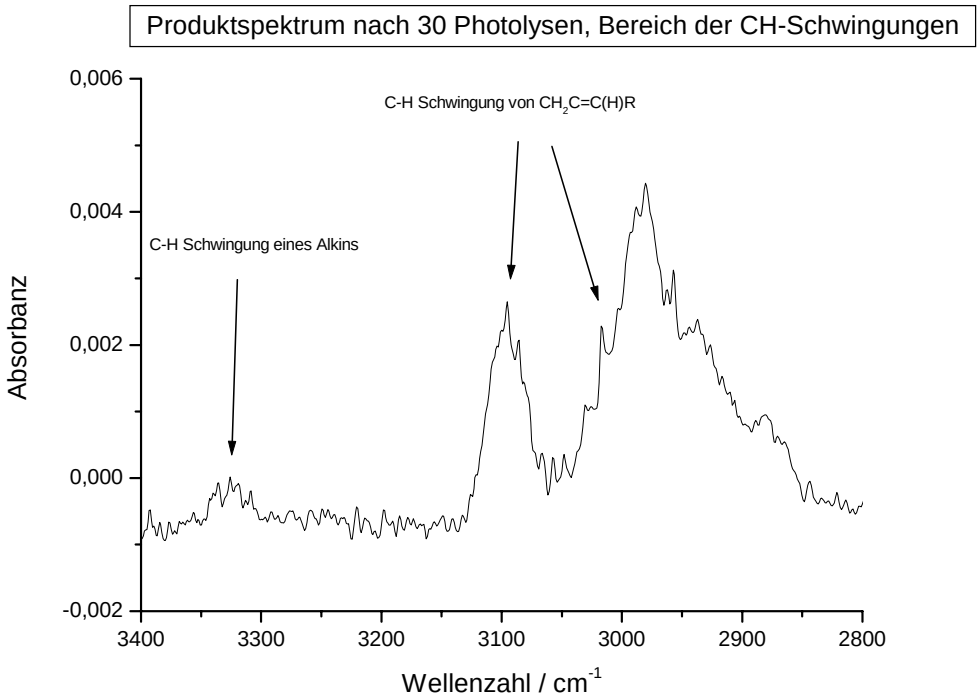



**Abbildung 87,** Produktspektrum des Bereichs der C-H-Schwingungen der Selbstreaktion von Dimethylallyl

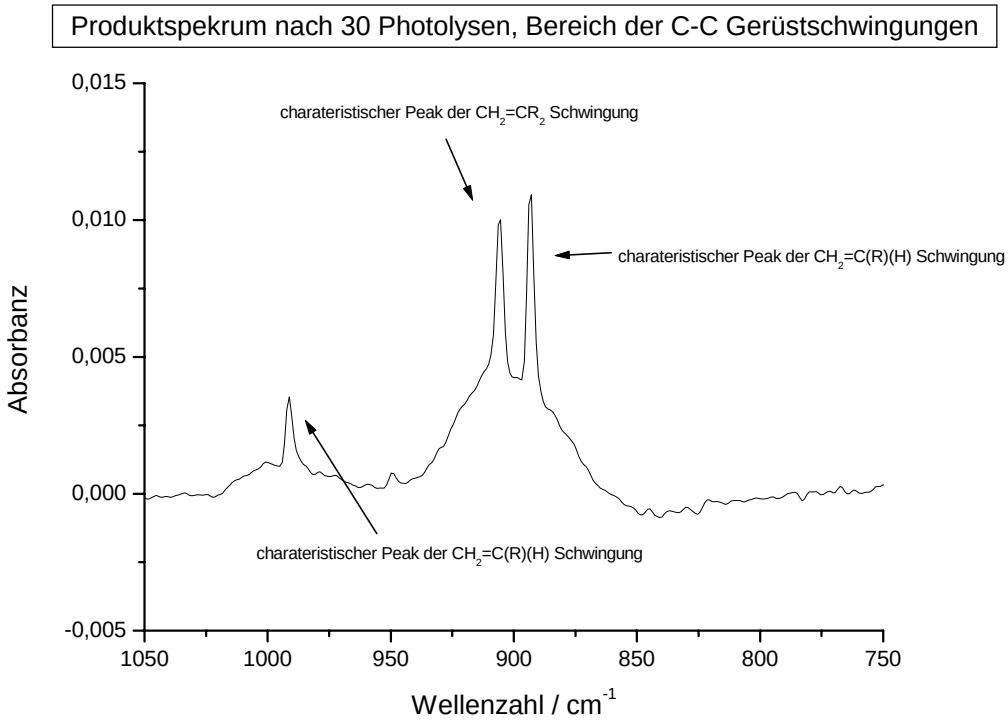
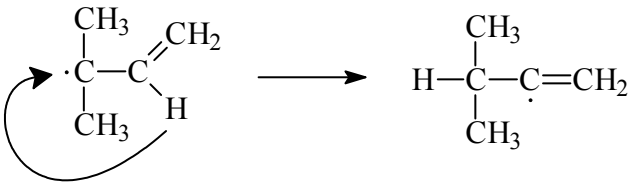



**Abbildung 88,** Produktspektrum des Bereichs der C-C-Gerüstschwingungen der Selbstreaktion von Dimethylallyl

Die Spektren in den Abbildungen 87 und 88 zeigen, dass die Kombination fast ausschließlich über Struktur (2) läuft. Bei 820 $cm^{-1}$ ist keine Zunahme der Absorption festzustellen, Struktur (1) kann somit nicht in größerem Umfang reagieren. Der Peak bei 890 $cm^{-1}$ belegt, dass auch die Konfiguration $CH_2{=}CR_2$ entstanden ist. Das könnte auf Wanderung des 3-H-Atoms zu Position 2 im 3,3-Dimethylradikals in Konfiguration 2 zurückzuführen sein:

(2)




(3)

Die Bande bei 3350 – 3290 $cm^{-1}$ stammt von der C-H Schwingung eines Alkins. Das Verhältnis der integrierten Absorbanzen der Banden bei 3320 $cm^{-1}$ ($=A_1$) und 3090 $cm^{-1}$ ($=A_2$) $A_1$ / $A_2$ steigt mit der Anzahl der Photolysen erheblich an. Die Bande gehört somit zu einem Zerfallsprodukt, das aus der Photolyse des Kombinationsproduktes entsteht.

# 6 Detaillierter Mechanismus und Ergebnisse der Simulationsrechnungen

## 6.1 Einleitung

Ausgangspunkt des Modellierungsteils dieser Arbeit war die Einarbeitung der im experimentellen Teil gewonnenen umfassenden kinetischen Daten zu den Alkyl + O Reaktionen in einen bestehenden detaillierten Mechanismus der Kohlenwasserstoffoxidation. Viele C1-Reaktionen finden sich unter den sensitivsten Reaktionen für Flammengeschwindigkeiten und Spezieskonzentrationen für alle Kohlenwasserstoff-Luft/Sauerstoff-Systeme. So sind vor allem die neuen Messergebnisse zur Reaktion $CH_3$ + O (siehe Kapitel 5.1) von großer Bedeutung für die Beschreibung der C-Atom-Flüsse in Kohlenwasserstoffflammen und werden in Kapitel 6.3 diskutiert.

Die Zielsetzung wurde im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe „Chemical Kinetics“ am Institut für Verbrennungsphysik der LTH in Lund erweitert. Auf Basis einer gut validierten, mit neuen kinetischen Daten aktualisierten C1-C4-Chemie von Warnatz[159] und ergänzender Reaktionen aus einem Rußmechanismus für C2-Brennstoffe von Frenklach und Wang[160], wurde ein detaillierter Reaktionsmechanismus entwickelt, der die Konzentrationsprofile der für die Rußbildung in C2- und C3–Flammen entscheidenden Spezies korrekt vorhersagt und gleichzeitig für C1- bis C4-Brennstoffe bezüglich Flammengeschwindigkeiten, Zündverzugszeiten und Konzentrationsprofilen wichtiger Spezies validiert ist[161].

Die Motivation für diesen Ansatz wird in der Einleitung zu dieser Arbeit beschrieben. Die Änderungen am Mechanismus im Vergleich zu den Basismechanismen werden in Kapitel 6.2 beschrieben und diskutiert. In Kapitel 6.4 werden die Ergebnisse der Simulationsrechnungen einschließlich Sensitivitätsanalysen vorgestellt. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die Simulationsresultate im Hinblick auf die für die Rußbildung entscheidenden Reaktionswege zum Benzol diskutiert.

---

[159] Karbach, V. (1997)
[160] Frenklach, M; Wang, H. (1997)
[161] Die Ruß-Chemie der polycyclischen Aromaten von Frenklach und Wang wurde für die Berechnungen nicht verwendet. Für Simulationen rußender Flammen kann sie modular hinzugenommen werden.

## 6.2 Änderungen am Reaktionsmechanismus

Das Knallgassystem und die $CO/CO_2$-Chemie entsprechen wie in Kapitel 4. beschrieben dem Warnatz-Mechanismus. Die Änderungen der C1-C4-Chemie im Warnatz-Mechanismus und die der C2-C6-Ruß-Chemie des Frenklach-Wang-Mechanismus werden, geordnet nach der C-Atomzahl der Spezies, im Folgenden vorgestellt. Die meisten Änderungen der C1- und C2-Chemie folgten dem Prinzip, wenn möglich die neuesten und bezüglich der Messbedingungen am besten geeigneten experimentellen oder evaluierten kinetischen Daten zu berücksichtigen. Überprüft wurde die neue Chemie hauptsächlich anhand der Simulation von Flammengeschwindigkeiten der C1-C4-Brennstoffe.

Im Fall der Anpassung der Konzentrationen für die Rußbildung wichtiger Spezies wie $C_3H_3$, $C_2H_2$, $C_2H_4$ oder $C_4H_3$ an die experimentellen Werte von Atakan et al.[162] wurde oft pragmatisch verfahren und die kinetischen Daten berücksichtigt, die eine Verbesserung der Simulationsergebnisse bewirkten. Die oft sehr dünne Literaturbasis für die relevanten Reaktionen und die durch die Summe der Veränderungen nochmals deutlich verbesserten Ergebnisse bezüglich der Flammengeschwindigkeiten unterstützen diese Vorgehensweise. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die abgekürzten Literaturquellen in eckigen Klammern in einer Zeile mit den kinetischen Daten angegeben. Erläuterungen werden zum Teil nur in Stichworten gegeben, um Kürze und Übersicht zu erreichen.

### 6.2.1 C1-Reaktionen

Die wesentlichen Änderungen betreffen die Reaktionen von $CH_2$ mit molekularem und $CH_3$ mit atomarem Sauerstoff. $^1CH_2$ steht für elektronisch angeregtes $CH_2$ und $^3CH_2$ für $CH_2$ im elektronischen Grundzustand.

**$CH_2 + O_2$**, neue Grundlage für $CH_2 + O_2$ stellen die aus der Auswertung von Stoßwellen-Experimenten gewonnen Daten von Wagner und Dombrowsky[163] dar. Sie wurden für

[162] Atakan et al. (1998), (2002)
[163] Dombrowsky, Ch.; Wagner, H.Gg. (1992)

einen Temperaturbereich von 1000 -1800 K bestimmt, während die alten C.E.C – Daten nur für 300 – 1000 K empfohlen wurden.

Diese Änderung bewirkte eine deutliche Reduzierung der im stöchiometrischen und fetten Bereich zu hohen Flammengeschwindigkeiten für Ethin und Ethen auf das Niveau der aktuellen Literaturwerte[164]. Auch erwiesen sich diese Änderungen als bedeutsam für ein korrektes Beschreiben der Konzentrationen von CH und $CH_2$ in Methanflammen (siehe Kap. 6.4.1); ein wichtiger Fortschritt, insbesondere auch in der Hinsicht, dass die CH-Chemie stark mit der NOx-Chemie gekoppelt ist.

Die Reaktionen

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^3CH_2$ | $+O_2$ | $\leftrightarrow$ | CO | + OH | + H | $1.3\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |
| $^3CH_2$ | $+O_2$ | $\leftrightarrow$ | $CO_2$ | + $H_2$ | | $1.2\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |

wurden ersetzt durch:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^3CH_2$ | + $O_2$ | $\leftrightarrow$ | CO | +OH | +H | $1.7\cdot10^{21}$ | -3.3 | 12.0 | [Dom92] |
| $^3CH_2$ | + $O_2$ | $\leftrightarrow$ | $CO_2$ | + $H_2$ | | $2.6\cdot10^{21}$ | -3.3 | 12.0 | [Dom92] |
| $^3CH_2$ | + $O_2$ | $\leftrightarrow$ | CO | + $H_2O$ | | $2.2\cdot10^{22}$ | -3.3 | 12.0 | [Dom92] |
| $^3CH_2$ | + $O_2$ | $\leftrightarrow$ | CH2O | + O | | $3.3\cdot10^{21}$ | -3.3 | 12.0 | [Dom92] |
| $^3CH_2$ | + $O_2$ | $\leftrightarrow$ | $CO_2$ | + H | +H | $3.3\cdot10^{21}$ | -3.3 | 12.0 | [Dom92] |

**$CH_3$ + O**, die in Kapitel 5.1 vorgestellten und diskutierten Ergebnisse für die Produktanteile von $CH_3$ + O wurden in den Mechanismus mit aufgenommen. Erst durch Hinzunahme des CO-Kanals konnten neben CH und $CH_2$ auch die Konzentration von $CH_3$ der Methanflamme innerhalb der Fehlergrenzen berechnet werden. Aus dieser Änderung ergibt sich ein stark veränderter C-Atom-Fluss in Methanflammen, da mit dem CO-Kanal der schrittweise Weg von HCHO zu CO übersprungen wird. (Siehe Kap. 6.3)

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | + O | $\leftrightarrow$ | $CH_2O$ | + H | | $8.4\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [BAU92] |

wurde ersetzt durch

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | + O | $\leftrightarrow$ | $CH_2O$ | + H | | $4.6\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Kap. 5.1] |
| $CH_3$ | + O | $\leftrightarrow$ | CO | + H | + $H_2$ | $3.8\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Kap. 5.1] |

[164] Vgl. z.B. Vagelopoulos, C.N.; Egolofopoulos, F.N. (1998)

**$^1CH_2$ + M'**, der Geschwindigkeitkoeffizient der Reaktion

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^1CH_2$ | + M' | ↔ | $^3CH_2$ | + M' | $9.0 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [BAU92] |

wurde leicht im Rahmen der Fehlergrenzen um den Faktor 0,8 reduziert. Quelle: CEC-Empfehlung von 1992. Dadurch konnte der Aufbau von $C_4H_4$ verstärkt werden.

### 6.2.2 C2-Reaktionen

Die C2-Chemie erfuhr relativ viele Änderungen. Die Änderungen einiger Reaktionen mit HCCO wurden notwendig, um die Konzentration von $C_2H_4$ und $CO_2$ in allen 3 untersuchten Flammen besser zu beschreiben. Die restlichen Änderungen dienten teilweise demselben Zweck, jedoch vorwiegend der spezifischen Anpassung der Flammengeschwindigkeiten von $C_2H_2$ und $C_2H_6$.

**HCCO ↔ CH**, der Zerfall des HCCO-Radikals zu CH und CO

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| HCCO | ↔ | CH | + CO | $5.0 \cdot 10^{15}$ | 0.0 | 246.0 | [Fra88] |

wurde neu in den Mechanismus aufgenommen. Diese Reaktion führt zu einer deutlich reduzierten Bildung von $CO_2$. Ohne diese Änderung wären die maximalen $CO_2$-Konzentrationen im Falle der Ethinflamme um den Faktor 2 größer als die gemessenen Werte. Als nachteilig wirkt sich dieser Kanal für die Beschreibung der CH-Konzentration für magere Methan-Flammen aus, die sich um den Faktor 2 verkleinert.

**HCCO + $O_2$**, die Produkte und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| HCCO | + $O_2$ | → | CO | + $CO_2$ + H | $6.0 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 3.6 | [BAU92] |

wurden verändert. Osborn konnte mit Hilfe der Step-Scan–FT-IR-Spektroskopie in Emission die Bildung von $CO_2$, CO und H als dominierenden Kanal nachweisen[165].

[165] Osborn, D. Vortrag, Int. Symp. Gas Kinetics, Essen (2002)

**$C_2H_2$ + O**, für die Reaktionen von Ethin mit O-Atomen wurde der Geschwindigkeitskoeffizient der 1992er CEC-Empfehlung durch die 1994er ersetzt.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_2$ | + O | ↔ | $^3CH_2$ | + CO | $2.0\cdot10^{06}$ | 2.1 | 6.54 | [BAU94] |
| $C_2H_2$ | + O | ↔ | HCCO | + H | $5.2\cdot10^{06}$ | 2.1 | 6.54 | [BAU94] |

Der HCCO-Kanalanteil erhöhte sich hierdurch von 50% auf 70%. Die Konzentration von $C_2H_4$ konnte für alle 3 Flammen durch die neuen Werte besser berechnet werden.

**$C_2H_2$ + OH** , der Geschwindigkeitskoeffizient für $C_2H_2$ + OH wurde um 50 % im Rahmen der Fehlergrenzen erhöht.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_2$ | + OH | ↔ | $C_2H$ | + $H_2O$ | $9.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 54.2 | [BAU92] |

Die Flammengeschwindigkeit für Ethin konnte so um 5 % schneller berechnet werden, da nach Hinzunahme des HCCO-Zerfalls sich die Werte um denselben Wert reduzierten.

**$C_2H_3$ + $O_2$**, für die Reaktion $C_2H_3$ + $O_2$ wurde auf die 92er Empfehlung von CEC mit HCO + $CH_2O$ als einzigem Reaktionskanal zurückgegriffen.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_3$ | + $O_2$ | ↔ | $CH_2O$ | + HCO | $5.4\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [BAU92] |

Es ist darauf hinzuweisen, dass die Frage nach den Produkten noch offen ist, es wird für höhere Temperaturen ein weiterer Kanal zu $CH_2CHO$ + H diskutiert[166].
Es konnten durch die Änderung bessere Werte für die $C_2H_4$ Konzentrationen, besonders der Ethinflamme, erzielt werden.

**$C_2H_3$ + H**, zur spezifischen Verbesserung der $C_2H_4$-Konzentartion der Ethinflamme wurde der Zerfall von $C_2H_4$ durch die Rückreaktion ersetzt:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_3$ | + H | ↔ | $C_2H_4$ | | $8.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fah90] |

Die Messerwerte der Experimente von Monks, Duran und Fahr zwischen 1 und 760 Torr deuten auf eine, wenn überhaupt, nur sehr kleine Druckabhängigkeit der Reaktion hin.

[166] Bozzelli, J.W., Dean, A.M. (1993)

Mit dem um 25 % reduzierten Wert von Fahr et al[167] konnten die besten Ergebnisse erzielt werden.

**$C_2H_4$ + O**, für die Reaktion von Ethen mit O-Atomen wurden die 92er mit den 94er CEC-Werten ersetzt mit verbesserten Ergebnissen für Flammengeschwindigkeiten:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_4$ | + O | ↔ | $CH_2CHO$ | + H | $4.7 \cdot 10^{06}$ | 1.88 | 0.8 | [BAU94] |
| $C_2H_4$ | + O | ↔ | $CH_3$ | + HCO | $8.1 \cdot 10^{06}$ | 1.88 | 0.8 | [BAU94] |
| $C_2H_4$ | + O | ↔ | $CH_2CO$ | + $H_2$ | $6.8 \cdot 10^{05}$ | 1.88 | 0.8 | [BAU94] |

**$CH_3$ + $CH_3$** , zur spezifischen Senkung der Flammengeschwindigkeiten von Ethanflammen wurde die Reaktion $C_2H_5$ + H ↔ $CH_3$ + $CH_3$ ersetzt durch die CEC Empfehlung für die Rückreaktion:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | + $CH_3$ | ↔ | $C_2H_5$ | + H | $3.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 56.5 | [BAU92] |

### 6.2.3 C3-Reaktionen

Die umfangreichen Änderungen der C3-Reaktionen waren erforderlich um die Konzentrationen der Spezies $C_3H_3$, $C_3H_4$, $C_3H_5$ für alle drei Flammen richtig zu berechnen. Das relativ kleine C3-System im Orginal-Warnatz-Mechanismus wurde um die Spezies Propin und eine Vielzahl an Reaktionen erweitert. Neben den Konzentrationen der C3-Spezies der Rußflammen konnten auch die Flammengeschwindigkeiten von Propen und Propan deutlich besser simuliert werden.

**Neue Reaktionen:**

**$C_2H_2$ + CH**, Gesamtreaktion so schnell wie bei Warnatz[168], Aktivierungsenergie wie bei CEC Empfehlung, Geschwindigkeitskoeffizient im unteren Bereich der Fehlergrenzen:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_2$ | + CH | ↔ | $C_3H_2$ | + H | $3.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | -0.5 | [BAU92] |
| $C_2H_2$ | + CH | ↔ | $C_3H_3$ | | $5.0 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | -0.5 | [BAU92] |

[167] Fahr et al. (1997)
[168] Warnatz, J. (1984)

**$C_2H_2$ + $^3CH_2$** Gesamtreaktion 80 % schneller als CEC Empfehlung im Rahmen der Fehlergrenzen, Neuordnung der Produktkanäle:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_2$ | + $^3CH_2$ | ↔ | $C_3H_3$ | + H | $1.6\cdot10^{13}$ | 0.00 | 27.6 | [BAU92] |
| $C_2H_2$ | + $^3CH_2$ | ↔ | $C_3H_4P$ | | $2.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 27.6 | [BAU92] |
| $C_2H_2$ | + $^3CH_2$ | ↔ | $C_3H_4$ | | $4.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 27.6 | [BAU92] |

**$C_2H_2$ + $^1$CH2,**

Referenz Miller und Melius[169], 33 % des angegebenen Wertes

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_2$ | + $^1CH_2$ | ↔ | $C_3H_3$ | + H | $6.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Mil92] |

**$C_3H_4$ ↔ $C_3H_4P$**, Referenz Wu[170]

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_4$ | ↔ | $C_3H_4P$ | | | $2.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 259.6 | [Wu87] |

Analog zu den Reaktionen von Allen ($C_3H_4$) wurden diejenigen von Propin ($C_3H_4P$) mit in den Mechanismus aufgenommen:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_4P$ | + H | ↔ | $C_3H_3$ | + $H_2$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 6.38 | [Wes88] |
| $C_3H_4P$ | + OH | ↔ | $C_3H_3$ | + $H_2O$ | $3.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Atk84] |
| $C_3H_4P$ | + $CH_3$ | ↔ | $C_3H_3$ | + $CH_4$ | $2.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 32.2 | [Wes88] |
| $C_3H_4P$ | + $C_2H$ | ↔ | $C_3H_3$ | + $C_2H_2$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [est] |
| $C_3H_4P$ | + $C_2H_3$ | ↔ | $C_3H_3$ | + $C_2H_4$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 32.2 | [Wes88] |
| $C_3H_4P$ | + O | ↔ | $C_2H$ | + $CH_2O$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Wes88] |
| $C_3H_4P$ | + O | ↔ | $C_2H_3$ | + HCO | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Wes88] |
| $C_3H_4P$ | + OH | ↔ | $C_2H_3$ | + $CH_2O$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Atk84] |
| $C_3H_4P$ | + OH | ↔ | $C_2H_4$ | + HCO | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Atk84] |

Die Reaktion von $C_3H_4P$ mit $C_2H$ wurde hierbei etwas langsamer als die des Allens geschätzt, anlog zu den Resultaten von Atkinson zu $C_3H_4$, $C_3H_4P$ + OH.

[169] Miller, J.A., Melius, C.F. (1992)
[170] Wu et al. (1987)

**Geänderte Reaktionen**

**$C_3H_3$ + H**, für die Reaktion $C_3H_3$ + H zu $C_3H_4$ und $C_3H_4P$ wurde der Lindemann-Ausdruck des Warnatz -Mechanismus durch die Troe-Ausdrücke aus dem Frenklach-Wang-Mechanismus ersetzt:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_3$ | + | H+ | M1↔ | $C_3H_4$ | + M1 | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| | | | | | | $1.4\cdot10^{31}$ | -5.00 | -25.1 | |
| | | | | | | 0.5 2000.0 0.5 10.0 | | | |
| $C_3H_3$ | + | H+ | M1↔ | $C_3H_4P$ | + M1 | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| | | | | | | $1.4\cdot10^{31}$ | -5.00 | -25.1 | |
| | | | | | | 0.5 2000.0 0.5 10.0 | | | |

**$C_3H_4$ + $CH_3$, $C_2H$**, die Produkte dieser Reaktionen wurden zu $C_3H_3$ geändert. Im Ausgangsmechanismus war die $C_3H_3$-Chemie sehr unvollständig und somit musste der Schritt über $C_3H_3$ übersprungen werden.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_4$ | + $CH_3$ | ↔ $C_3H_3$ | + $CH_4$ | $2.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 32.2 | [Wes88] |
| $C_3H_4$ | + $C_2H$ | ↔ $C_3H_3$ | + $C_2H_2$ | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Wes88] |

**$C_3H_5$ + H = $C_3H_4$,** Neue Referenz Tsang[171], Koeffizient im Rahmen der Fehlergrenzen um 67 % erhöht:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_5$ | + H | ↔ | $C_3H_4$ | + $H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Tsa91] |

**$C_3H_6$ + OH**, neue Referenz: Schmidt et al.[172], Koeffizient 40% niedriger gesetzt, Literaturwerte zwischen $2\cdot10^{12}$ $cm^3/mol\cdot s$ und $2\cdot10^{13}$ $cm^3/mol\cdot s$, schwache oder keine Temperaturabhängigkeit der Literaturwerte, Wert für den Abstraktionskanal zu $C_3H_5$ entspricht Baldwin et al.[173], neuester Wert[174] $8\cdot10^{12}$ $cm^3/mol\cdot s$ bei 1000 K.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_6$ | + OH | ↔ $C_3H_5$ | + $H_2O$ | $8.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Sch85] |
| $C_3H_6$ | + OH | ↔ $C_2H_5$ | + $CH_2O$ | $3.0\cdot10^{11}$ | 0.0 | 0.0 | [Sch85] |
| $C_3H_6$ | + OH | ↔ $CH_3CHO$ | + $CH_3$ | $2.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Sch85] |

[171] Tsang (1991)
[172] Schmidt et al. (1985)
[173] Baldwin et al. (1985)
[174] Yetter et al. (1992)

**$C_3H_6$ + $CH_3$**, neue Referenz Tsang[175]

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_6$ | + $CH_3$ | ↔ | $C_3H_5$ | + $CH_4$ | $2.2\cdot10^{00}$ | 3.5 | 23.7 | [Tsa91] |

**Zerfall $C_3H_6$**, Neue Referenz Hidaka[176]

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_6$ | ↔ | $C_2H_3$ | + $CH_3$ | | $8.0\cdot10^{14}$ | 0.0 | 368.3 | [Hid92] |
| $C_3H_6$ | ↔ | $C_3H_4$ | + $H_2$ | | $4.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 334.7 | [Hid92] |
| $C_3H_6$ | ↔ | $C_2H_2$ | + $CH_4$ | | $3.5\cdot10^{12}$ | 0.0 | 292.9 | [Hid92] |
| $C_3H_6$ | ↔ | $C_3H_5$ | + H | | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 334.7 | [Hid92] |

**$C_2H_5$ + $CH_3$**, Neue Referenz CEC-Empfehlung 1992

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_5$ | + $CH_3$ | ↔ | $C_3H_8$ | | $3.3\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [BAU94] |

**$C_3H_8$ + $HO_2$**, Wert für den Kanal zu i-$C_3H_7$ um 40 % verlangsamt, den zu n-$C_3H_7$ um 50% erhöht, Referenz Westbrook[177]

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_8$ | + $HO_2$ | → | i-$C_3H_7$ | + $H_2O_2$ | $2.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 71.2 | [Wes88] |
| $C_3H_8$ | + $HO_2$ | → | n-$C_3H_7$ | + $H_2O_2$ | $1.7\cdot10^{13}$ | 0.0 | 5.0 | [Wes88] |

**$C_3H_8$ + $O_2$**, Neue Referenz Tsang[158]

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_8$ | + $O_2$ | → | i-$C_3H_7$ | + $HO_2$ | $4.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 199.5 | [Tsa88] |
| $C_3H_8$ | + $O_2$ | → | n-$C_3H_7$ | + $HO_2$ | $4.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 212.9 | [Tsa88] |

### 6.2.4 C4-Reaktionen

Die C4 –Chemie wurdean vier Reaktionen modifiziert, um den $C_4H_6$-Aufbau zu verstärken

**$C_2H_3$ + $C_2H_3$**: Neue Referenz[178]

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_3$ | + $C_2H_3$ | ↔ | $C_4H_6$ | | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fah90] |

**$C_2H_3$ + $C_2H_4$**: Referenz [179]

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_3$ | + $C_2H_3$ | ↔ | $C_4H_6$ | | $5.0\cdot10^{11}$ | 0.0 | 30.5 | [Cha89] |

[175] Tsang, W. (1991)
[176] Hidaka et al. 1992
[177] Westbrook et al. (1988)
[178] Fahr et al. (1990)

**$C_3H_5$ + $^3CH_2$**, Neu in den Mechanismus aufgenommen, Referenz Tsang[180]

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_5$ | + $^3CH_2$ | ↔ | $C_4H_6$ | + H | $4.0 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Tsa91] |

**$C_3H_3$ + $CH_3$**: geschätzt, etwas langsamer als $C_2H_3$ + $C_2H_3$ von Fahr et al.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_3$ | + $CH_3$ | ↔ | $C_4H_6$ | | $3.0 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fah90] |

### 6.2.5 Zusätzliche C2-C3-Reaktionen

Die Änderungen an der ergänzenden C2-C3-Chemie aus dem Frenklach – Wang – Mechanismus dienten vorwiegend der korrekten Simulation der $C_3H_3$-Konzentrationen für alle Flammen.

**HCCO + OH**, der dreifache Miller / Melius-Wert genommen[181], um die $CO_2$ Konzentration der rußenden Flamen zu senken.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| HCCO | + OH | ↔ | $C_2O$ | + $H_2O$ | $9.0 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Mil92] |

**HCCO + $CH_3$**, deutlich langsamer als Frenklach geschätzt zur Senkung der $CO_2$-Konzentration aller drei Flammen.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | + HCCO | ↔ | $C_2H_4$ | + CO | $7.0 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre96] |

Die folgenden Reaktionen wurden zur korrekten Beschreibung der $C_3H_3$-Konzentrationen geändert.

**$C_3H_3$ + OH**, halber Wert von Tsang[180], im Rahmen der Fehlergrenzen zur Simulation der $C_3H_3$-Konzentration

**$C_3H_3$ + HCO**, die geschätzten Werte von Frenklach-Wang wurden um 20 % erhöht.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_3$ | + OH | ↔ | $C_2H_3$ | + HCO | $3.0 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Tsa91] |
| $C_3H_3$ | + HCO | ↔ | $C_3H_4$ | + CO | $3.0 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_3H_3$ | + HCO | ↔ | $C_3H_4P$ | + CO | $3.0 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |

[179] Chakir et al. (1989)
[180] Tsang, W. (1991)
[181] Miller, J.A.; Melius, C.F. (1992)

**Zusätzliche Reaktionen zur Simulation der $C_3H_3$ Konzentration**

Die folgenden Reaktionen mit den hinzugenommen Spezies $C_6H_9$ (2-Isomere) und $C_6H_{10}$ dienten der besseren Beschreibung der $C_3H_3$-Konzentration in der Propenflamme. Auf die Bedeutung dieser $C_6H_{x>7}$ Spezies für die Bildung von Benzol in einer fetten Propenflamme weisen Atakan et al.[182] hin, die in dieser Arbeit vorgeschlagenen Reaktionen wurden in den Mechanismus mit aufgenommen. Einige der Konstanten wurde aus denen analoger Reaktionen ähnlicher Spezies geschätzt.

**$C_3H_5$ + $C_3H_5$**, Referenz [Bur97]

**$C_6H_{10}$ ↔ $C_6H_9$ + H**, Referenz [Dea85]

**$C_6H_8$ + H**, analog zur Reaktion H + Cyclohexen, [Hoy75]

**$C_6H_9$+H** , analog zu $C_6H_7$ + H, [Fre97]

**$C_3H_4P$ + $C_3H_5$**, analog zu $C_3H_4$ + $C_3H_3$, [Hid89]

**$C_3H_5$+$C_3H_5$** , analog zu $C_2H_3$ + $C_2H_3$, [Kny96]

**$C_3H_5$ + $C_3H_3$**, Referenz [Mar97]

**$C_3H_6$ + $C_3H_3$**, anlalog zu $C_3H_4$ + $C_3H_3$, Referenz [Hid89]

**$C_4H_6$ + $C_2H_3$**, analog zu $C_4H_6$ + $C_3H_3$, Referenz [Wes89]

**$C_3H_4P$ + $C_3H_3$** , analog zu $C_3H_4$ + $C_3H_3$, Referenz [Wu89]

**n-$C_4H_5$ + $C_2H_4$**, analog zu $C_4H_6$ + $C_3H_3$, Referenz [Wes89]

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_5$ | + | $C_3H_5$ | ↔ | $C_6H_{10}$ | | | | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bur97] |
| $C_6H_{10}$ | | | ↔ | 2-$C_6H_9$ | + | H | | $2.0\cdot10^{15}$ | 0.0 | 344.8 | [Dea85] |
| $C_6H_8$ | + | H | ↔ | 1-$C_6H_9$ | | | | $3.2\cdot10^{13}$ | 0.00 | 6.3 | [Hoy75] |
| 1-$C_6H_9$ | + | H | ↔ | 2-$C_6H_9$ | + | H | | $4.0\cdot10^{41}$ | -8.09 | 80.3 | [Fre97] |
| $C_3H_4P$ | + | $C_3H_5$ | ↔ | $C_6H_8$ | + | H | | $1.4\cdot10^{12}$ | 0.0 | 41.8 | [Hid89] |
| $C_3H_5$ | + | $C_3H_5$ | → | $C_6H_8$ | + | H | + H | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Kny96] |
| $C_3H_5$ | + | $C_3H_3$ | ↔ | $C_6H_8$ | | | | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Mar97] |
| $C_3H_6$ | + | $C_3H_3$ | ↔ | $C_6H_8$ | + | H | | $2.8\cdot10^{12}$ | 0.0 | 41.8 | [Hid89] |
| $C_4H_6$ | + | $C_2H_3$ | ↔ | 2-$C_6H_9$ | | | | $1.5\cdot10^{12}$ | -0.17 | 13.4 | [Wes89] |
| $C_3H_4P$ | + | $C_3H_3$ | ↔ | 1-$C_6H_6$ | + | H | | $2.2\cdot10^{11}$ | 0.0 | 8.4 | [Wu87] |
| n-$C_4H_5$ | + | $C_2H_4$ | ↔ | 2-$C_6H_9$ | | | | $1.5\cdot10^{12}$ | -0.17 | 13.4 | [Wes89] |

[182] Atakan et al. (1997)

**$C_3H_3 + {}^3CH_2$**, 2,3 – facher Wert der Schätzung von Frenklach[183], Aufbau von $C_4H_4$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_3$ | + | $^3CH_2$ | ↔ | $C_4H_4$ | + H | $7.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |

**$C_3H_3 + C_3H_3$** Kombination des Propargylradikals, etwas schneller geschätzt als bei Frenklach

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_3H_3$ | + | $C_3H_3$ | → | $C_6H_6$ | | $5.5\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |

### 6.2.6 Zusätzliche C4-Reaktionen

Die Änderungen an den zusätlichen C4-Reaktionen dienten der korrekten Beschreibung der Konzentrationen der Spezies $C_4H_{x,x=2,...,6}$. Sie waren erforderlich, da der Frenklach – Wang –Mechanismus für die C2-Brennstoffe Ethin und Ethen, nicht aber für Propen optimiert wurde.

**$C_4H_2$ + H ↔ i-$C_4H_3$, i-$C_4H_3$**, die berechnete Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen hängen direkt von den thermodynamischen Daten der Spezies ab. Wegen der großen Unsicherheiten dieser Daten für $C_4H_2$, $C_4H_3$ wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten auf Basis der RRKM-Rechnungen von Frenklach und Wang an die Konzentrationsprofile angepasst. Dazu wurde der Geschwindigkeitskoeffizient für die Rückreaktion deutlich reduziert.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_4H_2$ | + | H | → | i-$C_4H_3$ | | $6.3\cdot10^{46}$-10.15 | 56.4 | [Fre97] |
| i-$C_4H_3$ | | | → | $C_4H_2$ | + H | $2.0\cdot10^{43}$-10.15 | 501.6 | [Fre97] |
| $C_4H_2$ | + | H | → | i-$C_4H_3$ | | $6.3\cdot10^{46}$-10.15 | 56.4 | [Fre97] |
| i-$C_4H_3$ | | | → | $C_4H_2$ | + H | $2.0\cdot10^{43}$-10.15 | 501.6 | [Fre97] |

**$C_4H_2$ + OH**, Neue Referenz Perry[184]

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_4H_2$ | + | OH | ↔ | $H_2C_4O$ | + H | $3.3\cdot10^{12}$ | 0.00 | -1.7 | [Per84] |
| $C_4H_2$ | + | OH | ↔ | $C_4H$ | + $H_2O$ | $3.3\cdot10^{12}$ | 0.00 | -1.7 | [Per84] |

[183] Frenkalch, M.; Wang, H. (1997)
[184] Perry, R.A. (1984)

**$C_2H_2$ + $C_2H_2$**, für die Hin-Reaktionen neue Referenzen Tanzawa et al.[185] und Duran et al.[186]

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_2$ | + $C_2H_2$ | → | n-$C_4H_3$ | + H | $1.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 191.4 | [Tan78] |
| $C_2H_2$ | + $C_2H_2$ | → | i-$C_4H_3$ | + H | $6.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 174.0 | [Dur88] |

**$C_4H_4$ + H**, neue Referenz Ancia et al.[187], der zweifache Wert wurde verwendet

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_4H_4$ | + H↔ | n-$C_4H_3$ | + $H_2$ | | $5.0 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Anc96] |
| $C_4H_4$ | + H↔ | i-$C_4H_3$ | + H2 | | $6.0 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Anc96] |

**$C_4H_4$ + O**, Neue Referenz Homann et al.[188]

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_4H_4$ | + O | ↔ $C_3H_4P$ | + CO | | $3.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 6.48 | [Hom83] |

**$C_4H_5$ + H**, analog zu $C_3H_5$ + H = Produkte, Tsang[189], jedoch wird nur der Abstraktionskanal mit 40-50% Kanalanteil berücksichtigt

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n-C4H5 + | H | ↔ C4H4 | + H2 | | $8.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Tsa91] |
| i-C4H5 + | H | ↔ C4H4 | + H2 | | $1.0 \cdot 10^{14}$ | 0.00 | 0.0 | [Tsa91] |

**n-$C_4H_5$ + $O_2$**, neue Referenz Slagle et al.[190]

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n-$C_4H_5$ | + $O_2$ | → $C_2H_4$ | + CO + | HCO | $4.2 \cdot 10^{10}$ | 0.00 | 10.5 | [Sla92] |

**$C_4H_6$ + H**, die Werte von Frenklach und Wang wurden um 50 % erhöht

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_4H_6$ | + H | ↔ n-$C_4H_5$ | + $H_2$ | | $2.0 \cdot 10^{06}$ | 2.53 | 51.2 | [Fre97] |
| $C_4H_6$ | + H | ↔ i-$C_4H_5$ | + $H_2$ | | $1.0 \cdot 10^{06}$ | 2.53 | 38.6 | [Fre97] |

[185] Tanzawa et al. (1978)
[186] Duran et al. (1988)
[187] Ancia et a. (1996)
[188] Homann et al. (1983)
[189] Tsang, W. (1991)
[190] Slagle et al. (1992)

### 6.2.7 Zusätzliche C5-C6-Reaktionen

Die C5-6-Reaktionen von Frenklach und Wang wurden nicht verändert. Zur Berechnung der $C_3H_3$ Benzol-Konzentrationen der Propen-Flamme war es erforderlich zwei $C_6H_9$ Isomere und $C_6H_{10}$ hinzu zu nehmen. Die Reaktionen wurden analog zu $C_6H_8$ und $C_6H_7$ formuliert, jedoch mit verdoppelten Geschwindigkeitskoeffzienten:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-$C_6H_9$ | + | H | ↔ | $C_6H_8$ | + | $H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| 1-$C_6H_9$ | + | OH | ↔ | $C_6H_8$ | + | $H_2O$ | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| 2-$C_6H_9$ | + | H | ↔ | $C_6H_8$ | + | $H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| 2-$C_6H_9$ | + | OH | ↔ | $C_6H_8$ | + | $H_2O$ | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| | | | | | | | | | | |
| $C_6H_{10}$ | + | H | ↔ | 1-$C_6H_9$ | + | $H_2$ | $2.6\cdot10^{06}$ | 2.53 | 51.2 | [Fre97] |
| $C_6H_{10}$ | + | OH | ↔ | 1-$C_6H_9$ | + | $H_2O$ | $1.2\cdot10^{07}$ | 2.00 | 14.2 | [Fre97] |
| $C_6H_{10}$ | + | H | ↔ | 2-$C_6H_9$ | + | $H_2$ | $2.6\cdot10^{06}$ | 2.53 | 51.2 | [Fre97] |
| $C_6H_{10}$ | + | OH | ↔ | 2-$C_6H_9$ | + | $H_2O$ | $1.2\cdot10^{07}$ | 2.00 | 14.2 | [Fre97] |

### 6.3.8 Die Reaktionen von Phenylanthrazen und die Oxidation von Benzol

Diese Reaktionen wurden unverändert von Frenklach und Wang übernommen.

## 6.3 Der Speziesfluss in der Methanflamme

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse einer Reaktionsflussanalyse beschrieben, die für eine stöchiometrische Methanflamme durchgeführt wurde. Die in Kapitel 5.1 beschriebenen Messungen zur Kanalverteilung der Reaktion $CH_3$ + O bestätigen den von Leone et al.[192] entdeckten CO-Kanal dieser Reaktion. Da fast 100 % des Methans im ersten Schritt seiner Oxidation zu Methyl reagieren und 50 % des Methyls mit O-Atomen reagieren, sind diese Messwerte von sehr großer Bedeutung für die Beschreibung des Reaktionsflusses vor allem in der Methanflamme.

Im ersten Schritt wird über H-Abstraktion am Methan durch H-und O-Atome, sowie OH-Radikale das Methylradikal gebildet. Im Gegensatz zu den bekannten Darstellungen des Speziesfluss von Methanflammen[193], führt nun durch Hinzunahme des CO-Kanals ein direkter Weg von Methan über $CH_3$ zu $CO/CO_2$, der einen Anteil von knapp 25 % des Ausgangsbrennstoffs besitzt. Weitere 25 % des Methyls reagieren zu $CH_2O$ und über HCO schließlich ebenfalls zu CO. Ebenfalls 25% fallen auf den Kanal, der über die Addition von OH zu $CH_3OH$ führt. Nur ein kleiner Anteil von 7 % des $CH_3$ reagiert über die Kombination zu $C_2H_6$ und führt zum Zweig der C2-Chemie.

Erwähnt werden sollte die Wirkung des neu eingeführten Zerfalls von HCCO. Über die Kombination der Zerfallsprodukte CO und CH wird HCCO gebildet, welches zum Teil über $^3CH_2$ wieder zu CH reagiert. Diese Beeinflussung der CO-Chemie bewirkte eine Verringerung des sonst zu hohen $CO_2$ Anteils der stabilen Endprodukte bei brennstoffreichen C2- und C3-Flammen.

[192] Leone et al. (1990)
[193] Vgl. z.B. Griffiths, J.F.; Barnard, J.A, S. 99 (1995)

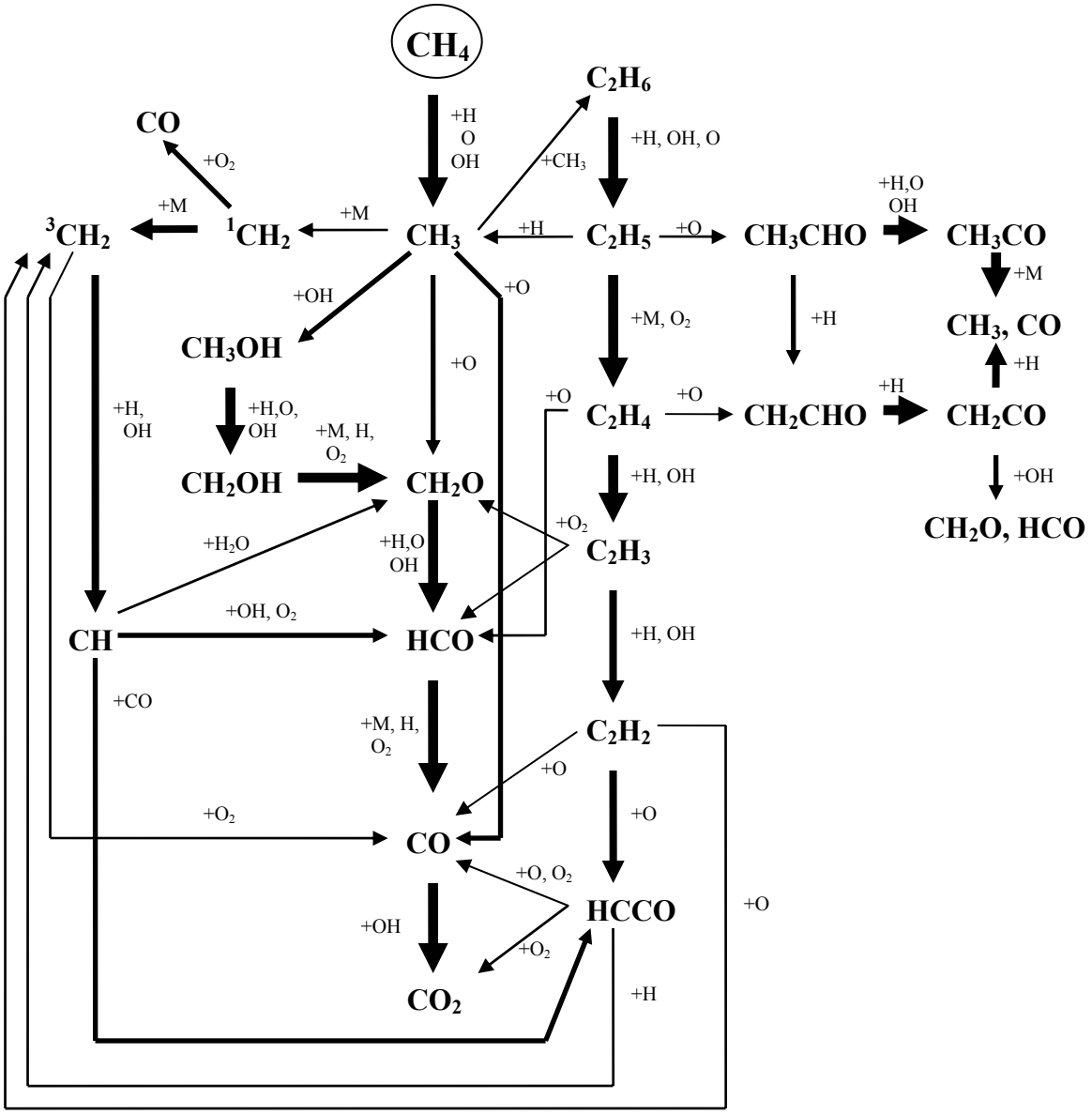



**Abbildung 89**, Integrale Reaktionsflussanalyse für eine laminare stöchiometrische $CH_4$/Luft-Flamme. $T_u$ = 298 K, p = 1 bar. Es werden nur Reaktionspfade mit Anteilen größer 5 % aufgeführt. Die 4 Pfeildicken entsprechen den Anteilen der jeweiligen Pfade am Abbau der Spezies; sehr dick: 75-100 %, dick: 50-75 %; mittel: 25-50 %, schmal: 5-25%.

## 6.4 Ergebnisse der Simulationsrechnungen

### 6.4.1 Die Oxidation von Methan

Den Reaktionen der C1/C2-Chemie kommt bei der Oxidation von allen Kohlenwasserstoffen eine zentrale Bedeutung zu (Siehe Kap. 4). Die Kinetik dieser Reaktionen bestimmt insbesondere die Oxidation des kleinsten Homologen der Kohlenwasserstoffe, des Methans. Somit ermöglicht die Simulation der Methanverbrennung eine eingehende Validierung des zugrunde liegenden Mechanismus.
Im Folgenden werden die Simulationsergebnisse für Flammengeschwindigkeiten und Spezieskonzentrationen vorgestellt.

**Flammengeschwindigkeit**

Die älteren Messungen der Flammengeschwindigkeiten von Methan-Luft-Mischungen aus den 1950´er und 1960´er Jahren zeigen für stöchiometrische Flammen Geschwindigkeiten von 43-45 cm/s. Gegen diese Experimente wurde der zugrunde liegende Warnatz-Mechanismus validiert. Neuere Messungen aus den 1990´er Jahren ergeben über weite Mischungsverhältnisse deutlich niedrigere Werte. So liegt der Wert aus dem Arbeitskreis von Egolfopoulos[194] für $\varphi = 1$ bei 36,3 cm/s.
Die mit dem modifizierten Warnatz-Mechanismus berechneten Flammengeschwindigkeiten stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut mit den neuesten experimentellen Daten überein. Die maximale Flammengeschwindigkeit wird in der Simulation mit 38,8 cm bei $\varphi = 1{,}06$ erreicht.
Abbildung 90 zeigt die Simulationsergebnisse im Vergleich zu den Messwerten und der Rechnung mit dem alten Warnatz-Reaktionsschema. Das Resultat für den GRI-Mechanismus wird nicht gezeigt, da für die Berechnung der Methanflammengeschwindigkeit nicht das Original, sondern eine angepasste Version verwendet wird (Vergleiche dazu die Internetpräsentation des Mechanismus[195]). Es wurden Sensitivitätsanalysen für magere, stöchiometrische und fette Flammen durchgeführt und in Abb. 91 wiedergegeben.

[194] Vagelopulos, C.N.; Egolfoloulos, F.N. (1998)
[195] [http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/version30 /figs30/CH4Su.gif]

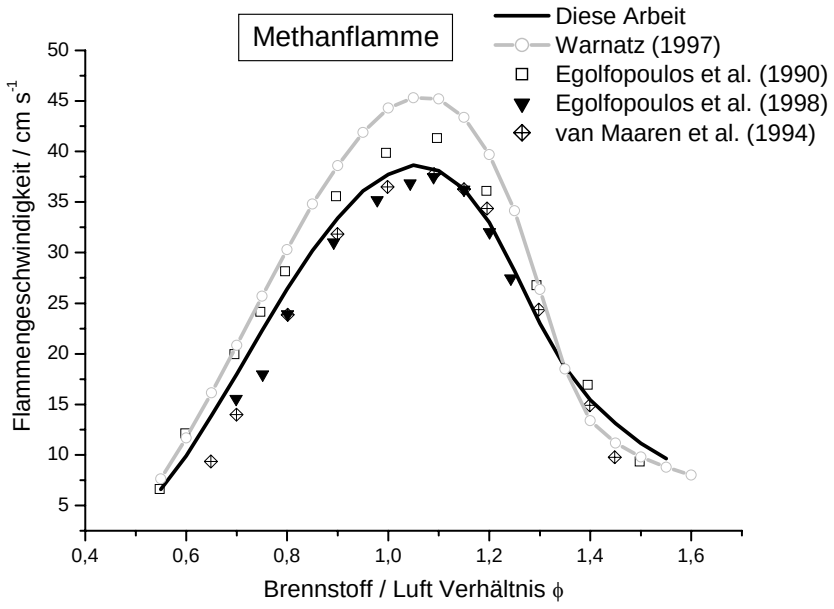



**Abbildung 90** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Flammengeschwindigkeiten von Methan-Luft-Flammen. $T_u$ = 298 K, p = 1 bar, Linie: Simulation., diese Arbeit, Linie mit Symbol: Simulation [Kar97], Punkte: Messungen □, [Ego90], ▼, [Vag98], ◊, [Maa94].

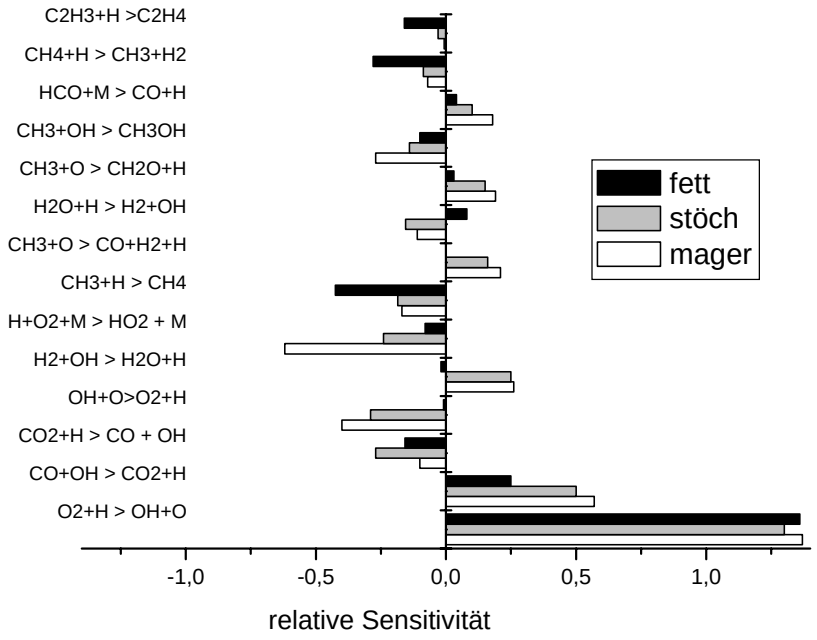



**Abbildung 91**, Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammengeschwindigkeit einer fetten (schwarz), stöchiometrischen (grau) und mageren (weiß) $CH_4$ / Luft –Mischung. $T_u$ = 298 K, p = 1 bar. Es sind nur diejenigen Reaktionen mit einem relativen Sensitivitätskoeffizienten größer als 10 % des Maximalwertes dargestellt.

Hierin dominieren vor allem die Reaktionen des $H_2/CO/O_2$-Sytems

$$H + O_2 \rightarrow O + OH \quad (6.1)$$

$$CO + OH \rightarrow H + CO_2 \quad (6.2)$$

Neben diesem Reaktionssystem kommt den Reaktionen des Methyl-Radikals große Bedeutung zu. Die von Karbach[196] hinzugenommene Reaktion

$$CH_3 + OH \rightarrow {}^1CH_2 + H_2O \quad (6.3)$$

wurde wieder entfernt. Die zugrundeliegenden Experimente wurden bei Niederdruck und 298 K durchgeführt und die Bedeutung dieser Reaktion für den Hochtemperatur- und mittleren Druckbereich ist nicht bestätigt. Die Flammengeschwindigkeiten reduzierten sich in der Folge über den gesamten Mischungsbereich.

Eine geringe Erhöhung ergab sich aus der Hinzunahme des CO-Kanals für die Reaktionen von Methyl mit O-Atomen:

$$CH_3 + O \rightarrow CO + H_2 + H \quad (6.4)$$

$$CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H \quad (6.5)$$

Es finden sich keine weiteren geänderten Reaktionen unter den sensitivsten für die Flammengeschwindigkeiten und es wurden auch keine weiteren kinetischen Daten spezifisch zur Verbesserung der Resultate verändert. Die Summe aller weiteren Änderungen bewirkte nochmals eine deutliche Abnahme der Flammengeschwindigkeit im Vergleich zum Ausgangsmechanismus und führte zu der erreichten sehr guten Übereinstimmung mit den aktuellen experimentellen Daten. Dies ist als Hinweis darauf zu werten, der chemischen Wirklichkeit ein Stück näher gekommen zu sein.
Die Ergebnisse der ebenfalls durchgeführten Reaktionsflussanalyse werden im Kapitel 6.3 wiedergegeben.

[196] Karbach, V. (1997)

**Spezieskonzentrationen**

Neben den globalkinetischen Größen wie Flammengeschwindigkeit und Zündverzugszeit sind vor allem die Entwicklung der Spezieskonzentrationen in der Ortsdomäne harte Testfälle für die Güte eines Mechanismus. Zur Validierung des Mechanismus wurden Konzentrationsmessungen verschiedener Flammen herangezogen. Die Messungen von Weyrauch[197] und Peeters und Vinckier[198] waren bereits Testfälle für den alten Warnatz-Mechanismus.

**Überprüfung der stabilen Spezies, sowie $H_2$ und OH-Konzentrationen**

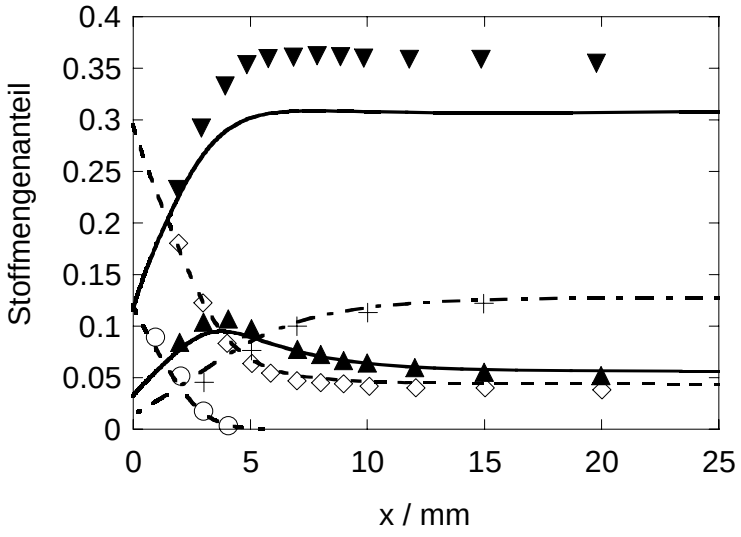



**Abbildung 92**, Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationsprofilen in einer stöchiometrischen Flamme aus 20 % Methan, 40 % Sauerstoff und 40 % Stickstoff. $T_u$ = 300 K, p = 26,8 mbar, $v_u$ = 83,6 cm/s. Linien: Simulation, Punkte: Messungen von Weyrauch [Wey86]: $CH_4$: ○, -- $O_2$: ◇,-- CO: ▲,— $CO_2$: +,··· $H_2O$: ▼, — .

[197] Weyrauch, V. (1986)
[198] Peeters, J.: Vinckier, C. (1974)

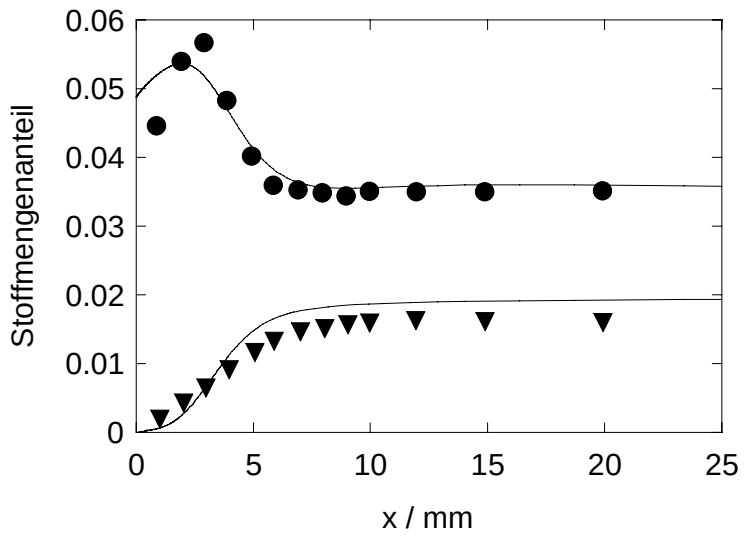



**Abbildung 93**,Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationsprofilen in einer stöchiometrischen Flamme aus 20 % Methan, 40 % Sauerstoff und 40 % Stickstoff. $T_u$ = 300 K, p = 26,8 mbar, $v_u$ = 83,6 cm/s. Linien: Simulation, Punkte: Messungen von Weyrauch [Wey86], $H_2$: ●, OH: ▼.

Für eine stöchiometrische Methan-Luftflamme wurden Konzentrationprofile der stabilen Spezies ($CH_4$. CO, $CO_2$, $H_2O$) und intermediär auftretender Spezies von Weyrauch untersucht. Die Abbildungen 92 und 93 geben den Vergleich von berechneten und experimentell bestimmten Spezieskonzentrationen wieder. Da im Experiment die Probennahme mit einer Mikrosonde durchgeführt wurde, sollte die Flamme nur gering gestört werden. Dies bestätigt sich, wenn man die Lage der Konzentrationsprofile vergleicht, welche bei Rechnung und Experiment exakt übereinstimmen. Mit Ausnahme des $H_2O$-Profils werden die stabilen Spezies sehr gut simuliert. Experimentell stellt die quantitative Detektion des Wassers Problem dar und könnte die Ursache für die Abweichungen darstellen. Auch die intermediären Spezies $H_2$ und OH werden gut simuliert, wobei bei der $H_2$-Konzentration eine Verbesserung im Bereich der maximalen Konzentration erzielt wurde. Die einzige geänderte sensitive Reaktion ist der in dieser Arbeit quantifizierte CO, $H_2$ Kanal für $CH_3$ + O, der zusätzlich $H_2$ im nicht Gleichgewichtsbereich der Flamme erzeugt.

**Überprüfung der CH-, $CH_2$- und $CH_3$-Konzentrationen**

Wie bereits in Kapitel 4 ausgeführt, ist die korrekte Simulation der Alkylradikalkonzentrationen und vor allem der CH-Konzentration von besonderem Interesse. Die berechneten Konzentrationen dieser Radikale wurden mit den Experimenten von Peeters und Vinckier[199] verglichen. Die Spezieskonzentrationen wurden von den Experimentatoren mit einem Molekularstrahl-Massenspektrometer bestimmt; die experimentellen Fehlergrenzen sind für CH und $CH_2$ mit einem Faktor 2 für die $CH_3$ Radikale mit 30 % angegeben. Die berechneten Speziesprofile liegen alle innerhalb der Fehlergrenzen, wobei für ihre Darstellung in Abbildung 94 die x-Achse zur besseren Vergleichbarkeit um 2 mm vom Brenner weg verschoben wurde. Diese Diskrepanz in der Lage der Profile ist auf den Einfluss der Probenentnahmesonde zurückzuführen. (vergleiche hierzu die Arbeit von Yi und Knuth[200]).

Die Werte stimmen für $CH_3$ und $CH_2$ exakt mit den Messwerten überein und bewegen sich für CH an der unteren Grenze des geschätzten Fehlerintervalls.

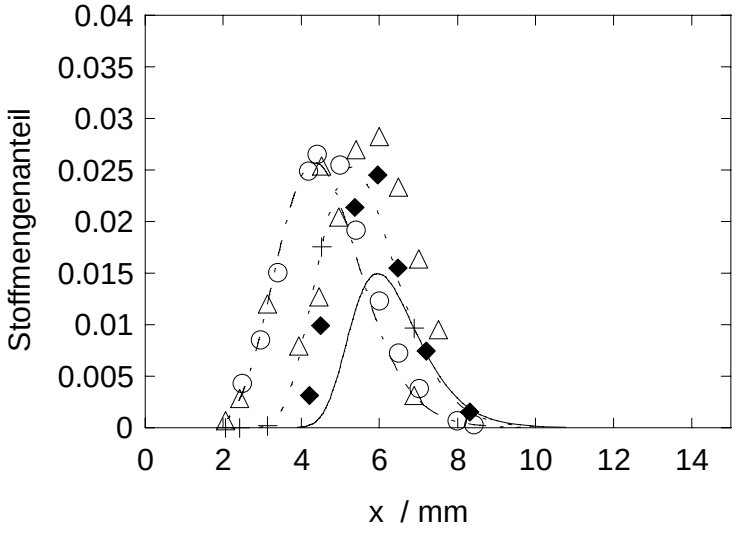



**Abbildung 94**, Vergeich zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationsprofilen in einer stöchiometrischen Flamme von Peeters und Vinckier [Pee74] aus 15,8 % Methan, 31,1 % Sauerstoff und 51,1 % Argon. $T_u$ = 300 K, p = 22 mbar, $v_u$ = 141,0 cm/s Linien: Simulation, Punkte Messungen. CH x 2000: ◆, ━ ; ($^1CH_2$ + $^3CH_2$): △, ┅ $CH_3$: ○, ┅ .

[199] Peeters, J.: Vinckier, C. (1974)
[200] Yi, A.C.; Knuth, E.L. (1986)

**Selbstzündung**

In nulldimensionalen Rechnungen wurde der Einfluss von Temperatur und Druck auf die Zündverzugszeit von Methan-Sauerstoff-Argon-Mischungen als Vorhersage simuliert und mit den zugrunde liegenden Experimenten verglichen.

Der in dieser Arbeit vorgestellte Mechanismus wurde dabei nicht bezüglich der Zündverzugszeiten angepasst. Es werden die Ergebnisse der Simulationsrechnungen im Vergleich mit dem Warnatz-Mechanismus und dem GRI 3.0 Mechanismus dargestellt. Auf eine Diskussion der sensitivsten Reaktionen wird verzichtet und auf die Arbeit von Karbach[201] verwiesen, da sich die Daten für die meisten Experimente nur unwesentlich von denen des Ausgangsmechanismus unterscheiden.

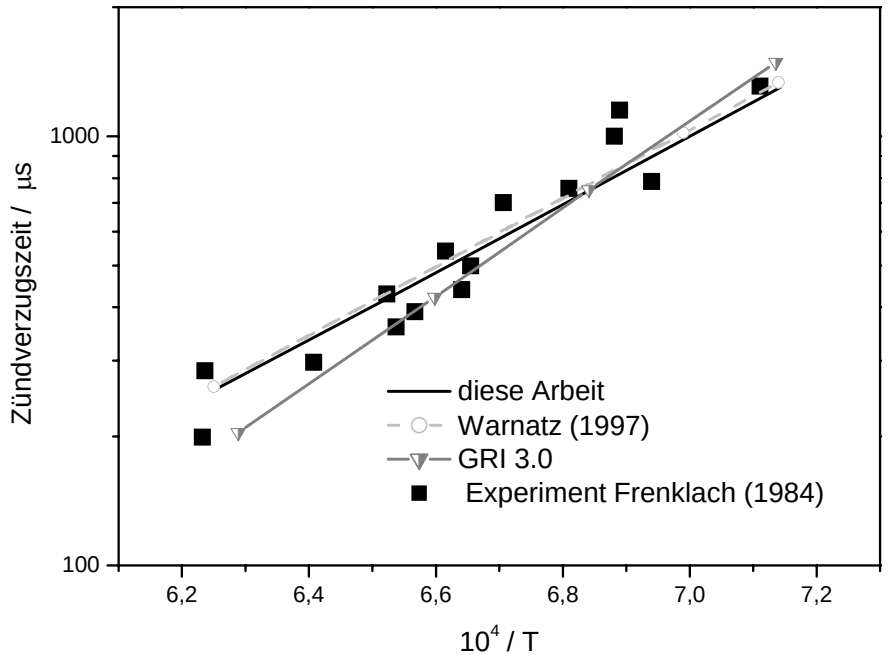



**Abbildung 95**, Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten einer Mischung aus 9,5 % Methan und 19.0 % Sauerstoff in Argon bei einer Teilchendichte von 20 mol/m$^3$. Line: Simulation diese Arbeit, Linie mit Symbol: Simulation: ○ Warnatz [Kar97], ▼ GRI. Punkte: Experimente von Frenklach und Bornside 1984 [Fre84].

[201] Karbach, V. (1997)

Das gilt für die in Abbildung 95 dargestellten Zündverzugszeiten einer stöchiometrischen Methan-Sauerstoff-Mischung. Sowohl der Mechanismus aus dieser Arbeit und der Warnatz-Mechanismus von 1997 als auch der GRI 3.0 Mechanismus liefern Werte, die innerhalb der Fehlergrenzen der Experimente von Frenklach und Bornside[202] liegen.

Ein Vergleich der berechneten Zündverzugszeiten für die Brennstoffe Methan und Methan/Ethan-Mischungen mit Experimenten von Crossley[203] zeigt sowohl für reines Methan als auch die Mischungen sehr gute Übereinstimmung mit nahezu identischen Werten für den aktuellen Mechanismus und den Warnatz-Mechanismus von 1997. Im Vergleich mit dem für Erdgas und somit auch Methan-Ethan-Mischungen optimierten GRI 3.0 Mechanismus werden mit dem vorliegenden Mechanismus im Bereich hoher Temperaturen bessere, für niedrige etwas schlechtere Ergebnisse erzielt. Der Gradient der Zündverzugszeitkurve stimmt für den vorliegenden Mechanismus deutlich besser mit den Experimenten überein als im Fall des GRI-Mechansismus.

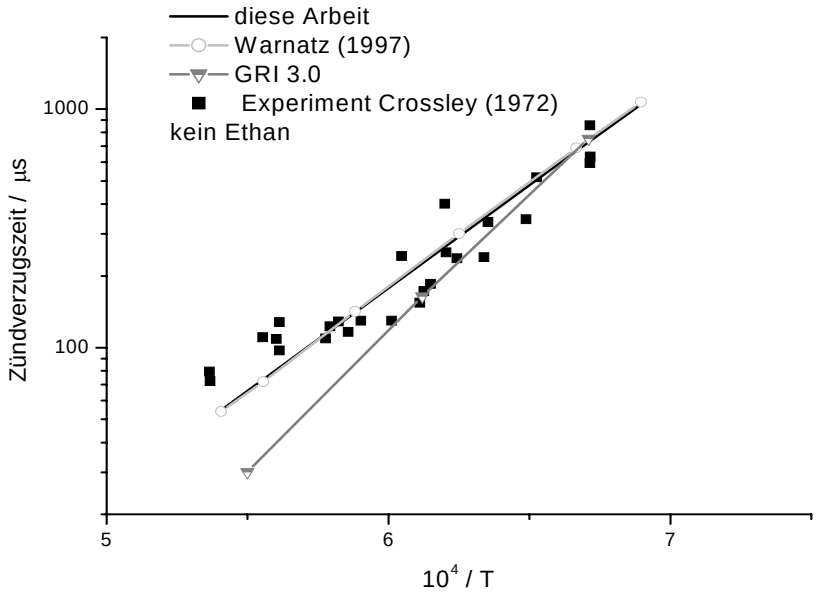



**Abbildung 96,** Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten einer Mischung aus 3,5 % Methan und 7..0 % Sauerstoff in Argon bei einer Teilchendichte von 63 mol/m$^3$. Line: Simulation diese Arbeit, Linie mit Symbol: Simulation: ○ Warnatz [Kar97], ▼ GRI. Punkte: Experimente von Crosley et al. 1972 [Cros72].

[202] Frenklach, M.; Bornside, D.E. (1984)
[203] Crossley et al. (1972)

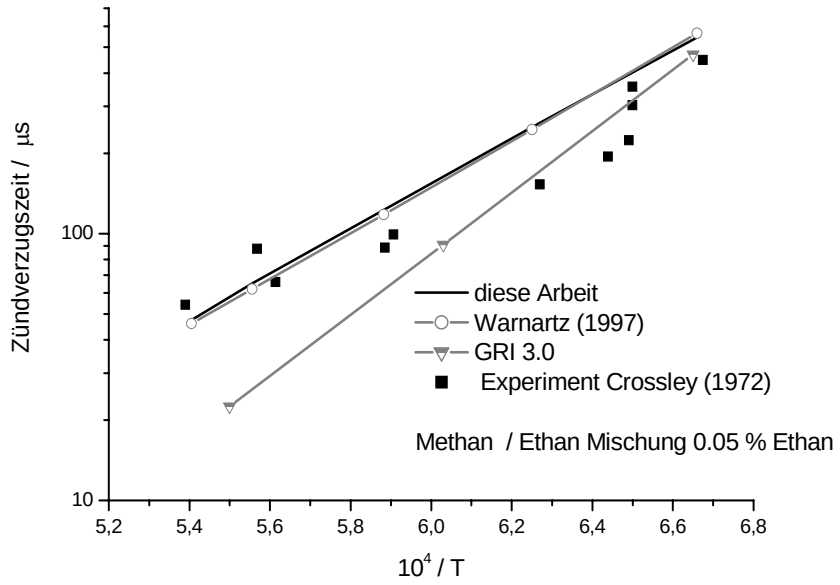



**Abbildung 97,** Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten einer Mischung aus 3,5 % Methan, 0,05 % Ethan und 7.0 % Sauerstoff in Argon bei einer Teilchendichte von 63 mol/m$^3$. Line: Simulation diese Arbeit, Linie mit Symbol: Simulation: ○ Warnatz [Kar97], ▼ GRI. Punkte: Experimente von Crossley et al. 1972 [Cros72].

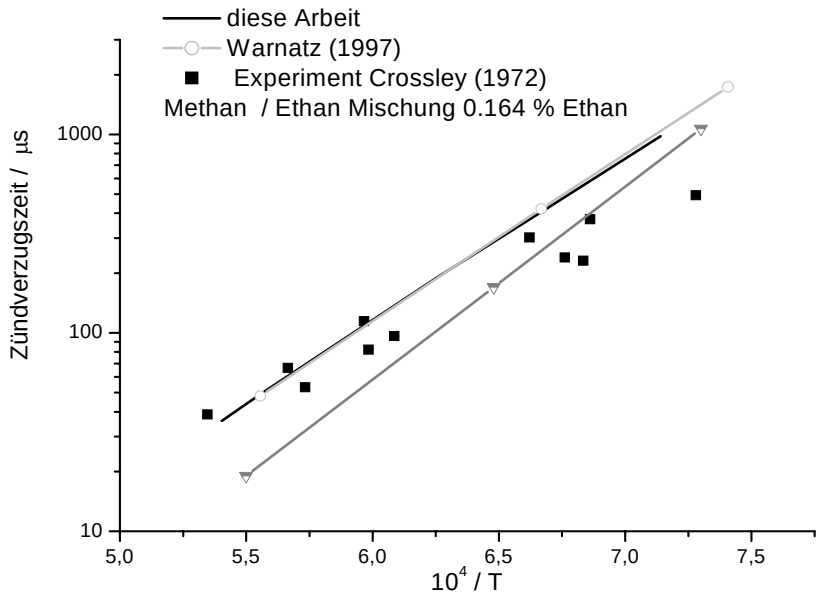



**Abbildung 98**, Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten einer Mischung aus 3,5 % Methan, 0,164 % Ethan und 7.0 % Sauerstoff in Argon bei einer Teilchendichte von 63 mol/m$^3$. Line: Simulation diese Arbeit, Linie mit Symbol: Simulation: ○ Warnatz [Kar97], ▼ GRI. Punkte: Experimente von Crossley et al. 1972 [Cros72].

### 6.4.2 Die Oxidation der C2-Kohlenwasserstoffe

Die Reaktionen von Ethin, Ethen und Ethan spielen vor allem bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen unter brennstoffreichen Bedingungen eine wichtige Rolle. So ist Ethin eine Schlüsselspezies beim Aufbau von Rußvorläufern wie Benzol und polyzyklischen Kohlenwasserstoffen und eine korrekte Beschreibung seiner Reaktionskinetik wichtige Voraussetzung für die Simulation brennstoffreicher Flammen. Die Optimierung des Mechanismus für die Flammengeschwindigkeiten der C2-Brennstoffe erwies sich als sehr vorteilhaft für die Beschreibung der Konzentrationsprofile für die Rußbildung entscheidender Spezies, die in Kapitel 6.4.4 vorgestellt wird.

Auf eine Diskussion der sensitivsten Reaktionen bezüglich der Zündverzugszeiten wird wie schon im Fall des Methans verzichtet, da die Abweichungen im Vergleich zum Ausgangsmechanismus[204] nur sehr gering sind.

Im Folgenden werden die Simulationsergebnisse für Flammengeschwindigkeiten und Zündverzugszeiten vorgestellt.

#### 6.4.2.1 Oxidation von Ethin

**Flammengeschwindigkeit**

Auch für die Flammengeschwindigkeit von Ethin weisen die älteren Messungen aus den 1950´er und 1960´er Jahren deutlich höhere Werte als in der aktuellen Literatur auf. Entsprechend liegen auch die an die alten experimentellen Daten angepassten Werte des Warnatz-Mechanismus deutlich zu hoch, für die stöchiometrische Flamme z.B. bei 153 cm/s statt 134 cm/s. Durch eine neue Referenz der sensitiven Reaktionen von Methlylen ($^3CH_2$) mit $O_2$ konnten die Flammengeschwindigkeiten deutlich gesenkt werden. Den kinetischen Daten von Dombrowsky et al[205]

$$^3CH_2 + O_2 \leftrightarrow CO + OH + H$$
$$^3CH_2 + O_2 \leftrightarrow CO_2 + H_2$$
$$^3CH_2 + O_2 \leftrightarrow CO + H_2O$$
$$^3CH_2 + O_2 \leftrightarrow CH_2O + O$$
$$^3CH_2 + O_2 \leftrightarrow CO_2 + H + H$$

[204] Karbach, V. (1997)
[205] Domrowsky, Ch.; Wagner, H. Gg. (1992)

liegen Stosswellenexperimente zwischen 1000 – 1800 K zu Grunde, während die C.E.C. Empfehlung[206] von 1992, auf der die alten Daten basierten, nur für den Niedertemperaturbereich gültig ist.

Die Simulationsrechnungen mit dem vorliegenden Mechanismus stimmen für einen weiten Bereich von Mischungsverhältnissen sehr gut mit den experimentellen Daten von Egolofopoulos und Vagelopoulos[207] überein, insbesondere im Vergleich mit den Werten des GRI Mechanismus. Dies bestätigt die in Kapitel 6.1 diskutierte Entscheidung für die Basischemie von Warnatz.

Die um ca. 10% zu hohen Geschwindigkeiten im sehr fetten Bereich sind der Hinzunahme des HCCO Zerfalls geschuldet:

$$HCCO \leftrightarrow CH + CO$$

Mit den neuen Kanälen und Geschwindigkeitskoeffizienten zählen die $CH_2 + O_2$ Reaktionen nicht mehr zu den sensitivsten Reaktionen[208].

Neben den für alle Brennstoffe hoch sensitiven Reaktionen des Knallgas- und $CO/CO_2$-Systems sind es Reaktionen unter Beteiligung des Vinyl-Radikals, die die Flammengeschwindigkeiten bestimmen. Die Reaktion von $C_2H_3$ mit $O_2$ hat bei allen Mischungsverhältnissen eine große positive Sensitivität, da über die Reaktionsfolge

$$C_2H_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + HCO \qquad (6.6)$$

$$HCO + M \rightarrow H + CO \qquad (6.7)$$

in großem Umfang H-Atome erzeugt werden.

[206] Baulch et al. (1992)
[207] Vagelopoulos, C.N; Egolfopoulos, F.N. (1998)
[208] vgl. Karbach, V. S. 55 (1997)

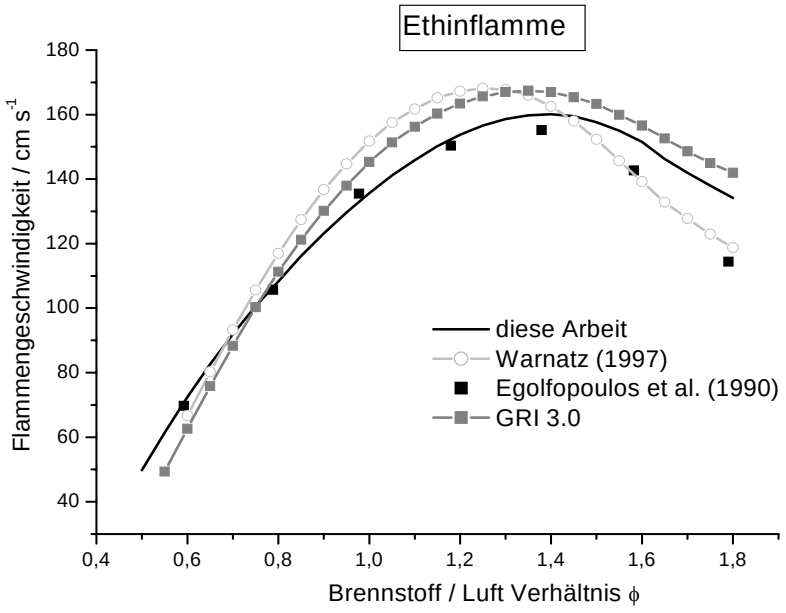



**Abbildung 99** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Flammengeschwindigkeiten von Ethin-Luft-Flammen. $T_u$ = 298 K, p = 1 bar. Linie: Simulation, diese Arbeit, Linie mit Symbol: Weitere Simulationen: Warnatz [Kar97]: ○, GRI: □. Punkte: Experiment: ▼, [Ego90].

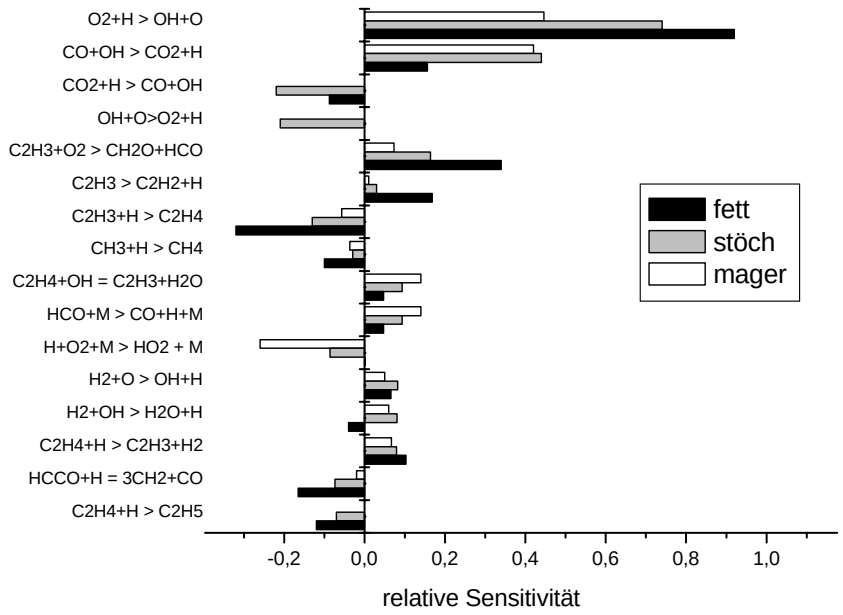



**Abbildung 100,** Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammengeschwindigkeit einer fetten (schwarz), stöchiometrischen (grau) und mageren (weiß) $C_2H_2$ / Luft –Mischung.
$T_u$ = 298 K, p = 1 bar. Es sind nur diejenigen Reaktionen mit einem relativen Sensitivitätskoeffizienten größer als 10 % des Maximalwertes dargestellt.

Unter fetten Bedingungen gewinnt der Zerfall von $C_2H_3$ stärkeren Einfluss

$$C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H \qquad (6.8)$$

und zählt zu den am stärksten die Flammenfortpflanzung begünstigenden Reaktionen.

#### 6.4.2.2 Oxidation von Ethen

Die Reaktionen von Ethen sind naturgemäß für die Verwendung von Ethen als Brennstoff von Bedeutung. Darüber hinaus ist Ethen eine für die Rußbildung wichtige Spezies, deren Konzentrationsprofile in den in Kapitel 6.4.4 untersuchten Flammen ein Testfall waren. Die korrekte Simulation der Flammengeschwindigkeit stellt sicher, dass für die Beschreibung der Rußbildung vorgenommene Änderungen im Mechanismus die globalen Eigenschaften des Verbrennungssystems nicht verändern.

**Flammengeschwindigkeit**

Die aktuellen Messwerte von Egolfopoulus[209] und Hirasawa[210] liegen deutlich unter denen, gegen die der Warnatz-Mechanismus validiert wurde; die maximale Flammengeschwindigkeit, von Egolfopoulos gemessen, liegt bei 71,6 cm/s für $\Phi = 1{,}16$ im Vergleich zu ca. 80 cm/s bei Gibbs und Calcote[211].

Es wurden keine Änderungen am Mechanismus zur spezifischen Anpassung an die Flammengeschwindigkeiten von Ethenflammen vorgenommen. Schon mit den für die Methanflamme und die Ethinflamme durchgeführten Änderungen ergaben sich in den Simulationsrechnungen, die von sehr mageren bis zu sehr fetten Bedingungen reichen,

[209] Egolfopoulos et al. (1990)
[210] Hirasawa et al. (2001)
[211] Gibbs,G. J.; Calcote, H.F. (1959)

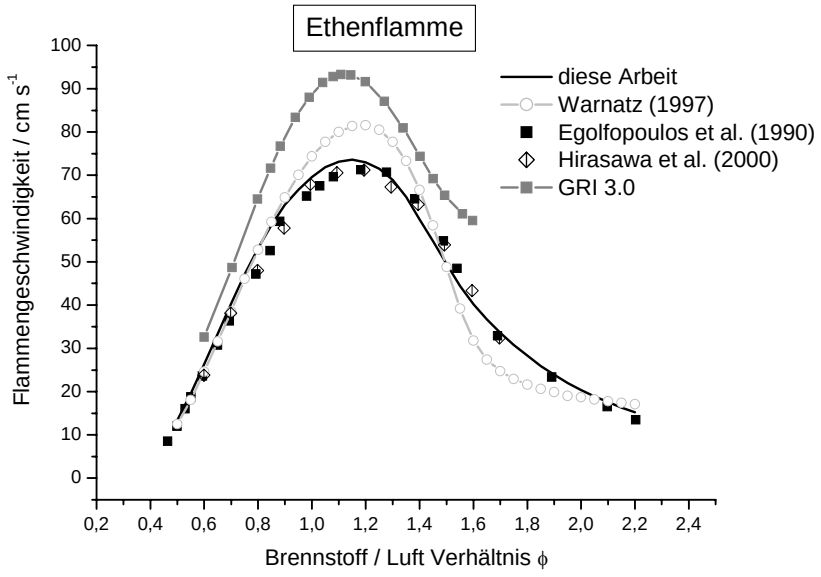



**Abbildung 101,** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Flammengeschwindigkeiten von Ethen-Luft-Flammen. $T_u$ = 298 K, p = 1 bar. Linie: Simulation diese Arbeit, Linie mit Symbol: Weitere Simulationen: Warnatz [Kar97]: ○, GRI: □. Punkte: Experiment: ▼, [Ego90], ◇, [Hir00].

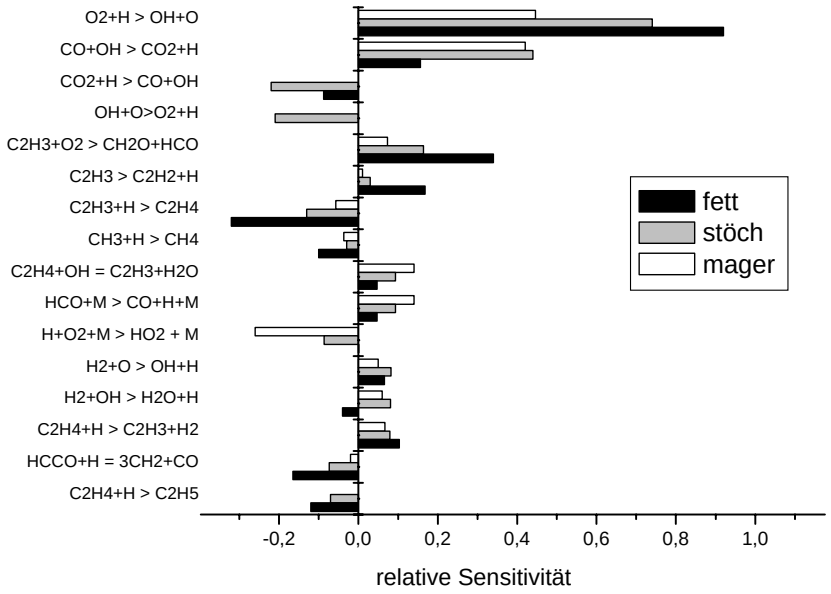



**Abbildung 102,** Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammengeschwindigkeit einer fetten (schwarz), stöchiometrischen (grau) und mageren (weiß) $C_2H_4$ / Luft –Mischung.
$T_u$ = 298 K, p = 1 bar. Es sind nur diejenigen Reaktionen mit einem relativen Sensitivitätskoeffizienten größer als 10 % des Maximalwertes dargestellt.

sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung. Wie schon im Fall der Ethinflamme gehören die Methylen / $O_2$ Reaktionen nicht mehr zu den sensitivsten; auch für diesen Brennstoff führen die neuen Daten von Dombrowsky und Wagner somit zu deutlich besseren Resultaten.

**Selbstzündung**

Es wurden nulldimensionale Rechnungen von $C_2H_4/O_2$/Ar-Mischungen durchgeführt. Abbildung 103 zeigt einen Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Zündverzugszeiten. Auch in diesem Fall unterscheiden sich die Simulationsergebnisse des vorliegenden Mechanismus nur sehr wenig von denen des Warnatz-Mechanismus von 1997.

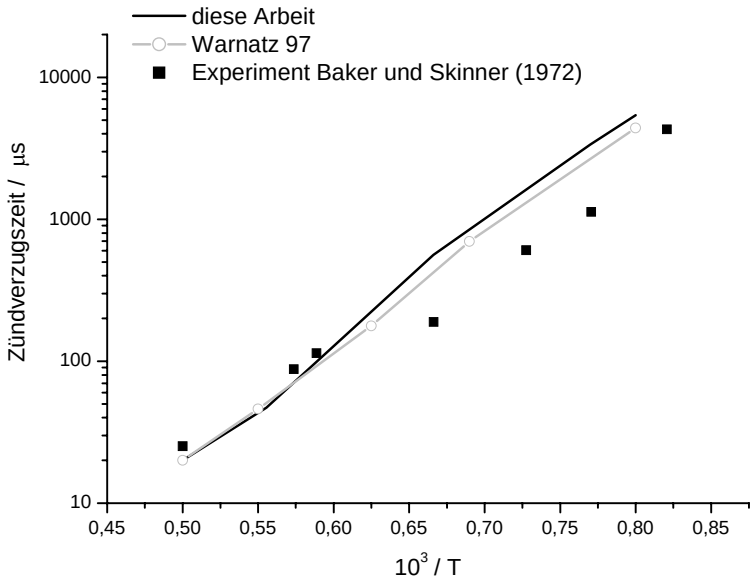



**Abbildung 103**, Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten einer Mischung aus 1.0 % Ethen und 1.5 % Sauerstoff in Argon bei einem Druck von 3 bar. Line: Simulation diese Arbeit, Linie mit Symbol: Simulation: ○ Warnatz [Kar97]. Punkte: Experimente von Baker und Skinner [Bak72].

#### 6.4.2.2 Oxidation von Ethan

Mit Ethan wird der Mechanismus für einen weiteren wichtigen Brennstoff validiert. Ethan kommt als Hauptbestandteil neben Methan in großen Mengen im Erdgas vor und tritt in fetten Methan-Flammen, über die Kombination zweier Methylradikale gebildet, in relativ hohen Konzentrationen auf.

**Flammengeschwindigkeit**

Auch im Fall der Ethanflamme liegen die Simulationsergebnisse des Warnatz-Mechanismus deutlich über den aktuellen experimentellen Werten[212], z.B. im Fall der stöchiometrischen Flamme mit ca. 49 cm/s im Vergleich zu 42 cm/s.

Zur spezifischen Senkung der Flammengeschwindigkeit wurde für die Reaktion

$$C_2H_5 + H \rightarrow CH_3 + CH_3 \qquad (6.9)$$

der Wert geschätzte[213] Geschwindigkeitskoeffizient ersetzt durch die C.E.C Empfehlung[214] für die Rückreaktion

$$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + H \qquad (6.10)$$

Es konnten so die Flammengeschwindigkeiten über einen weiten Mischungsbereich gesenkt werden.

Die Reaktion

$$CH_3 + OH \rightarrow {}^1CH_2 + H_2O \qquad (6.11)$$

[212] Vagelopoulos, C.N; Egolfopoulos, F.N. (1998)
[213] Warnatz, J. (1984)
[214] Baulch et al. (1992)

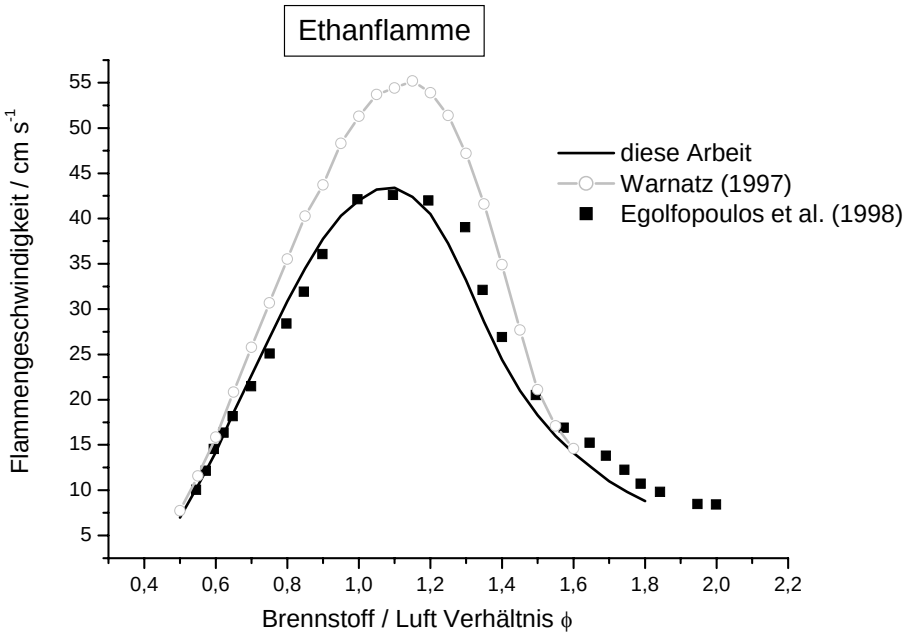



**Abbildung 104,** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Flammengeschwindigkeiten von Ethan-Luft-Flammen. $T_u$ = 298 K, p = 1 bar. Linie: Simulation diese Arbeit, Linie mit Symbol: Simulation Warnatz [Kar97], Punkte: Experiment:▼, [Ego98]

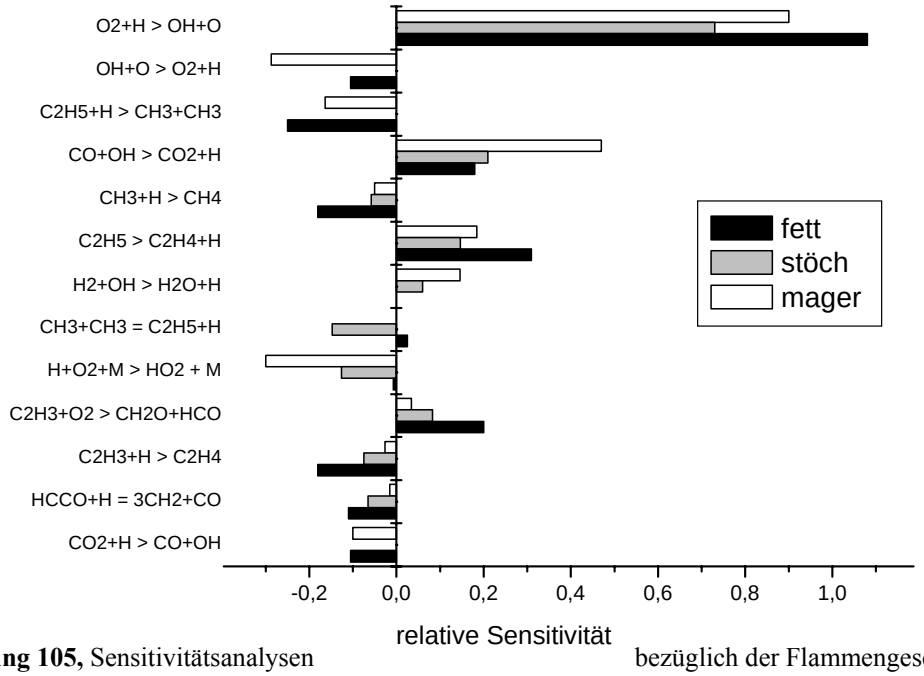



**Abbildung 105,** Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammengeschwindigkeit einer fetten (schwarz), stöchiometrischen (grau) und mageren (weiß) $C_2H_6$ / Luft –Mischung. $T_u$ = 298 K, p = 1 bar. Es sind nur diejenigen Reaktionen mit einem relativen Sensitivitätskoeffizienten größer als 10 % des Maximalwertes dargestellt

und ihre Rückreaktion wurden wie im Kapitel über die Methanflamme beschrieben aus dem Mechanismus herausgenommen, was auch im Fall der Ethanflamme eine Reduktion der Flammengeschwindigkeit bewirkte.

Eine nochmalige Senkung ergab sich aus der Anpassung des Mechanismus bezüglich der Spezies-Konzentrationen für die brennstoffreichen Flammen. Mit diesen Änderungen konnten sehr gute Ergebnisse für die berechneten Flammengeschwindigkeiten erzielt werden. Bis auf einen Messwert im leicht fetten Bereich liegen alle Werte innerhalb der Fehlergrenzen, die Egolfopoulos für seine Experimente mit 2 cm/s angibt.

**Selbstzündung**

Es wurden nulldimensionale Rechnungen von $C_2H_6/O_2/Ar$-Mischungen durchgeführt. Abbildung 106 zeigt einen Vergleich berechneter und experimentell bestimmter Zündverzugszeiten. Für Ethan sind die mit dem vorliegenden Mechanismus berechneten Zündverzugszeiten bei hohen Temperaturen etwas länger als im Fall des Warnatz-Mechanismus von 1997.

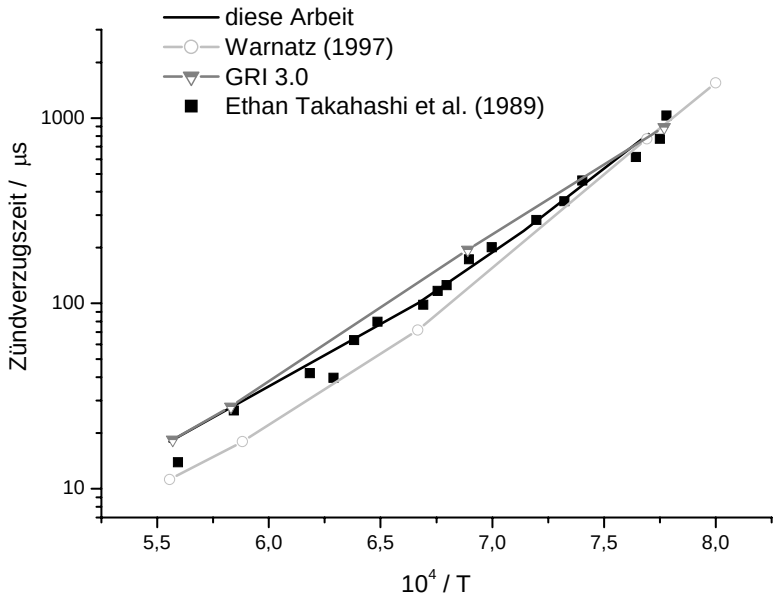



**Abbildung 106**, Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten einer Mischung aus 1,0 % Ethan und 3,5 % Sauerstoff in Argon bei einer Teilchendichte von 16 mol/m$^3$. Line: Simulation diese Arbeit, Linie mit Symbol: Simulation: ○ Warnatz [Kar97], ▼ GRI. Punkte: Experimente von Takahashi et al. 1989 [Tak89].

### 6.4.3 Die Oxidation der C3- und C4-Kohlenwasserstoffe

In Verbrennungsprozessen werden die höheren Kohlenwasserstoffe schnell in kleinere ein bzw. zwei C-Atome enthaltende Fragmente überführt. Bei den vorherrschenden hohen Temperaturen bilden sich erst dann sauerstoffhaltige Spezies. Werden hingegen die C3- und C4-Kohlenwasserstoffe als Brennstoff verwendet oder allgemein brennstoffreiche Flammen bezüglich der Rußbildung untersucht, ist eine detaillierte kinetische Beschreibung der Reaktionen der C3- und C4-Spezies für eine korrekte Modellierung unabdingbar. So treten in einer fetten Ethinflamme die Spezies $C_3H_4$ und $C_3H_2$ in vergleichbar hohen Konzentrationen auf wie das stabile $C_2H_4$ (siehe Kapitel 6.4.4)

Die Veränderungen der C3- und C4-Chemie wurden, wie Kapitel 6.3 dargestellt, ausschließlich zur Beschreibung der Spezieskonzentrationsprofile brennstoffreicher Flammen durchgeführt. Zur Validierung dieser Änderungen bezüglich ihrer globalkinetischen Auswirkungen wurden für die Kohlenwasserstoffe Propan, Propen und Butan laminare Flammengeschwindigkeiten berechnet (Abbildungen 107, 109, 111) und mit aktuellen experimentellen Daten verglichen. Bei allen Flammen ist eine sehr gute Übereinstimmung erzielt worden, deutlich besser als die nach dem Warnatz-Ausgangsmechanismus. Daraus ergibt sich auch eine hohe Verlässlichkeit für die in Kapitel 6.5.2 durchgeführte Analyse der benzolbildenden Reaktionswege, da die zugrunde liegende Chemie umfassend und kritisch validiert wurde.
Für alle untersuchten C3/C4-Brennstoffe wurden für die Reaktionen

$$H + O_2 \rightarrow O + OH \tag{6.12}$$

$$CO + OH \rightarrow H + CO_2 \tag{6.13}$$

des $H_2/O_2/CO$-Systems die höchsten Sensitivitätskoeffizienten ermittelt.
Unabhängig von der Art des Brennstoffes finden sich die Reaktionen

$$C_2H_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + HCO \tag{6.14}$$

$$HCO + M \rightarrow H + CO \tag{6.15}$$

$$CH_3 + H \rightarrow CH_4 \tag{6.16}$$

in der Klasse der sensitivsten Reaktionen.

In nulldimensionalen Rechnungen wurden Zündverzugszeiten simuliert. In den Abbildungen 113-115 sind diese im Vergleich mit den Messungen dargestellt. Sie liegen alle innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen und wurden bereits durch den Ausgangsmechanismus von Warnatz wiedergegeben.

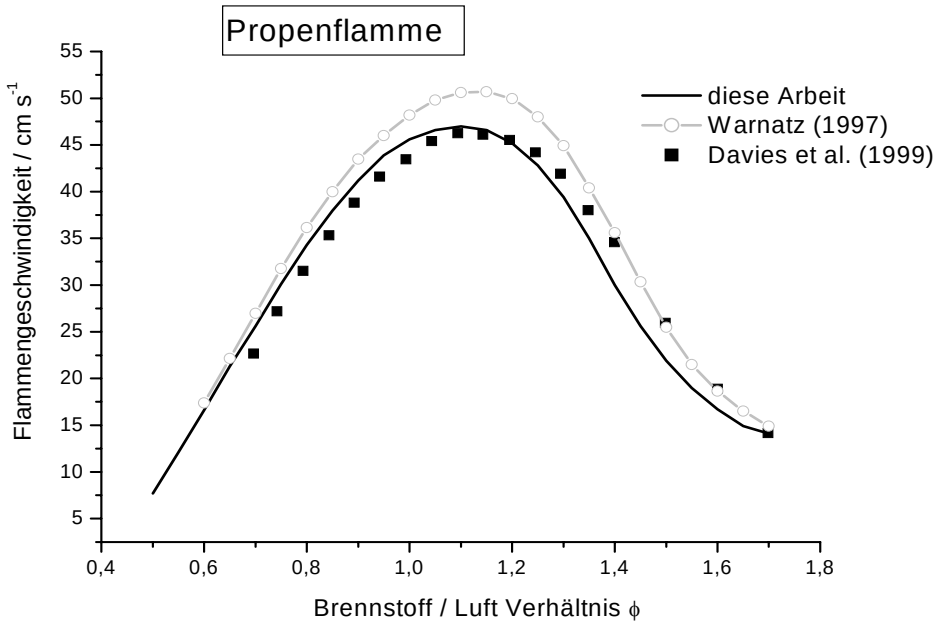



**Abbildung 107,** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Flammengeschwindigkeiten von Propen-Luft-Flammen. $T_u$ = 298 K, p = 1 bar. Linie: Simulation diese Arbeit, Linie mit Symbol: Simulation Warnatz [Kar97], Punkte: Experiment:■, [Dav99].

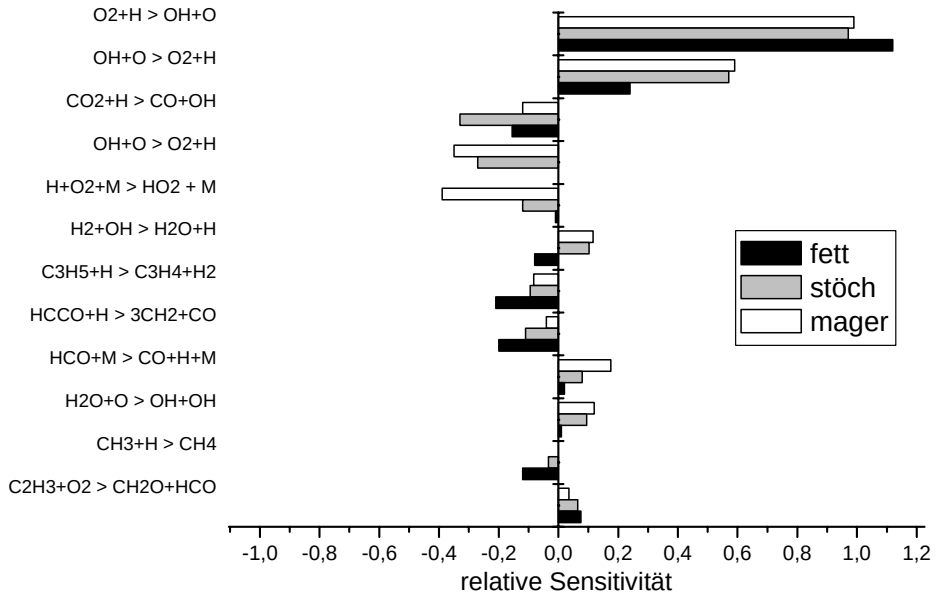



**Abbildung 108,** Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammengeschwindigkeit einer fetten (schwarz), stöchiometrischen (grau) und mageren (weiß) $C_3H_6$ / Luft –Mischung.
$T_u$ = 298 K, p = 1 bar. Es sind nur diejenigen Reaktionen mit einem relativen Sensitivitätskoeffizienten größer als 10 % des Maximalwertes dargestellt

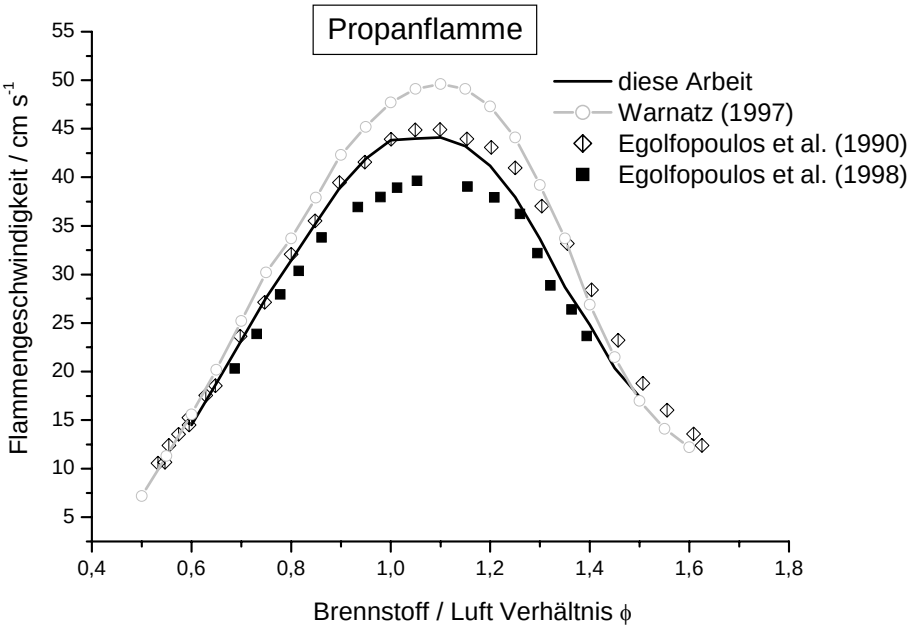



**Abbildung 109,** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Flammengeschwindigkeiten von Propan-Luft-Flammen. $T_u$ = 298 K, p = 1 bar. Linie: Simulation diese Arbeit, Linie mit Symbol: Simulation Warnatz [Kar97], Punkte: Experiment: ▼, [Ego98]; ◇, [Ego90]

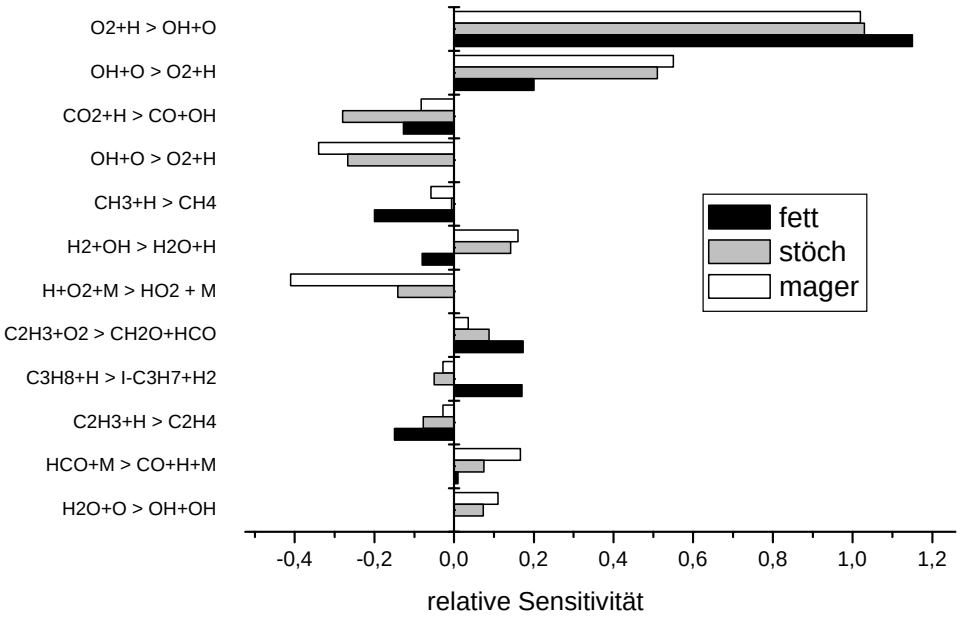



**Abbildung 110,** Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammengeschwindigkeit einer fetten (schwarz), stöchiometrischen (grau) und mageren (weiß) $C_3H_8$ / Luft –Mischung.
$T_u$ = 298 K, p = 1 bar. Es sind nur diejenigen Reaktionen mit einem relativen Sensitivitätskoeffizienten größer als 10 % des Maximalwertes dargestellt

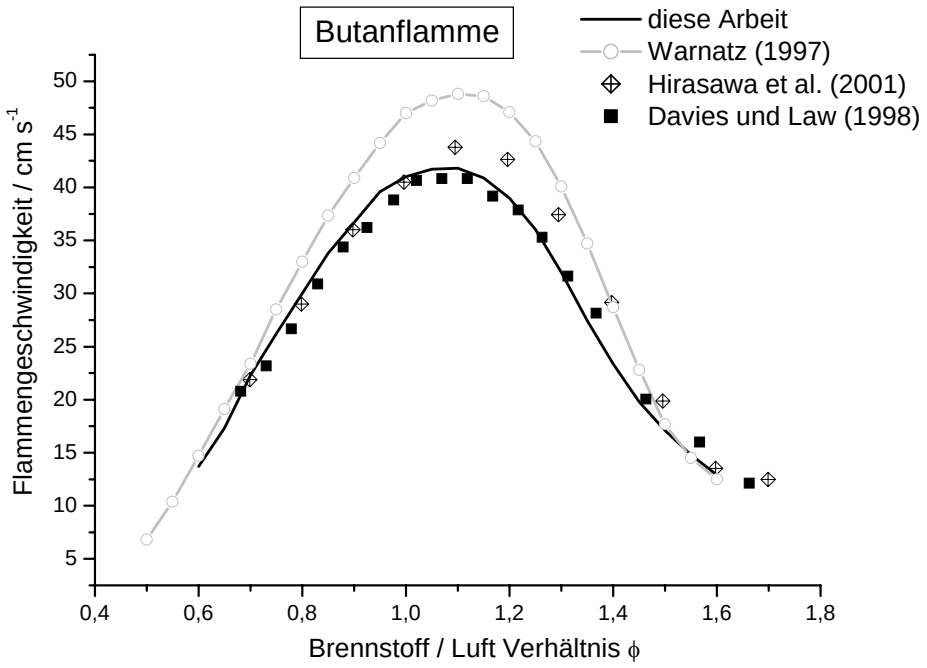



**Abbildung 111**, Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Flammengeschwindigkeiten von Butan-Luft-Flammen. $T_u$ = 298 K, p = 1 bar. Linie: Simulation diese Arbeit, Linie mit Symbol: Simulation Warnatz [Kar97], Punkte: Experiment:■, [Dav98]; ◇, [Hir01]

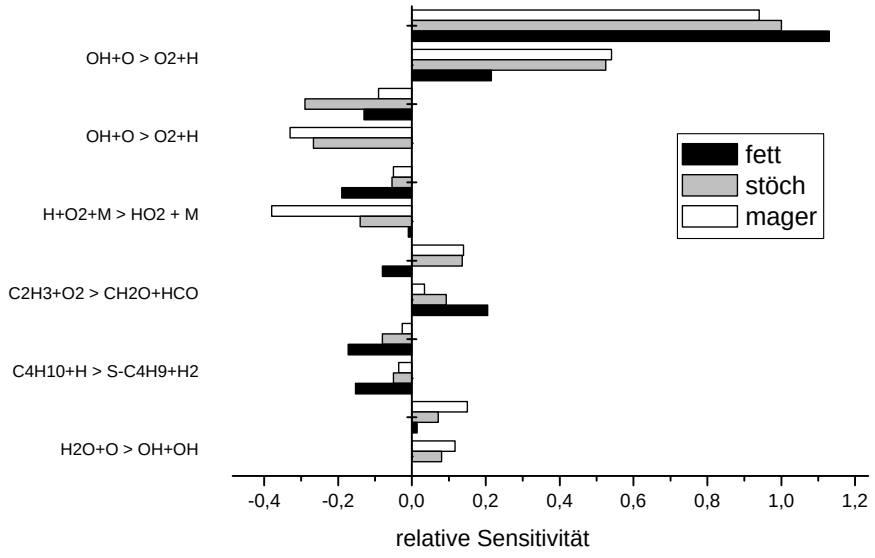



**Abbildung 112**, Sensitivitätsanalysen bezüglich der Flammengeschwindigkeit einer fetten (schwarz), stöchiometrischen (grau) und mageren (weiß) $C_4H_{10}$ / Luft –Mischung.
$T_u$ = 298 K, p = 1 bar. Es sind nur diejenigen Reaktionen mit einem relativen Sensitivitätskoeffizienten größer als 10 % des Maximalwertes dargestellt

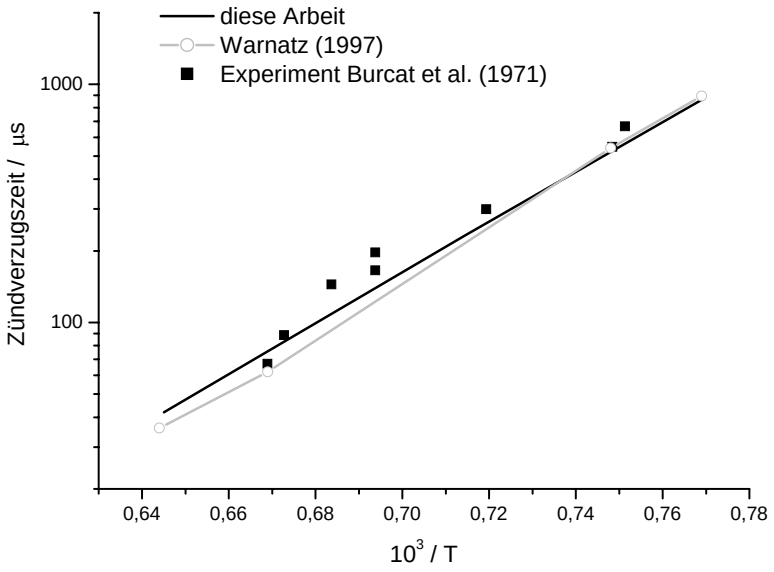



**Abbildung 113**, Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten einer Mischung aus 1.6 % Propan und 8.0 % Sauerstoff in Argon bei einem Druck von 7,5 bar. Line: Simulation diese Arbeit, Linie mit Symbol: Simulation: ○ Warnatz [Kar97]. Punkte: Experimente Burcat et al. [Bur71].

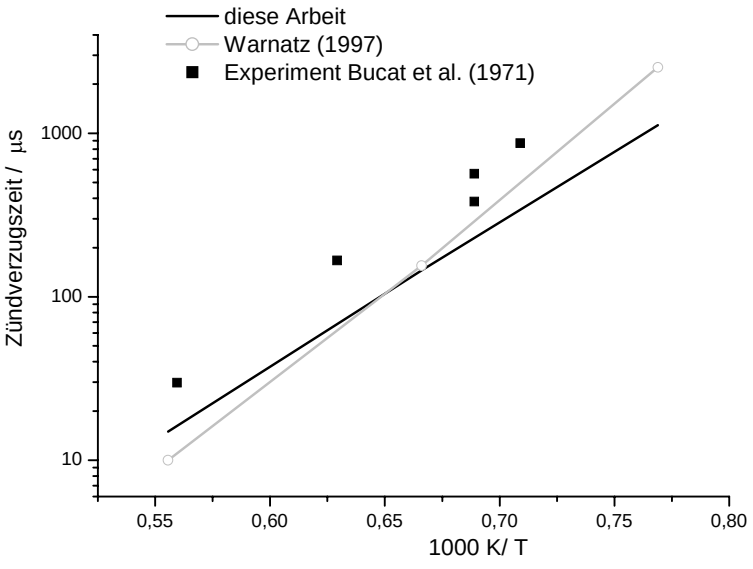



**Abbildung 114**, Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten einer Mischung aus 0,8 % Propen und 7,2 % Sauerstoff in Argon bei einem Druck von 4 bar. Line: Simulation diese Arbeit, Linie mit Symbol: Simulation: ○ Warnatz [Kar97]. Punkte: Experimente Burcat et al. [Bur85].

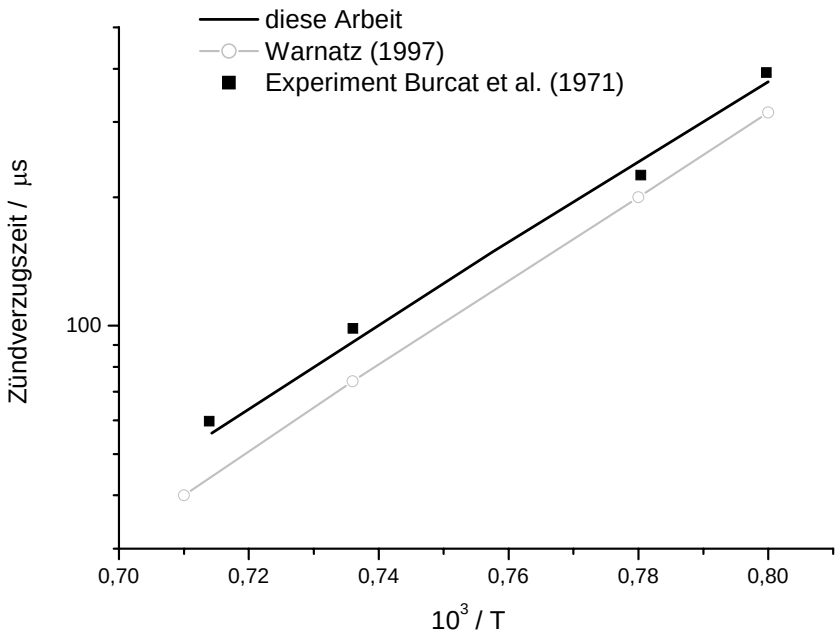



**Abbildung 115**, Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Zündverzugszeiten einer Mischung aus 2.5 % Butan und 16,25 % Sauerstoff in Argon bei einem Druck von 9,3-10,5 bar. Line: Simulation diese Arbeit, Linie mit Symbol: Simulation: ○ Warnatz [Kar97]. Punkte: Experimente Burcat et al. [Bur71].

### 6.4.4 Konzentrationsprofile stabiler und radikalischer Spezies in brennstoffreichen Ethin-, Ethin-Propen- und Propen-Flammen

Die korrekte Beschreibung der Konzentrationsprofile stabiler und radikalischer Spezies ist ein anspruchsvoller Testfall für jeden detaillierten Reaktionsmechanismus und Voraussetzung für eine Interpretation von Simulationsergebnissen zur Charakterisierung von Reaktionspfaden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Spezieskonzentrationsprofile von brennstoffreichen, nicht rußenden Flammen mit einem C/O-Verhältnis von 0,773 der Brennstoffe Ethin, Propen und einer Ethin-Propen-Mischung (im Verhältnis 1/1) simuliert. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen werden mit experimentellen Werten der Arbeitsgruppe um Kohse-Höinghaus und Atakan[215,216,217] verglichen. Die Experimente wurden jeweils bei einem Druck von 50 mbar und 298 K Ausströmtemperatur der Gasmischungen durchgeführt und umfassten Messungen der Temperaturprofile in den Flammen, die den Berechnungen zugrunde gelegt wurden. Die Temperaturprofile wurden im Rahmen der Fehlergrenzen von ± 200 K teilweise modifiziert, um die Ergebnisse der Simulationsrechnungen zu verbessern.

Die Resultate der Rechnungen und Experimente werden zusammen in Abbildungen dargestellt, falls Messungen der Konzentrationsprofile vorliegen. Für eine Vielzahl von Spezies liegen nur Konzentrationsmaxima und ihre Positionen vor. In einer zusammenfassenden Tabelle werden für alle Spezies diese Daten wiedergegeben.

[215] Atakan et al. (1998)
[216] Lamprecht et al. (2000)
[217] Atakan et al. (2003)

#### 6.4.4.1 Temperaturprofile der Flammen

Temperaturmessungen sind mit nicht zu unterschätzenden experimentellen Ungenauigkeiten verbunden. So wurden zum Beispiel im Fall der Propenflamme Temperaturmessungen mit den unterschiedlichen Methoden T(OH-LIF) und T(CO, $H_2$ Raman) durchgeführt, die eine Maximaltemperatur von 2300 K in der Flamme und 2250-2550 K im Abgas ergaben.

Diese Unsicherheiten gaben Anlass, für alle drei untersuchten Flammen die gemessenen Temperaturprofile leicht zu modifizieren, um bessere Resultate in den Simulationen zu erhalten. Es wurden jeweils die Temperaturmaxima im Rahmen der Fehlergrenzen der Messungen erhöht und teilweise die Gradienten des Temperaturabfalls hinter den Maxima leicht verändert. Ausgangspunkt dieser Modifikationen war eine „chemische Eichung“ über Messungen der Konzentrationsprofile der Spezies $CO_2$ und $C_2H_2$, die eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen. So konnte der Konzentrationsabfall des $C_2H_2$ in der Propenflamme erst durch einen etwas größeren Temperaturgradienten und ein um ca. 200 K höheres Temperaturniveau korrekt simuliert werden. Da die Konzentration des Stoffes in der Ausbrandzone wesentlich von den Gleichgewichtskonstanten der Bildungs- und Abbaureaktionen bestimmt ist und die Ungenauigkeit der thermodynamischen Daten als gering eingeschätzt wird, scheint die Anpassung der relativ ungenau gemessenen Temperatur gerechtfertigt.

Ausgangspunkt für die Erhöhung der Temperaturmaxima waren die berechneten $CO_2$ Konzentrationsprofile, die für alle drei Flammen zu hohe Werte lieferten und sich sensibel gegenüber der Maximaltemperatur in der Flamme zeigen. Die um bis zu 300 K höheren Temperaturen aus den Raman-Messungen im Abgas im Vergleich zu den $T_{max}$(LIF)-Werten in der Flamme deuten auf zu niedrig gemessene T(OH-LIF)-Werte hin. Durch eine Erhöhung der Maximaltemperatur in der Flamme um 150 bis 200 K konnten um ca. 20 % niedrigere $CO_2$ – Konzentrationen simuliert werden, in guter Übereinstimmung mit den relativ genauen Messwerten (angegebener Fehler 30 %).

Die folgenden Abbildungen zeigen die gemessenen und angepassten Temperaturprofile der untersuchten Flammen.

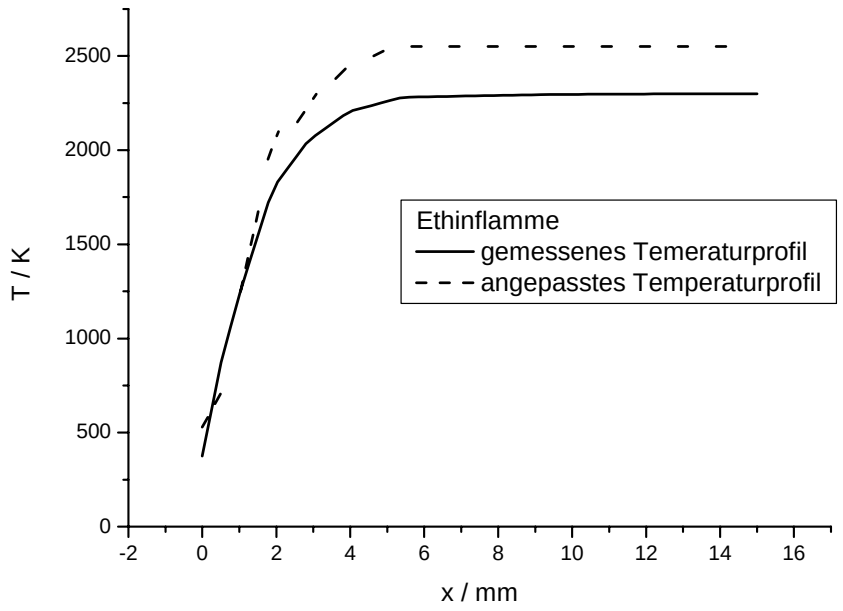



**Abbildung 116**, Interpolierte Temperaturprofile einer Ethin/Luft-Flamme, Φ = 1,92, durchgezogene Linie: Gemessenes Profil, gestrichelte Linie: angepasstes Profil

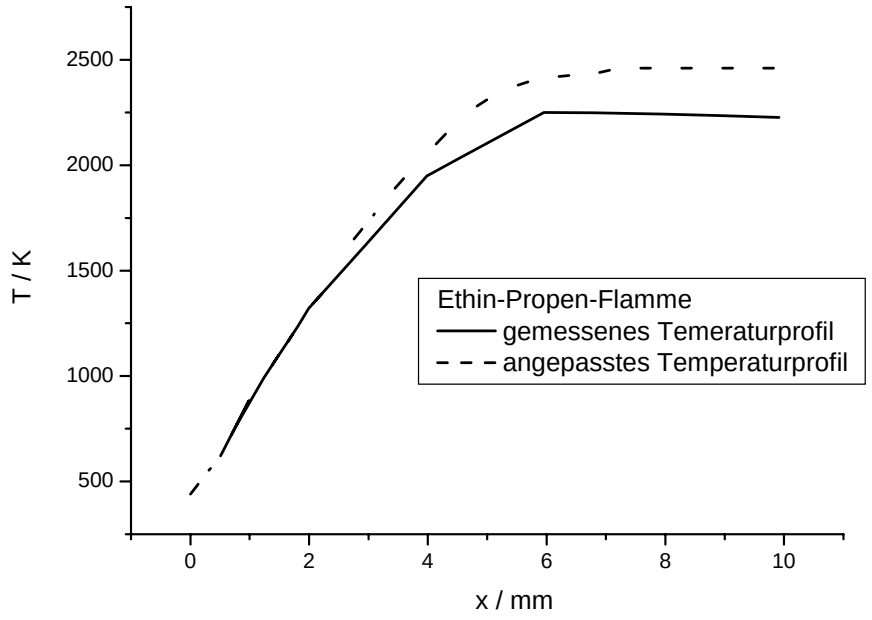



**Abbildung 117**, Interpolierte Temperaturprofile einer Ethin-Propen (1:1)/Luft-Flamme, Φ = 2,09, durchgezogene Linie: Gemessenes Profil, gestrichelte Linie: angepasstes Profil

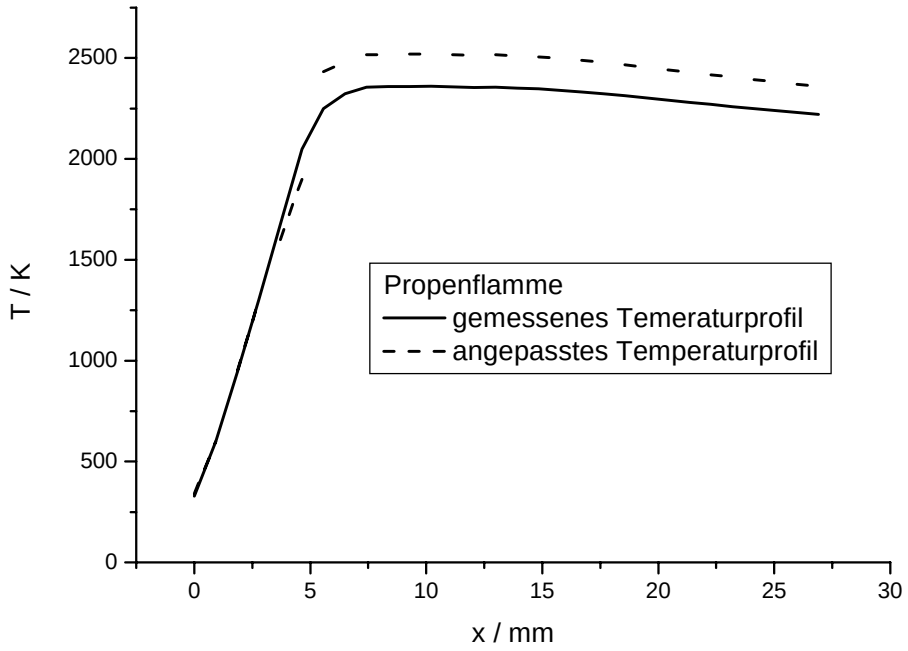



**Abbildung 118**, Interpolierte Temperaturprofile einer Propen /Luft-Flamme, Φ = 2,31, durchgezogene Linie: Gemessenes Profil, gestrichelte Linie: angepasstes Profil

### 6.4.4.2 Konzentrationsprofile

Es wurden mit dem Programm FlamesV8 [218] von Mauß eindimensionale Simulationsrechnungen der Spezieskonzentrationen von brennstoffreichen Ethin, Ethin-Propen und Propenflamme durchgeführt. Die Simulationsergebnisse werden mit experimentellen Daten von Atakan et al. verglichen. Wenn gemessene Konzentrationsprofile vorliegen, werden die Rechnungen mit diesen in Abbildungen verglichen. Für viele Spezies liegen nur Angaben zur Maximalkonzentration und der Lage des Maximums vor. Am Ende des Kapitels sind für alle untersuchten Spezies diese Daten zusammen mit den simulierten Werten in einer Tabelle zusammengefasst. Eine Diskussion der Ergebnisse folgt im nächsten Kapitel.

[218] Eine Beschreibung findet sich in der Dissertation von Nilsson, D. (2001)

**Ethinflamme**

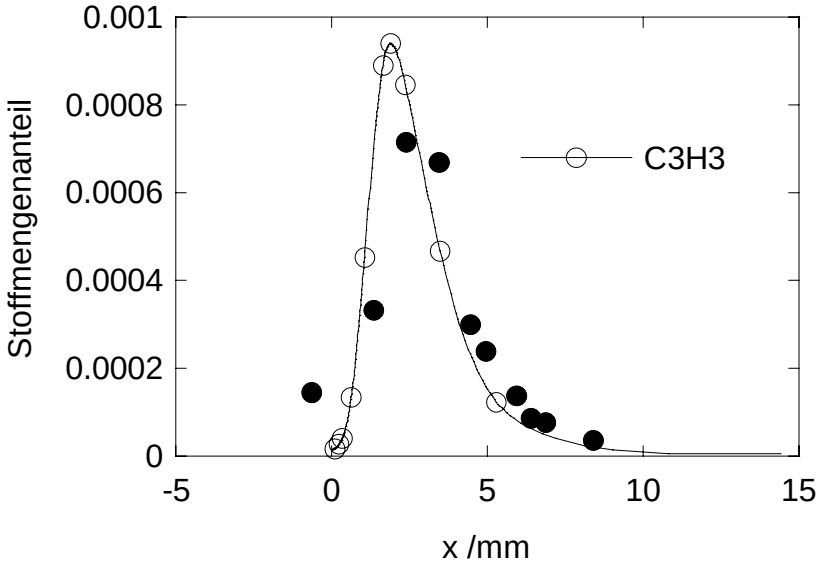



**Abbildung 119,** Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationsprofilen von $C_3H_3$ in einer brennstoffreichen Ethinflamme, p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan, Lamprecht et al. [Lam00].

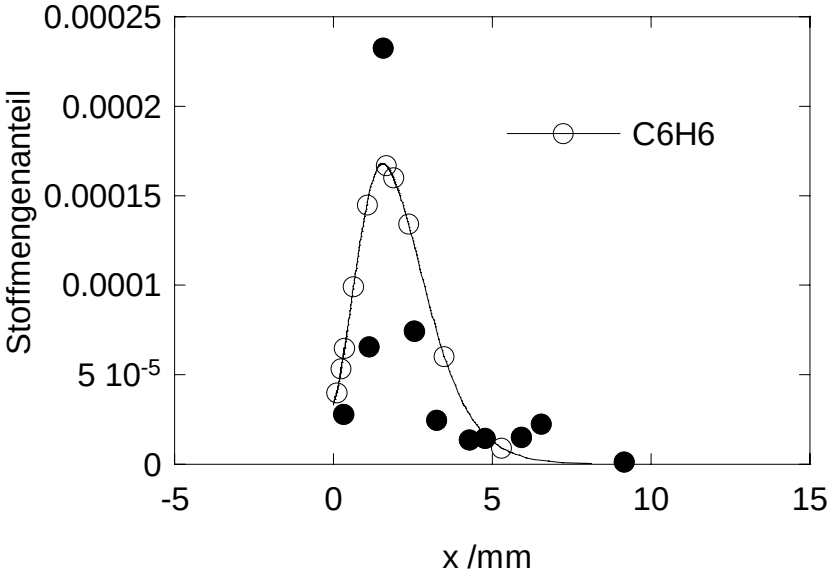



**Abbildung 120,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $C_6H_6$ in einer brennstoffreichen Ethinflamme, p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 1.93. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan, Lamprecht et al. [Lam00].

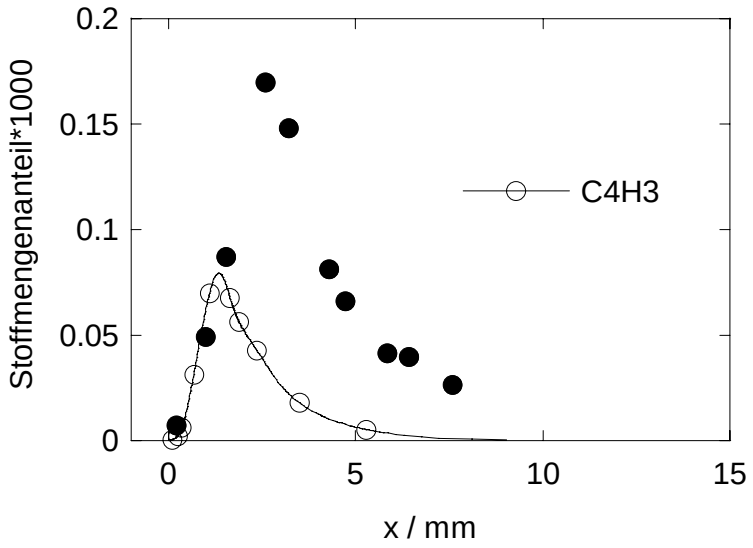



**Abbildung 121,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $C_4H_3$ in einer brennstoffreichen Ethinflamme, p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 1.93. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan, Lamprecht et al. [Lam00].

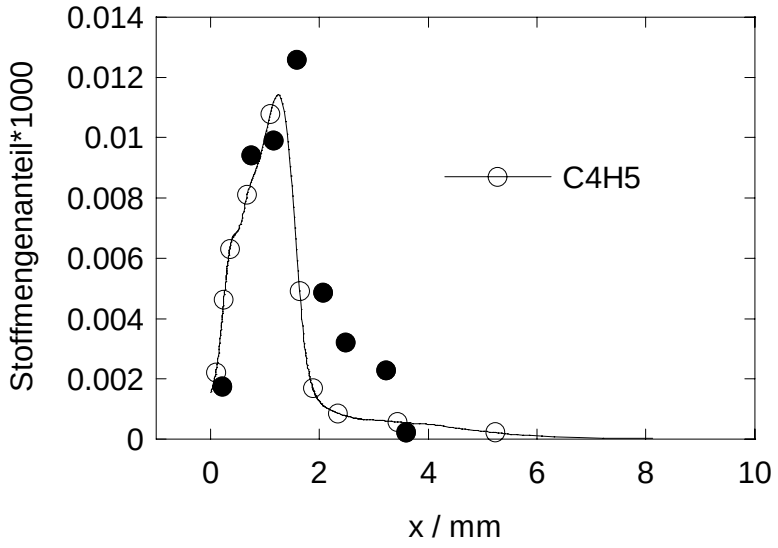



**Abbildung 122,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $C_4H_5$ in einer brennstoffreichen Ethinflamme, p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 1.93. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan, Lamprecht et al. [Lam00].

**Ethin-Propen-Flamme**

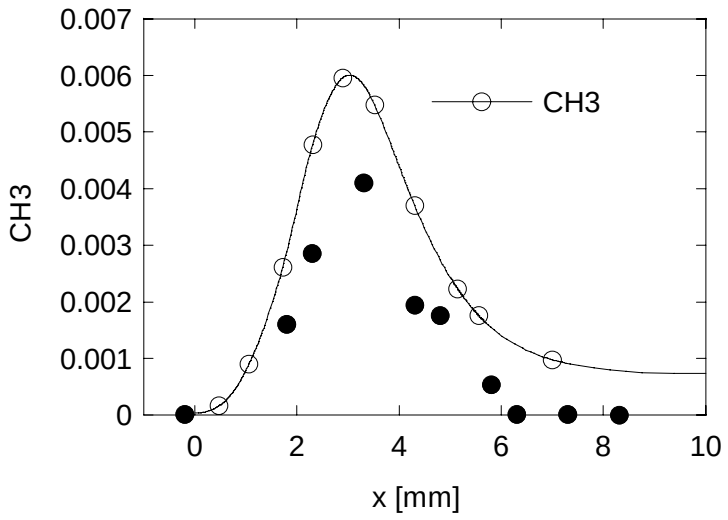



**Abbildung 123,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $CH_3$ in einer brennstoffreichen Ethin-Propen-Flamme (1:1), p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.10. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata03].

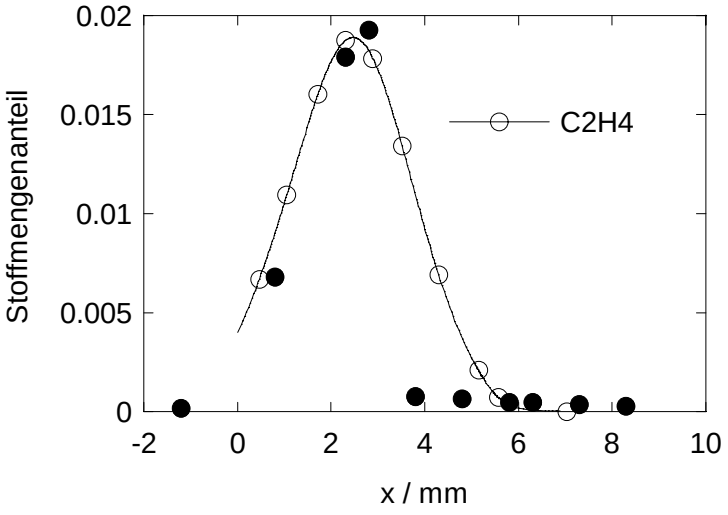



**Abbildung 124**, Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $C_2H_4$ in einer brennstoffreichen Ethin-Propen-Flamme (1:1), p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.10. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata03].

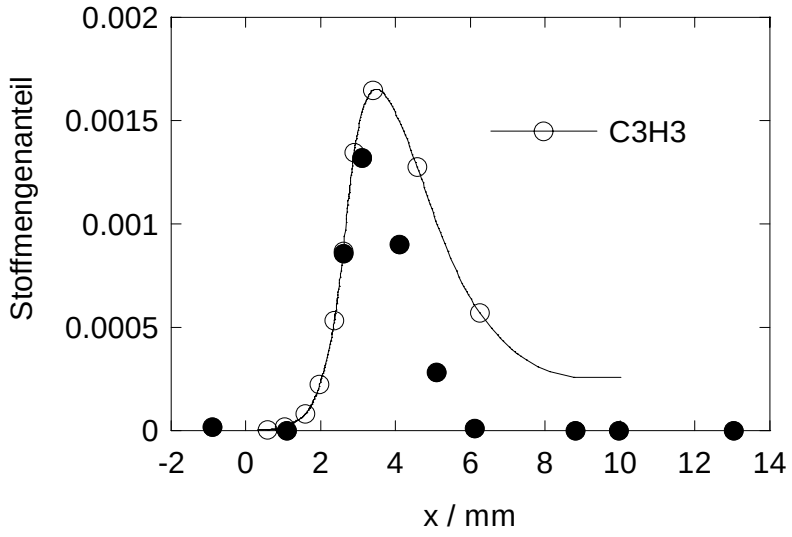



**Abbildung 125,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $C_3H_3$ in einer brennstoffreichen Ethin-Propen-Flamm (1:1), p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.10. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan, Lamprecht et al. [Ata03].

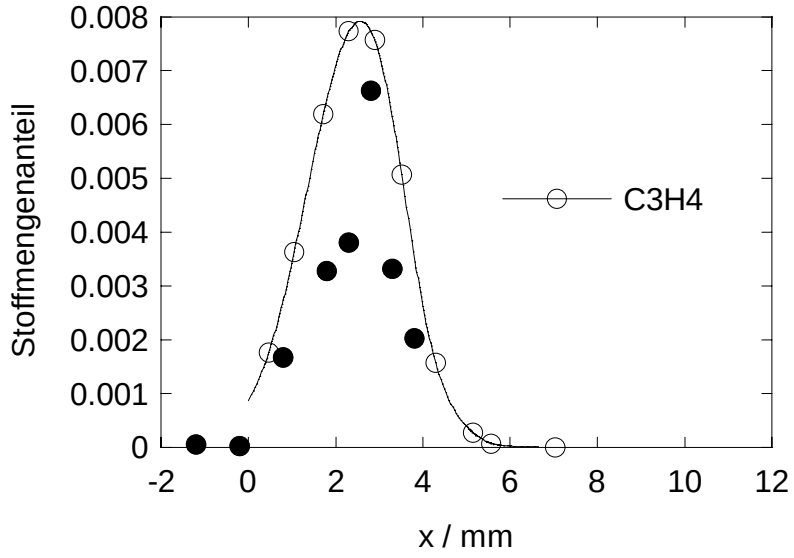



**Abbildung 126,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $C_3H_4$ in einer brennstoffreichen Ethin-Propen-Flamme (1:1), p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.10. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata03].

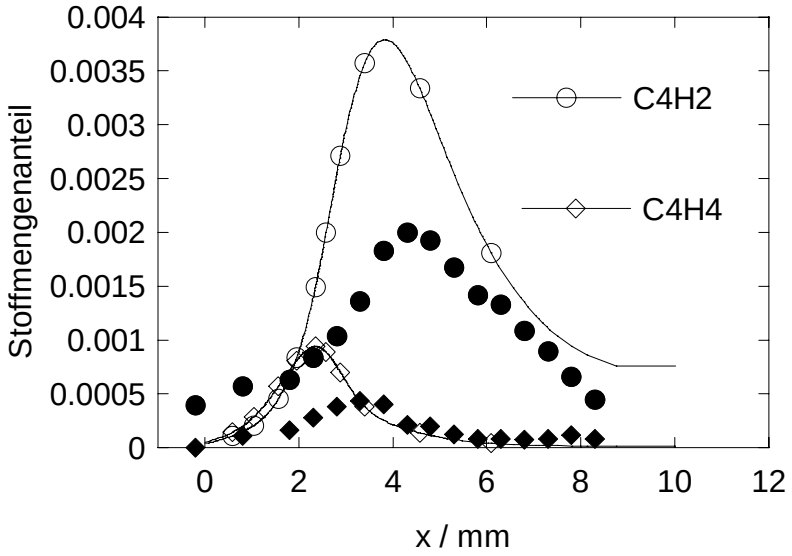



**Abbildung 127,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $C_4H_2$ und $C_4H_4$ in einer brennstoffreichen Ethin-Propen-Flamme (1:1), p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.10. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata03].

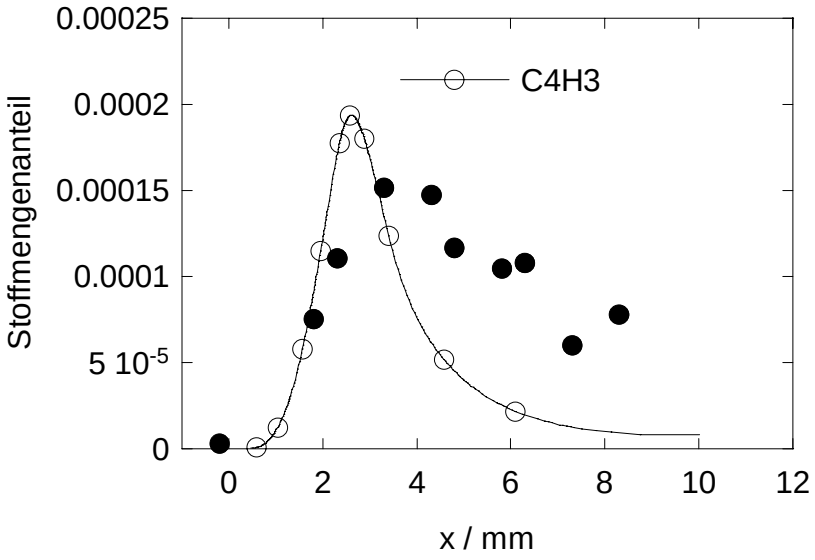



**Abbildung 128,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $C_4H_3$ in einer brennstoffreichen Ethin-Propen-Flamme (1:1), p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.10. Linie mit Punkt: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata03].

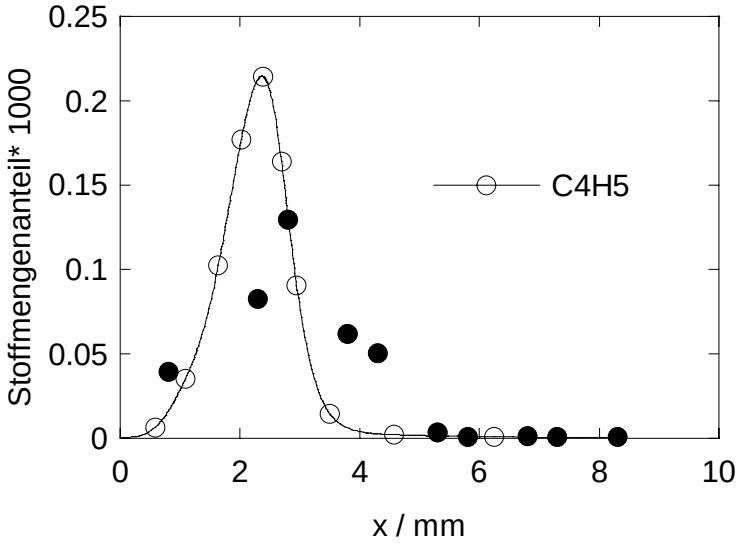



**Abbildung 129**, Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $C_4H_5$ in einer brennstoffreichen Ethin-Propen-Flamme (1:1), p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.10. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata03].

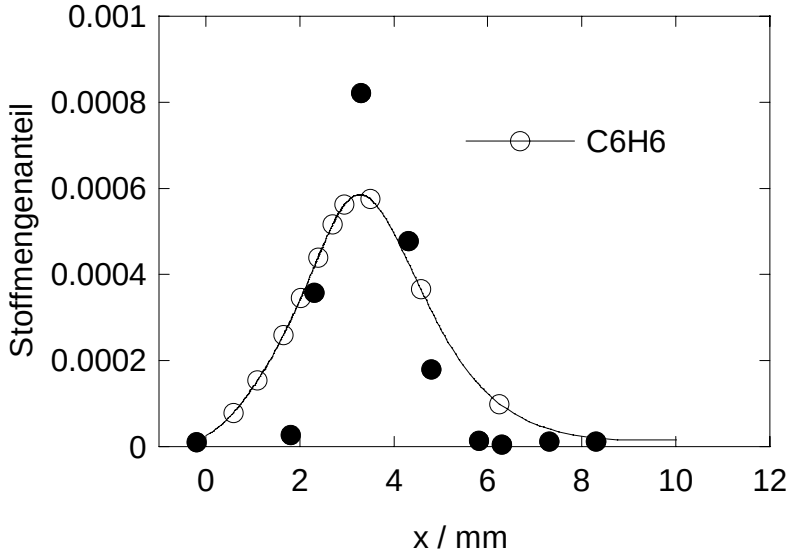



**Abbildung 130,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $C_6H_6$ in einer brennstoffreichen Ethin-Propen-Flamme (1:1), p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.10. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata03].

**Propenflamme**

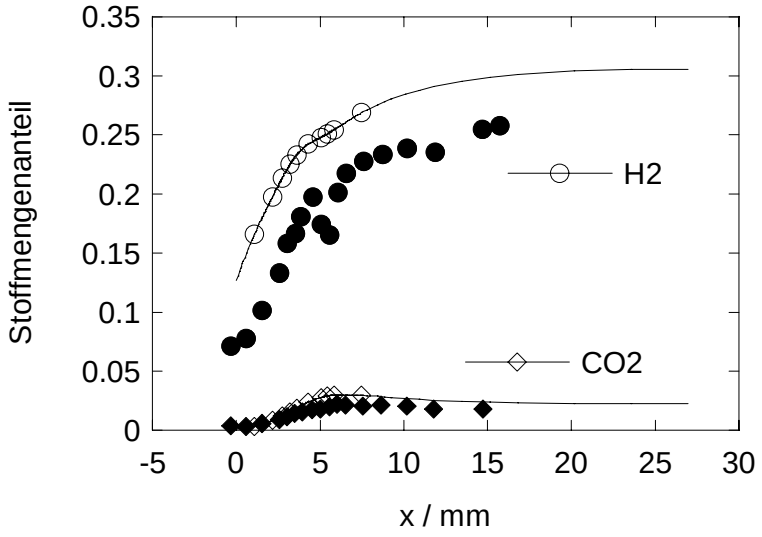



**Abbildung 131,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $H_2$ und $CO_2$ in einer brennstoffreichen Propenflamme, p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.32. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata98].

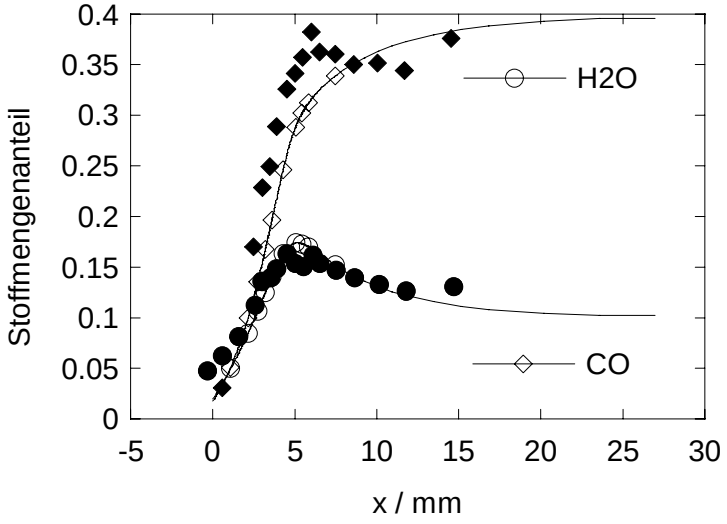



**Abbildung 132,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $H_2O$ und CO in einer brennstoffreichen Propenflamme, p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.32. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata98].

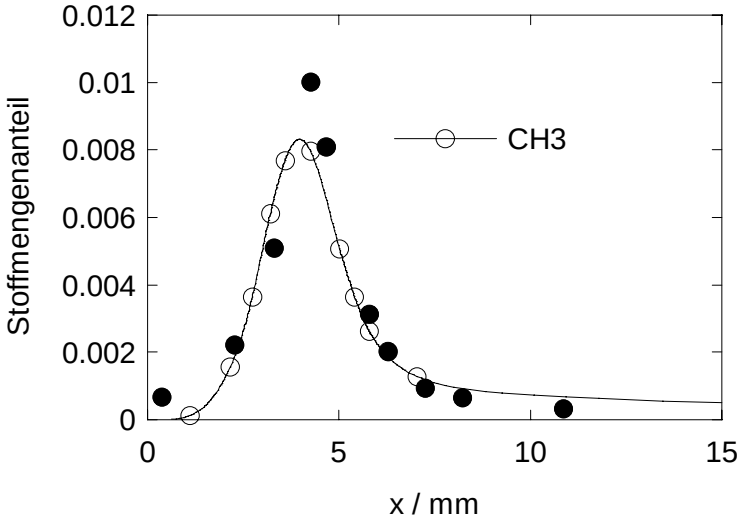



**Abbildung 133,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofil von $CH_3$ in einer brennstoffreichen Propenflamme, p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.32. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata98].

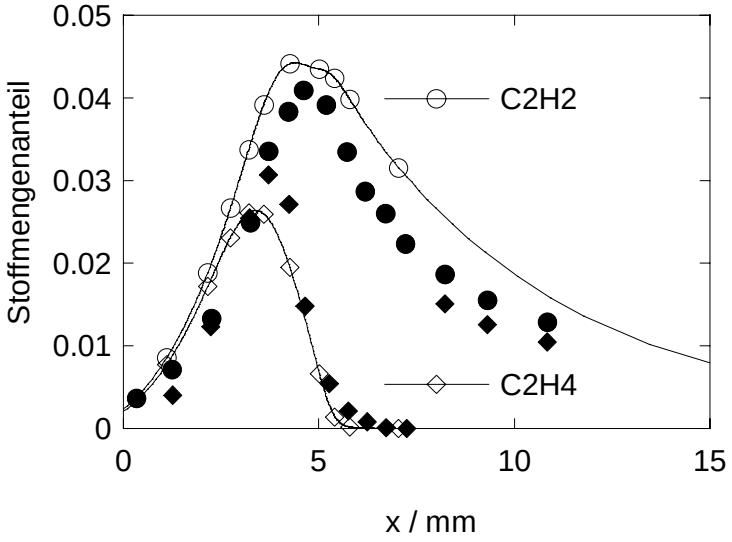



**Abbildung 134,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $C_2H_2$ und $C_2H_4$ in einer brennstoffreichen Propenflamme, p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.32. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata98].

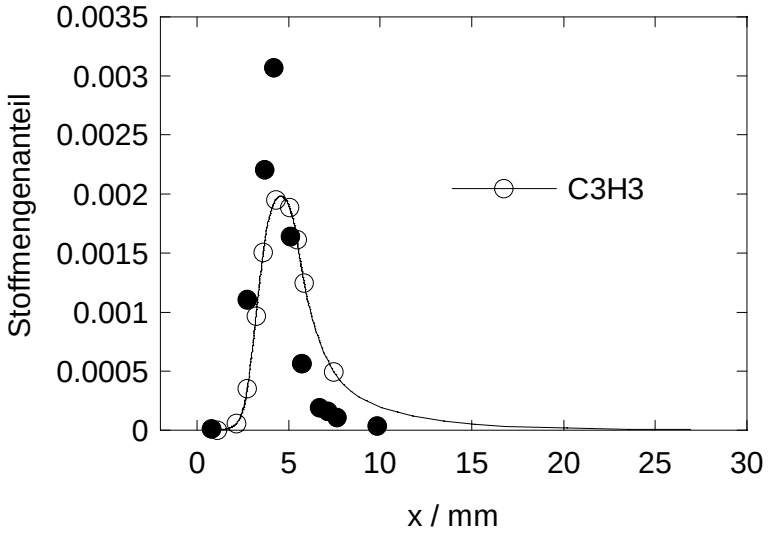



**Abbildung 135,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem Konzentrationsprofil von $C_3H_3$ in einer brennstoffreichen Propenflamme, p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.32. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata98].

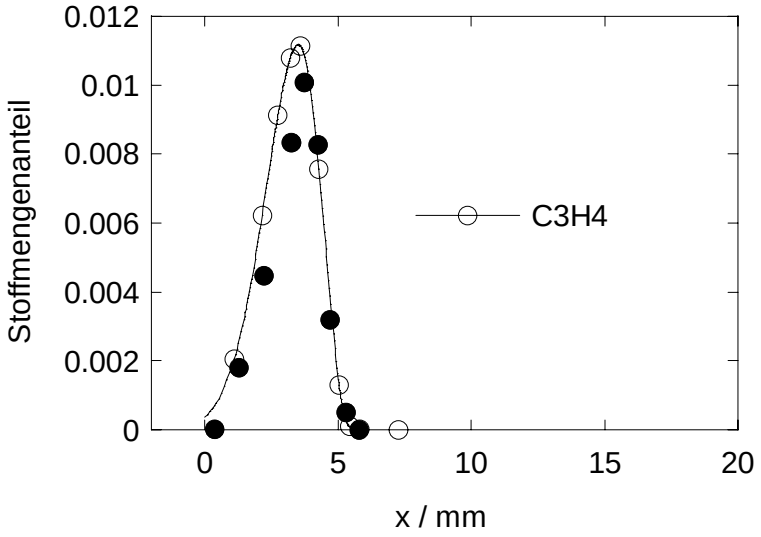



**Abbildung 136,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem Konzentrationsprofil von $C_3H_4$ in einer brennstoffreichen Propenflamme, p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.32. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata98].

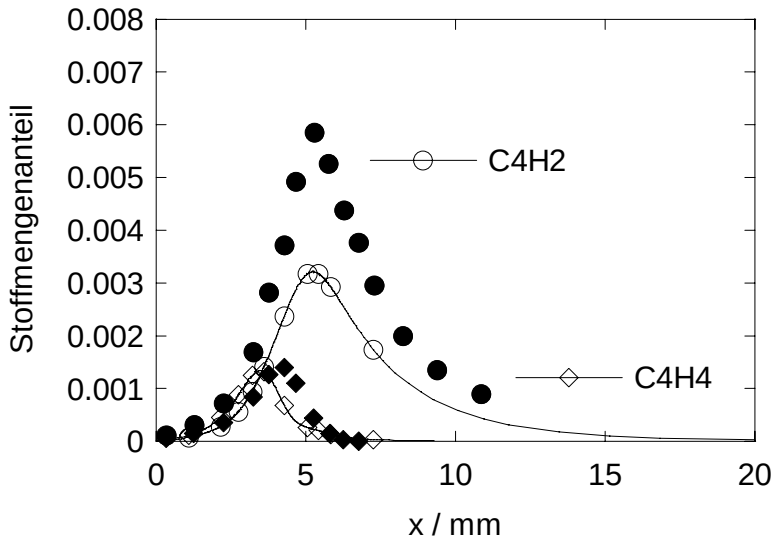



**Abbildung 137,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $C_4H_2$ und $C_4H_4$ in einer brennstoffreichen Propenflamme, p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.32. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata98].

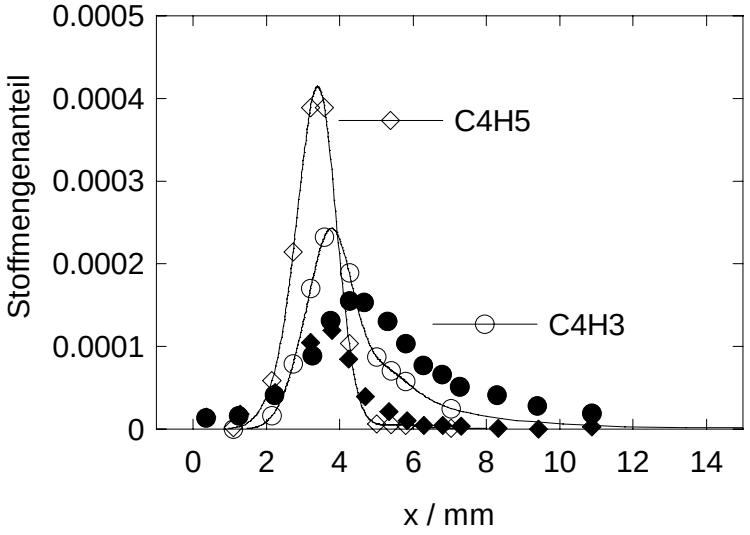



**Abbildung 138,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenen Konzentrationsprofilen von $C_4H_5$ und $C_4H_3$ in einer brennstoffreichen Propenflamme, p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.32. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata98].

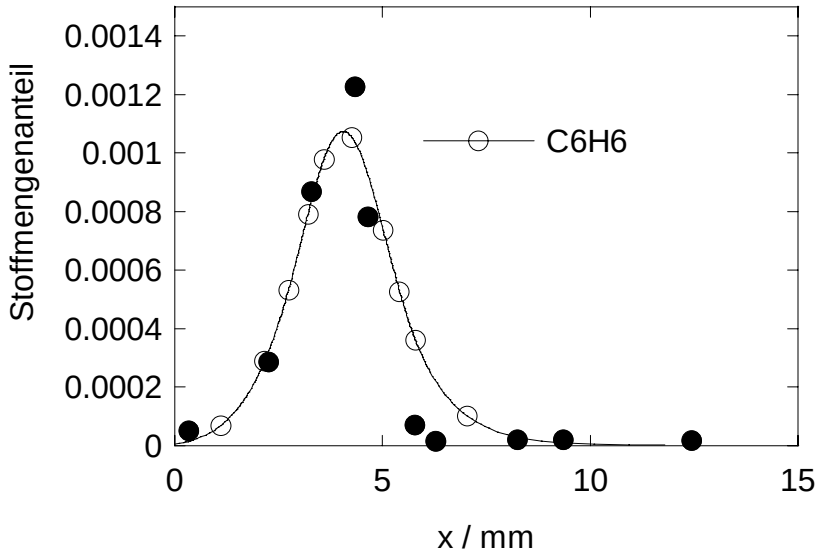



**Abbildung 139,** Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem Konzentrationsprofil von $C_6H_6$ in einer brennstoffreichen Propenflamme, p=50,0 mbar, $v_u$ = 50,0 cm/s, $\Phi$ = 2.32. Linie mit Punkten: Simulation, Punkte: Messungen von Atakan et al. [Ata98].

**Vergleichstabelle**

| | **Ethin** | | | | **Ethin / Propen** | | | | **Propen** | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Spezies** | **Stoffmengen-anteil** | | **$x_{max}$ / mm** | | **Stoffmengen-anteil** | | **$x_{max}$ / mm** | | **Stoffmengen-anteil** | | **$x_{max}$ / mm** | |
| | exp | sim | exp | sim | exp | sim | exp | Sim | exp | sim | exp | sim |
| $CH_2$ | - | - | - | - | - | - | - | - | 8,9E-4 | 8,1E-4 | 4,2 | 5,0 |
| $CH_3$ | 2,4E-3 | 8,7E-4 | 1,4 | 1,7 | 4,1E-3 | 6,6E-3 | 3,1 | 2,9 | 1,0E-2 | 8,0E-3 | 4,2 | 4,0 |
| $CH_4$ | 2,0E-3 | 4,2E-4 | 1,0 | 0,8 | 7,2E-3 | 5,5E-3 | 3,1 | 2,4 | 3,1E-2 | 1,1E-2 | 3,7 | 3,7 |
| $C_2H_2$ | - | - | - | - | - | - | - | - | 3,7E-2 | 4,4E-2 | 4,6 | 4,4 |
| $C_2H_4$ | 3,4E-3 | 3,3E-3 | 1,0 | 0,7 | 1,9E-2 | 2,0E-2 | 2,6 | 2,2 | 3,4E-2 | 2,7E-2 | 3,7 | 3,4 |
| $C_2H_5$ | 9,9E-5 | 8,0E-6 | 0,2 | 0,4 | 2,7E-4 | 8,0E-5 | 2,1 | 2,6 | 3,3E-4 | 1,0E-4 | 3,2 | 3,4 |
| $C_2H_6$ | 9,2E-4 | 5,2E-5 | 0,6 | 0,6 | 1,9E-3 | 2,6E-3 | 2,1 | 1,5 | 1,7E-3 | 2,0E-3 | 3,2 | 2,6 |
| $C_3H_3$ | 7,0E-4 | 9,3E-4 | 2,4 | 1,9 | 1,3E-3 | 1,6E-3 | 2,6 | 3,5 | 3,1E-3 | 1,9E-3 | 3,7 | 4,3 |
| $C_3H_4$ | 1,5E-3 | 5,6E-4 | 1,0 | 1,3 | 6,6E-3 | 8,0E-1 | 2,6 | 2,6 | 1,0E-2 | 1,1E-2 | 3,7 | 3,6 |
| $C_3H_5$ | 3,5E-5 | 7,1E-5 | 1,4 | 0,5 | 2,5E-3 | 2,4E-3 | 2,6 | 2,3 | 3,5E-3 | 4,2E-3 | 3,2 | 3,3 |
| $C_4H_2$ | 9,6E-3 | 2,9E-3 | 2,4 | 2,2 | 2,0E-3 | 4,0E-3 | 4,1 | 3,7 | 5,9E-3 | 3,7E-3 | 5,2 | 5,1 |
| $C_4H_3$ | 2,1E-4 | 7,9E-5 | 2,4 | 1,3 | 1,7E-4 | 3,0E-4 | 3,6 | 2,6 | 1,6E-4 | 2,5E-4 | 4,2 | 4,0 |
| $C_4H_4$ | 5,4E-4 | 1,4E-4 | 1,4 | 1,6 | 4,4E-4 | 1,0E-3 | 3,1 | 2,4 | 1,4E-3 | 1,8E-3 | 4,2 | 3,5 |
| $C_4H_5$ | 1,3E-5 | 1,1E-5 | 1,4 | 1,2 | 1,3E-4 | 2,1E-4 | 2,6 | 2,4 | 1,2E-4 | 4,1E-4 | 3,7 | 3,4 |
| $C_4H_6$ | 1,0E-4 | 3,7E-5 | 1,4 | 1,2 | 3,1E-4 | 1,0E-3 | 2,6 | 2,1 | 1,0E-3 | 3,0E-3 | 3,7 | 3,0 |
| $C_6H_6$ | 2,3E-4 | 1,7E-4 | 1,4 | 1,6 | 8,1E-4 | 6,0E-4 | 3,3 | 3,3 | 1,2E-3 | 1,1E-3 | 4,2 | 4,1 |
| CO | 3,3E-1 | 3,4E-1 | 12 | 12 | - | - | - | - | 4,0E-1 | 4,0E-1 | 17 | 17 |
| $CO_2$ | 2,3E-2 | 3,8E-2 | 12 | 12 | - | - | - | - | 2,1E-2 | 2,3E-2 | 17 | 17 |
| $H_20$ | 1,0E-1 | 7,7E-2 | 12 | 12 | - | - | - | - | 1,5E-1 | 1,7E-1 | 5-7 | 5-6 |
| $H_2$ | 1,1E-1 | 1,1E-1 | 12 | 12 | - | - | - | - | 2,6E-1 | 3,0E-1 | 17 | 17 |

**Tabelle 41,** Vergleichstabelle, Spezieskonzentrationen und Brennerabstand, Korrektur der Brennerabstände: Ethin: -1,3 mm; Ethin/Propen : -1,6 mm, Propen: -1,7 mm

## 6.5 Diskussion und Analyse der chemischen Struktur brennstoffreicher C2-C3-Flammen und der Reaktionswege zum Benzol

Voraussetzung zur Analyse des hier vorgestellten Mechanismus bezüglich der Rußbildung ist seine umfangreiche unabhängige Validierung. Im Kapitel 6.4 werden die Ergebnisse der Simulationsrechnungen wiedergeben und es wird gezeigt, dass für eine Vielzahl von Brennstoffen Flammengeschwindigkeiten, Zündverzugszeiten und Spezieskonzentrationsprofile in überwiegend sehr guter Überstimmung mit den experimentellen Werten numerisch vorhergesagt werden.
In diesem Kapitel werden die Strukturen der untersuchten brennstoffreichen Flammen und daran anschließend die Reaktionswege zum Benzol diskutiert.

### 6.5.1 Flammenstrukturen

**Stabile Spezies, Hauptprodukte**

Im vorhergehenden Kapitel werden in den Abbildungen 119 – 139 und in Tabelle 41 die Ergebnisse der gemessenen und berechneten Konzentrationen der stabilen Endprodukte dargestellt. Man erkennt, dass die simulierten Konzentrationen für alle Flammen[219] gut mit den experimentell bestimmten Werten übereinstimmen.
Es fällt auf, dass im Fall der Ethinflamme die berechnete Maximal-Konzentration für $CO_2$ ca. 50 % über dem gemessenen Wert liegt bei einem geschätzten Messfehler von 30 %. Diese Abweichung ist ohne spezifische Änderungen am Mechanismus deutlich größer, erst durch die Hinzunahme der Zerfalls[220] der Reaktion, HCCO ↔ CH + CO, ergeben sich für alle Flammen niedrigere Konzentrationen für $CO_2$ und für die Propenflamme eine Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Diese Änderung am Mechanismus bewirkt auch für die Konzentrationsprofile anderer Spezies bessere Resultate.

[219] Im Falle der Ethin-Propen-Flamme liegen keine Messwerte für die stabilen Endprodukte vor
[220] Frank et al. (1988)

Es ist darauf hinzuweisen, dass der Einfluss dieser neu aufgenommenen Reaktion und ihrer Rückreaktion stark von den thermodynamischen Daten und von der Luft-Brennstoff-Mischung abhängt, so dass eine Untersuchung der Auswirkungen für andere Brennstoffe und Mischungsverhältnisse erforderlich erscheint. Erste Simulationsrechnungen zeigen, dass im Fall einer Methanflamme[221] sich die berechneten CH-Konzentrationen im fetten Bereich vergrößern, während sie für magere Gemische erniedrigt werden. Weitere kinetische und thermodynamische Messungen und Rechnungen zu diesem Reaktionssystem sind wünschenswert.

**Intermediate, Nebenprodukte, Benzol**

Die gemessenen und berechneten Konzentrationsprofile der für die Rußbildung relevanten Spezies $C_3H_3$, $C_4H_3$, $C_4H_5$, $C_6H_6$ sind für alle drei untersuchten Flammen in den Abbildungen 119, 125,135; 121,128,138; 122,129,138; 120,130,139 im vorhergehenden Kapitel dargestellt, für die Spezies $CH_3$, $C_2H_4$, $C_3H_4$, $C_4H_2$, $C_4H_4$ werden in den Abbildungen 123,133; 124,134; 126,136; 127,137; 127, 137 Profile nur für die Ethin-Propen- und die Propen-Flamme wiedergeben und das Ethin-Profil, das nur für die Propenflamme vorliegt, in Abbildung 134. In Tabelle 41 finden sich für alle Flammen und Spezies experimentelle und simulierte Werte für die Konzentrationsmaxima und ihre Lage. Es zeigt sich, dass im Allgemeinen die Konzentrationsprofile der intermediären Spezies sehr gut durch die Rechnungen reproduziert werden. In fast allen Fällen liegen die Maximalkonzentrationen innerhalb der von den Experimentatoren mit einem Faktor zwischen 2 und 3 geschätzten experimentellen Fehlergrenzen oder besser, für massenspektrometrisch geeichte, stabile Spezies wie $C_2H_2$, $C_2H_4$ und $C_6H_6$ werden sie ebenfalls innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen von 30 % vorhergesagt.
Die Konzentrationsprofile der für die Rußbildung relevanten C4-Spezies werden für alle drei Flammen in guter Übersteinstimmung mit den experimentellen Werten simuliert, wobei die Maximalkonzentrationen im Fall der Ethin-Propen-Mischflamme im Vergleich höher liegen.

[221] Berg et al. (2000)

Neben den C4-Spezies waren die gemessenen Konzentrationen von $C_3H_3$ als Schlüsselspezies in der Benzolbildung und von Benzol selber Referenz für die Änderungen am Mechanismus. Auch für diese Spezies liegen die berechneten Konzentrationsprofile in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.
Der vorliegende Mechanismus ist somit in der Lage, für einen C2 (Ethin) und einen C3 (Propen) Brennstoff und eine gemischte C2-C3-Brennstoff-Flamme (Ethin-Propen, 1:1) die Konzentrationsprofile der für die Rußbildung relevanten und anderer wichtiger Spezies korrekt vorherzusagen.

### 6.5.2 Reaktionswege zum Benzol

Schwerpunkt der Diskussion sind die Reaktionen, die für die Benzolbildung verantwortlich sind. Die Bildung der in diesen Reaktionen auftretenden Übergangspezies (Intermediate) wird durch die Abbauprozesse der Brennstoffe bestimmt, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

**Brennstoffabbau**

Für die Ethin- und die Propenflamme wurden Reaktionsflussanalysen durchgeführt. Im Fall der Ethinflamme sind die Hauptabbauwege bei hohen Temperaturen die Reaktionen

$$C_2H_2 + O \leftrightarrow HCCO + H \quad (6.14)$$
$$C_2H_2 + O \leftrightarrow {}^3CH_2 + CO \quad (6.15)$$

gefolgt von

$$HCCO \leftrightarrow CH + CO \quad (6.16)$$
$$HCCO + H \leftrightarrow {}^3CH_2 + CO \quad (6.17)$$

Wie auch in der Arbeit von Frenklach und Wang beschrieben[222] läuft der Ethinabbau im Niedertemperaturbereich der Vorheizzone vorwiegend über die Reaktion

$$C_2H_2 + H \leftrightarrow C_2H_3 \quad (6.18)$$

[222] Frenklach, M.; Wang, H.; S. 209 (1997)

Dies ergibt sich aus einer ebenfalls durchgeführten Reaktionssensitivitätsanalyse.
Der Abbau von Propen läuft vorwiegend über H-Abstraktion zu $C_3H_5$

$$C_3H_6 + H \leftrightarrow C_3H_5 + H_2 \tag{6.19}$$

und über H-Atom-Addition

$$C_3H_6 + H \leftrightarrow n\text{-}C_3H_7 \tag{6.20}$$

zu n-Propyl.

Das Allyl-Radikal reagiert fast vollständig zu Allen, welches teilweise zu Propin isomerisiert. Die Hauptabbaukanäle für beide $C_3H_4$-Moleküle sind der Zerfall zu $C_2H_2$ und $CH_2$ und die Bildung von $C_3H_3$ über H-Abstraktion. Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung für die Konzentrationsprofile der $C_3H_x$ Spezies unterstützt die Ergebnisse der Reaktionsflussanalyse.

**Bildung von $C_3H_3$ und $C_4H_x$**

Es wurden für alle drei Flammen Reaktionsflussanalysen durchgeführt.
Wichtig für die Propargylbildung sind in allen Flammen die Reaktionen

$$C_2H_2 + {}^3CH_2 \leftrightarrow C_3H_3 + H \tag{6.21}$$
$$C_2H_2 + {}^1CH_2 \leftrightarrow C_3H_3 + H \tag{6.22}$$

In der Ethinflamme wird $C_3H_3$ fast ausschließlich über diese beiden Reaktionen gebildet, wobei die Reaktion (6.21) einen deutlich größeren Anteil besitzt. In der Ethin-Propen-Mischflamme und der Propenflamme vergrößert sich der Anteil von Reaktion (6.22) relativ zu (6.21). Mit Propen als Brennstoff führt ein weiterer Weg zum Propargyl über früh in der Flamme gebildetes $C_6H_8$.

$$C_3H_5 + C_3H_5 \rightarrow C_6H_8 + H + H \tag{6.23}$$
$$C_6H_8 + H \rightarrow C_3H_6 + C_3H_3 \tag{6.24}$$

Erst durch Hinzunahme von Reaktion (6.23), deren Geschwindigkeitskoeffizient mit dem Wert der analogen Reaktion zweier Vinylradikale geschätzt wurde[223] und Reaktion (6.24), analog zur Reaktion von Allen mit Propargyl[224], die bereits in der Arbeit von Atakan et al. als wichtig für die Benzolbildung diskutiert wurde, werden sowohl die $C_3H_3$- und damit verbunden auch die Benzol Konzentrationsprofile korrekt vorhergesagt. Die früh in der Flamme gemessenen hohen Konzentrationen von $C_6H_x$ Spezies können nur durch Reaktionen unter C3-Spezies erklärt werden, da C1-, C2-Spezies noch nicht in höheren Konzentrationen vorliegen. Da nur sehr wenige gesicherte kinetische Daten in der Literatur vorliegen, sind weitere kinetische Untersuchungen zur Klärung des genauen Mechanismus der frühen $C_6H_x$ – Bildung erforderlich.

Eine weiterer Weg zu $C_3H_3$ führt vom Brennstoff Propen, wie bereits bei der Beschreibung des Brennstoffabbaus diskutiert, über die sukzessive H-Atom Abstraktion und die zwei $C_3H_4$ Spezies Allen und Propin.

Aus den Simulationsrechnungen ergibt sich für die Propenflamme der Weg über $C_6H_8$ als Hauptkanal zum Propargyl; Ethin + $^3CH_2$ / $^1CH_2$ und $C_3H_4$ / $C_3H_4P$ + X besitzen einen ca. 30 % geringeren bzw. etwa gleich großen Anteil.

Im Fall der Ethin/Propen-Mischflamme treten alle genannten Reaktionswege auf, wobei die Reaktionen $C_2H_2$ + $^3CH_2$ / $^1CH_2$ die Propargylbildung dominieren; auf den Weg über $C_6H_8$ fällt nur ein geringer Anteil.

Ein Weg zu $C_4H_4$ führt über die Reaktion

$$C_3H_3 + {}^3CH_2 \leftrightarrow C_4H_4 + H \qquad (6.25)$$

Über die unimolekularen Zerfälle von i-$C_4H_5$ und n-$C_4H_5$ wird ebenfalls $C_4H_4$ gebildet, wobei jeweils H-Atome abgespalten werden. Für die Propen und die Ethin-Propen-Flamme liefern die beiden Zerfallskanäle in der Summe den Hauptbeitrag zur $C_4H_4$-Bildung, während der Weg über $C_3H_3$ im Fall der Ethinflamme vorherrscht.

[223] Knyazev et al. (1996)
[224] Hidaka et al. (1989)

Die $C_4H_5$ Radikale entstehen hauptsächlich über die Reaktionsfolge

$$C_3H_3 + CH_3 \leftrightarrow C_4H_6 \quad (6.26)$$
$$C_4H_6 + (H,OH) \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5, n\text{-}C_4H_5 + (H_2, H_2O) \quad (6.27)$$

Dies gilt für alle untersuchten Brennstoffe.

Der potentielle Vorläufer für den ersten aromatischen Ring n-$C_4H_3$ wird über die Reaktionen

$$C_4H_2 + H \leftrightarrow n\text{-}C_4H_3 \quad (6.28)$$
$$C_4H_4 + H \leftrightarrow n\text{-}C_4H_3 + H_2 \quad (6.29)$$

gebildet.

**Bildung und Abbau von Benzol**

Es wurden für alle drei Flammen Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalysen durchgeführt. Die Abb. 140-142 zeigen jeweils die Reaktionen mit den größten Sensitivitätskoeffizienten am Konzentrationsmaximum von Benzol.

Aus den Reaktionsflussanalysen ergibt sich, dass Benzol unabhängig vom Brennstoff fast ausschließlich über die Kombination des Propargylradikals gebildet wird. Da der Reaktionsfluss durch eine Integration über alle Brennerabstände bestimmt wird, ist ein höherer Flussanteil anderer Reaktionen, z.B. im Bereich des Benzol-Konzentrationsmaximums, denkbar.

Die Reaktionssensitivitätsanalysen bestätigen die Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts: Die Reaktionswege, auf denen der Benzolvorläufer $C_3H_3$ gebildet wird, sind brennstoffspezifisch.

Die Reaktionen mit den größten relativen Sensitivitätskoeffizienten sind sowohl für die Ethin- als auch die Propenflamme die Radikal/Atom-Brennstoffreaktionen auf dem Reaktionsweg zu $C_3H_3$.

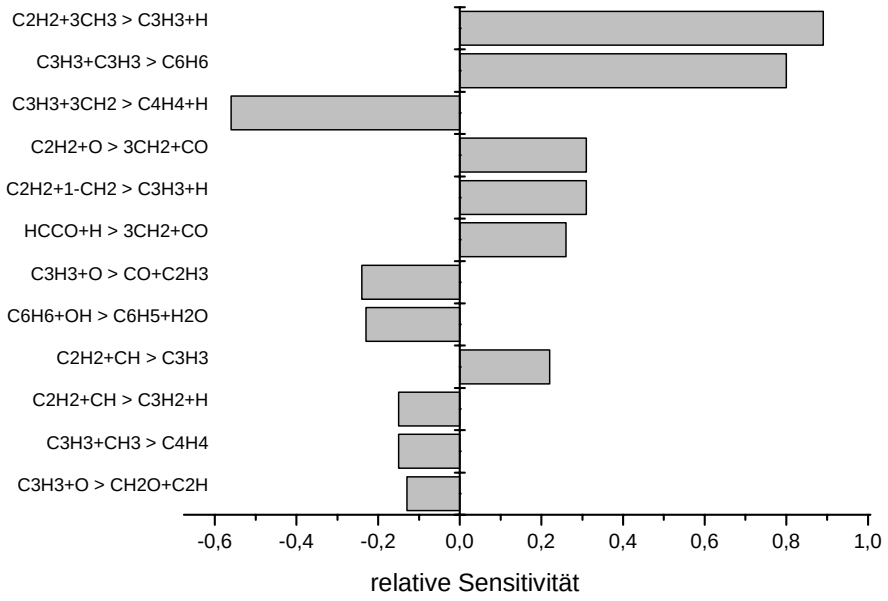



**Abbildung 140,** Sensitivitätsanalyse bezüglich der Benzolbildung einer brennstoffreichen, nicht rußenden $C_2H_2$ / $C_3H_6$ (1:1) / Luft – Mischung. $T_u$ = 298 K**,** $\Phi$ = 2.10, p = 50 mbar. Es sind nur diejenigen Reaktionen mit einem relativen Sensitivitätskoeffizienten größer als 10 % des Maximalwertes dargestellt.

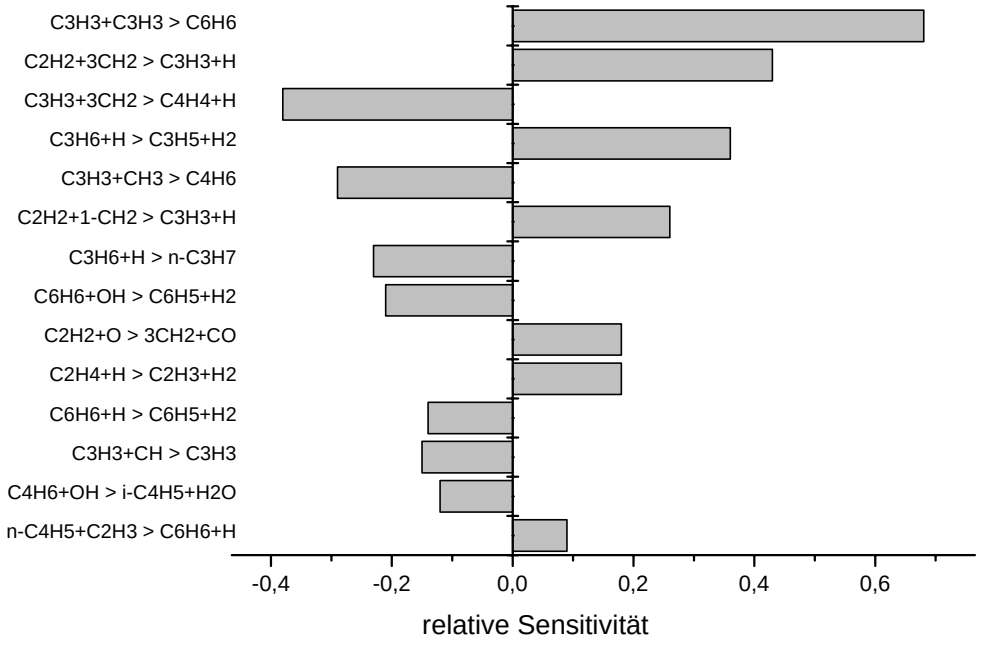



**Abbildung 141,** Sensitivitätsanalyse bezüglich der Benzolbildung einer brennstoffreichen, nicht rußenden $C_2H_2$ / Luft –Mischung. $T_u$ = 298 K, $\Phi$ = 1.93, p = 50 mbar. Es sind nur diejenigen Reaktionen mit einem relativen Sensitivitätskoeffizienten größer als 10 % des Maximalwertes dargestellt.

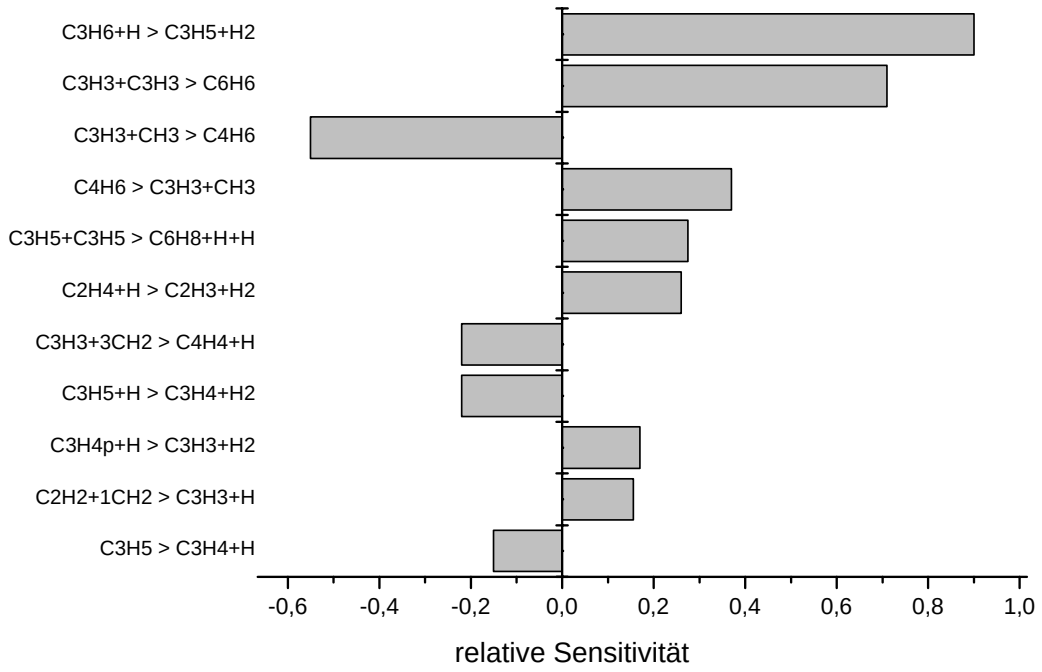



**Abbildung 142,** Sensitivitätsanalyse bezüglich der Benzolbildung einer brennstoffreichen, nicht rußenden $C_3H_6$ / Luft –Mischung. $T_u$ = 298 K, $\Phi$ = 2.32, p = 50 mbar. Es sind nur diejenigen Reaktionen mit einem relativen Sensitivitätskoeffizienten größer als 10 % des Maximalwertes dargestellt.

Für die Ethinflamme besitzt die direkt zu $C_3H_3$ führende Reaktion

$$C_2H_2 + {}^3CH_2 \leftrightarrow C_3H_3 + H \qquad (6.30)$$

den größten relativen Sensitivitätskoeffizienten, während in der Propenflamme durch die Reaktion

$$C_3H_6 + H \leftrightarrow C_3H_5 + H_2 \qquad (6.31)$$

mit $C_3H_5$ eine Spezies entsteht, über die alle Wege zum Propargylradikal in der Propenflamme laufen.

Die Kombinationsreaktion

$$C_3H_3 + C_3H_3 \leftrightarrow C_6H_6 \qquad (6.32)$$

ist für die Ethin- und Propenflamme jeweils die Reaktion mit dem zweithöchsten relativen Sensitivitätskoeffizienten.

In der Ethin-Propen-Flamme stellen erwartungsgemäß alle genannten Reaktionen die mit den größten relativen Sensitivitätskoeffizienten.

Weitere die Benzolbildung fördernde Reaktionen sind allgemein solche, in denen Spezies entstehen, die in den genannten Reaktionen als Edukte auftreten. So finden sich die zu $C_3H_3$ oder $^3CH_2$ führenden Reaktionen

$$C_2H_2 + {}^3CH_2 \leftrightarrow C_3H_3 + H \quad (6.33)$$
$$C_2H_2 + {}^1CH_2 \leftrightarrow C_3H_3 + H \quad (6.34)$$
$$C_2H_2 + O \leftrightarrow {}^3CH_2 + CO \quad (6.35)$$
$$HCCO + H \leftrightarrow {}^3CH_2 + CO \quad (6.36)$$

unter den sensitivsten für die Ethinflamme.

Für Propen als Brennstoff gehören die folgenden Reaktionen

$$C_3H_5 + C_3H_5 \leftrightarrow C_6H_8 + H + H \quad (6.37)$$
$$C_2H_2 + {}^1CH_2 \leftrightarrow C_3H_3 + H \quad (6.38)$$
$$C_3H_4P + H \leftrightarrow C_3H_3 + H \quad (6.39)$$
$$C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2 \quad (6.40)$$

zu den sensitivsten. Die Kinetik der Reaktion (6.37) ist sehr bedeutend für den im letzten Abschnitt beschriebenen Weg zu $C_3H_3$ über früh gebildetes $C_6H_8$. Die Reaktionen (6.38) und (6.40) gehören zu dem Weg über $C_2H_2$ und der Geschwindigkeitskoeffizient von Reaktion (6.39) ist nach dem von Reaktion (6.31) der sensitivste für den Weg zum Propargylradikal über sukzessive H-Abstraktion.

Die für die Benzolbildung sensitivsten Reaktionen der Mischflamme finden sich unter den für die Ethin- und Propenflamme genannten. Darüber hinaus weist die Reaktion

$$n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \leftrightarrow C_6H_6 + H \quad (6.41)$$

mit einem relativen Sensitivitätskeoffzienten von 0,1 auf einen der ebenfalls diskutierten Kanäle zum Benzol, der nicht über das Propargylradikal läuft. Allerdings ist sein Anteil am Gesamtfluss gering, was darauf zurückgeführt werden kann, dass Benzol über einen weiten Bereich der Flamme schnell gebildet und abgebaut wird, ohne das hohe Konzentrationen vorliegen, während der Weg über Reaktion (6.41) nur im Bereich des Konzentrationsmaximums bedeutend ist. In der Reaktionsflussanalyse wird der Massenfluss in eine Spezies über alle Brennerabstände integriert.

Die Analyse des vorliegenden Mechanismus zeigt, dass für die untersuchten, brennstoffreichen, aber nicht rußenden Flammen Benzol fast vollständig über die Kombination des Propargylradikals gebildet wird. Andere vorgeschlagene Kanäle über die C4-Spezies $C_4H_3$ und $C_4H_5$ sind unter den gegebenen Bedingungen (C/O Verhältnis 0,7) von geringer Bedeutung. Berechnungen für die Ethin-Propen-Flamme ohne den $C_3H_3$+$C_3H_3$-Kanal zeigen, dass in diesem Fall maximal 20 % der gemessenen Benzolkonzentration erreicht werden, wobei 90 % des Benzols über $C_4H_5$+$C_2H_2$ gebildet werden. Bei dieser Abschätzung lag in der Simulation die Konzentration von $C_4H_5$ an der oberen Grenze des Fehlerintervalls und wurde zu einer Benzolkonzentration an der unteren Grenze ins Verhältnis gesetzt. Erst bei Konzentrationen von $C_4H_5$, die ein Vielfaches über dem gemessenen Wert liegen, ist eine korrekte Beschreibung bei unveränderter ($C_4H_5$+$C_2H_2$) Kinetik und Thermodynamik zu erwarten. Die Ethinflamme zeigt bei Berechnungen in Abwesenheit von der Propargyl-Kombination einen vergleichbaren Anteil von $C_4H_5$+$C_2H_2$, während in der Propenflamme maximal 10 % über diesen Kanal gebildet werden können. Andere Wege zu Benzol haben keine Bedeutung.

Aus der Reaktionsflussanalyse ergab sich für die Bildung von Phenyl, dass es in allen drei Flammen zu über 90 % aus Benzol entsteht. Reaktionen wie $C_4H_3$+$C_2H_2$ sind für die Bildung nicht bedeutend.

Diese Ergebnisse unterscheiden sich von denen der Arbeit von Frenklach und Wang[225], auf deren Mechanismus zur Rußbildung ein großer Teil des hier vorgestellten Mechanismus beruht. In der von diesen Autoren untersuchten brennstoffreichen

[225] Frenklach, M.; Wang, H. (1997)

Niederdruck-Ethinflamme[226] (20 Torr) konnten die gemessenen Konzentrationen von Benzol auch ohne die Propargyl-Kombination im Rahmen der Ungenauigkeit von Messwerten und der Kinetik korrekt simuliert werden. Für die ebenfalls untersuchte rußende Ethinflamme[227], in der ein deutlich höherer Druck von 90 Torr vorherrschte, besaßen andere Kanäle als die Reaktion (6.32) einen bedeutenden Anteil, jedoch konnte auf die Propargyl-Kombination in dem Modell nicht verzichtet werden.

Es ist darauf hinzuweisen, dass Frenklach und Wang deutlich brennstoffreichere Flammen mit ebenso deutlich niedrigeren Maximaltemperaturen als Referenzexperimente dienten (1800-1900 K zu 2400-2600 K). Somit stehen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit dazu nicht im Widerspruch. Frenklach und Wang betonen in ihren Arbeiten zur Rußbildung die Bedeutung der den Reaktionsmodellen zugrunde liegenden thermodynamischen Daten[228, 229]. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen diese Sichtweise.

Somit lässt sich zusammenfassend feststellen, dass für die Brennstoffe Ethin und Propen sowie eine Mischflamme aus beiden bei brennstoffreichen Bedingungen und Flammentemperaturen, die deutlich über 2000 K liegen, die Kombination von $C_3H_3$ die entscheidende Reaktion zu Bildung des ersten aromatischen Rings darstellt.
Die Bildung des Benzolvorläufers Propargyl ist brennstoffspezifisch und geschieht für Ethin direkt durch die Reaktion des Brennstoffs mit $CH_2$, während für Propen neben sukzessiver H-Abstraktion und Reaktionen von $C_2H_2$ mit $CH_2$ ein wichtiger Weg über früh gebildetes $C_6H_8$ führt.

[226] Westmoreland et al. (1989)
[227] Bockhorn et al. (1983)
[228] Wang, H.; Frenklach, M. (1993)
[229] Wang, H.; Frenklach, M. (1994)

# 7 Zusammenfassung

## 7.1 Allgemeines zur Durchführung der Messungen

### 7.1.1 Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten mittels LIF von OH(v=0,1)

Die nachfolgend angegebenen Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen von Alkylradikalen mit O-Atomen wurden nach der Absolutmethode bestimmt. Die Reaktionen wurden in einer quasi-statischen Reaktionszelle untersucht, wobei die Reaktanten über Co-Photolyse von Dialkylketonen und $SO_2$ bei 193 nm erzeugt wurden. Das bei den Reaktionen auftretende Reaktionsprodukt OH wurde mit laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) nachgewiesen und Geschwindigkeitskoeffizienten aus der Analyse der gemessenen Intensitätsprofile gewonnen. Durch eine Kalibrierung der Intensitäten von OH(v=0) und OH(v=1) unter Verwendung der zugehörigen Einsteinkoeffizienten konnte das Konzentrationsverhältnis OH(v=0) / OH(v=1) ermittelt werden. Alle Messungen wurden bei Temperaturen um 298 K und Drücken von 5-7 mbar ausgeführt.

### 7.1.2 Produktuntersuchungen mittels FT-IR-Spektroskopie

In den Experimenten wurden Alkylradikale und Sauerstoff-Atome durch Co-Photolyse geeigneter Vorläufersubstanzen erzeugt und nach Ablauf aller Reaktionen des Systems die stabilen Endprodukte IR-spektroskopisch untersucht. Es wurde ein Verfahren zur Spektrenauswertung erarbeitet, das es erlaubt, die Konzentrationen von Produkten auch bei überlagerten Banden zu eichen und über absolute Massenbilanzen das Reaktionssystem zu kontrollieren. Die Verwendung verschiedener Radikalvorläufer und begleitende Simulationsrechnungen sicherten die Ergebnisse zusätzlich ab. Die Messungen wurden in einer statischen Reaktionszelle bei Temperaturen um 298 K und einem Druck von 4 mbar durchgeführt.

## 7.2 Reaktionen von Alkylradikalen mit O-Atomen

**Methyl + O**

Für die Reaktion von Methylradikalen mit O-Atomen konnte durch eine Eichung der C-Atomhaltigen Endprodukte mit Ausnahme von Formaldehyd und des verbrauchten Radikalvorläufers Methyliodid eine vollständige Massenbilanz erhalten werden. Aus der Differenz der Stoffmengen von Vorläufersubstanz und Produkten wurde die Konzentration des schwer zu eichenden Produktes Formaldehyd bestimmt. In begleitenden Simulationsrechnungen konnten für verschiedene Mischungen der Vorläufersubstanzen die Konzentrationen der Endprodukte korrekt vorhergesagt werden. Es ergaben sich die folgenden Produktkanalanteile:

$$CH_3 + O \rightarrow \mathbf{HCHO + H} \qquad \mathbf{(55 \pm 5)\%}$$

$$\rightarrow \mathbf{CO + H_2 + H} \qquad \mathbf{(45 \pm 5)\%}$$

**Ethyl + O**

Der Geschwindigkeitskoeffizient wurde bei 298 K in einer Absolutmessung bestimmt. Es ergab sich

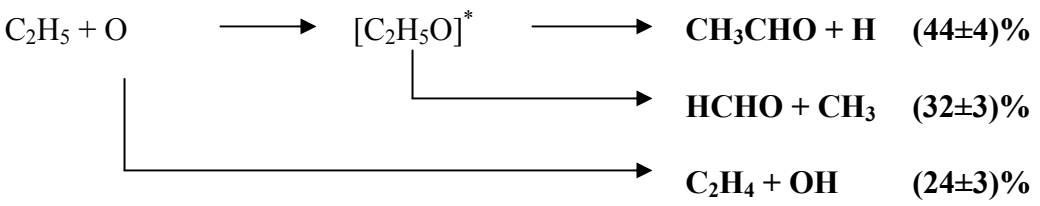
$$\mathbf{k = 1{,}04 \cdot 10^{14} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$$

für $C_2H_5 + O \rightarrow$ Produkte.

Das Konzentrationsverhältnis von **OH(v=0) zu OH(v=1)** wurde zu **1,34 /1** bestimmt. Die nicht thermische Verteilung bestätigt die angenommene Bildung von OH über eine direkte Abstraktion.

In den Experimenten zur Bestimmung des Produktverhältnisses kamen drei verschiedene Ethylradikalvorläufer zum Einsatz ($(C_2H_5)_2CO$, Ethan/$CFCl_3$, Iodethan). Über eine Massenbilanz und Simulationsrechnungen wurde sichergestellt, dass die Endprodukt-konzentrationen nicht durch Folgereaktionen verfälscht werden.

Es ergaben sich die folgenden Produktkanalanteile:




**<u>1-Propyl + O</u>**

Der Geschwindigkeitskoeffizient wurde bei 298 K in einer Absolutmessung bestimmt. Es ergab sich

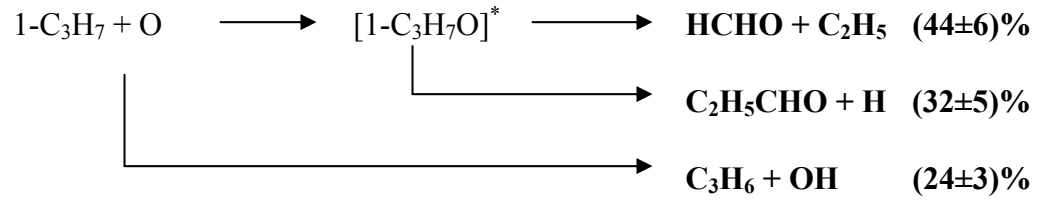
$$\mathbf{k = 8{,}2 \cdot 10^{13} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$$

für 1-$C_3H_7$ + O → Produkte.

Das Konzentrationsverhältnis von **OH(v=0) zu OH(v=1)** wurde zu **1 / 0,82** bestimmt. Die nicht thermische Verteilung bestätigt die angenommene Bildung von OH über eine direkte Abstraktion.

In den Experimenten zur Bestimmung des Produktverhältnisses kamen drei verschiedene 1-Propylvorläufer zum Einsatz ($(1\text{-}C_3H_7)_2CO$, Propan/$CFCl_3$, 1-Iodpropan). Eine Simulationsrechnung, die für alle Reaktionssysteme Alkyl + O ausgeführt wurde, zeigt, dass die Endproduktkonzentrationen nicht durch Folgereaktionen verfälscht wurden.

Es ergaben sich die folgenden Produktkanalanteile:



**2-Propyl + O**

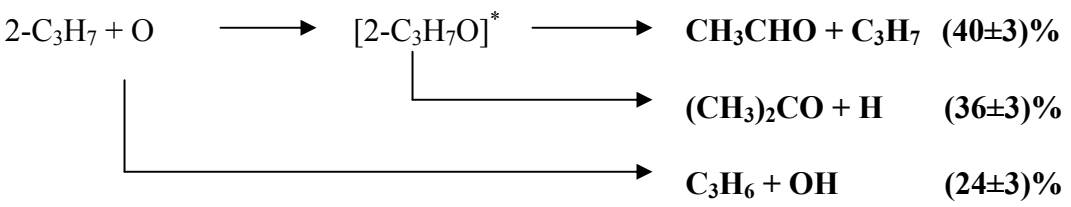
Der Geschwindigkeitskoeffizient wurde bei 298 K in einer Absolutmessung bestimmt. Es ergab sich

$$\mathbf{k = 1{,}14 \cdot 10^{14} \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$$

für $2\text{-}C_3H_7 + O \rightarrow$ Produkte.

In den Experimenten zur Bestimmung des Produktverhältnisses kamen zwei verschiedene 2-Propylvorläufer zum Einsatz ($(2\text{-}C_3H_7)_2CO$, 2-Iodpropan).

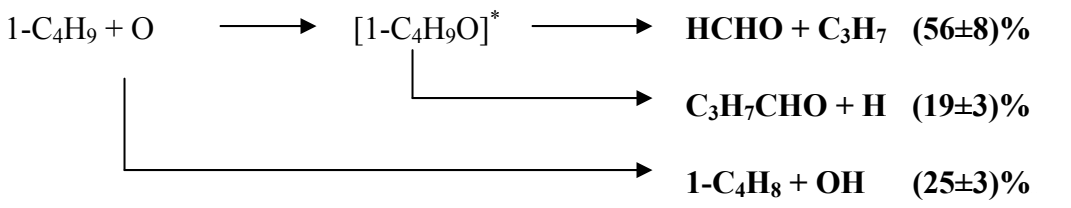
Es ergaben sich die folgenden Produktkanalanteile:




**1-Butyl + O**

In den Experimenten zur Bestimmung des Produktverhältnisses wurde 1-Butyl über die Reaktion von Butan mit Cl-Atomen erzeugt.

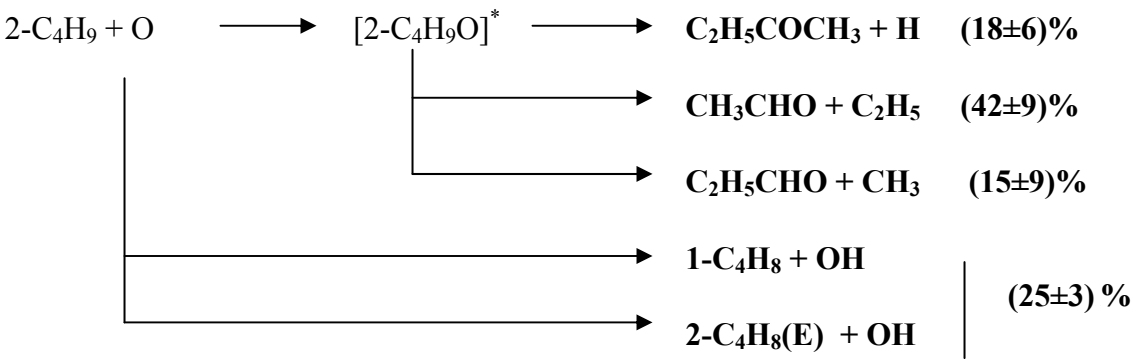
Es ergaben sich die folgenden Produktkanalanteile:



**2-Butyl + O**

In den Experimenten zur Bestimmung des Produktverhältnisses kamen zwei verschiedene 2-Butylvorläufer (2-Iodbutan und Butan/$CFCl_3$) zum Einsatz.

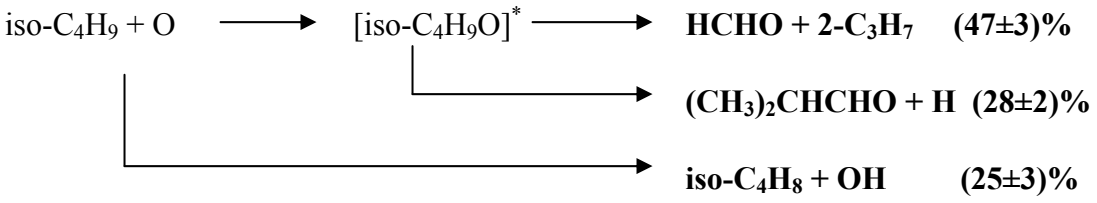
Es ergaben sich die folgenden Produktkanalanteile:




**Isobutyl + O**

In den Experimenten zur Bestimmung des Produktverhältnisses wurde eine Isobutan/$CFCl_3$ Mischung zur Erzeugung von Isobutyl eingesetzt.

Es ergaben sich die folgenden Produktkanalanteile:



**t-Butyl + O**

t-Butyl wurde in zwei Schritten über die Reaktionen von Neopentan mit Cl-Atomen und von Neopentyl mit O-Atomen erzeugt.

Es ergaben sich die folgenden Produktkanalanteile:

$$t\text{-}C_4H_9 + O \longrightarrow [t\text{-}C_4H_9O]^* \longrightarrow \mathbf{(CH_3)_2CO + CH_3} \quad \mathbf{(74\pm3)\%}$$

$$t\text{-}C_4H_9 + O \longrightarrow \mathbf{i\text{-}C_4H_8 + OH} \quad \mathbf{(26\pm3)\%}$$

**Neopentyl + O**

Neopentyl wurde über die Reaktion von Neopentan mit Cl-Atomen erzeugt.

Es ergaben sich die folgenden Produktkanalanteile:

$$neo\text{-}C_5H_{11} + O \longrightarrow [neo\text{-}C_5H_{11}O]^* \longrightarrow \mathbf{HCHO + t\text{-}C_4H_9} \quad \mathbf{(65\pm4)\%}$$

$$[neo\text{-}C_5H_{11}O]^* \longrightarrow \mathbf{(CH_3)_3CCHO + H} \quad \mathbf{(35\pm4)\%}$$

**Vergleich der Reaktionen Alkyl + O**

Die experimentellen Ergebnisse zu den untersuchten Alkyl + O Reaktionen wurden in einer Kooperation durch RRKM-Rechnungen ergänzt und mittels Aktivitäts-Strukturbeziehungen interpretiert. Dabei stand das Verhältnis der beiden Zerfallskanäle der primären Alkoxyradikale über β-C-C- und β-C-H-Bindungsbruch im Mittelpunkt.

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse von Experiment und Rechnung im Vergleich:

| **Primäre Alkylradikale** | **$\Delta E_0$ / kJ mol$^{-1}$** | | | **k(β-C-C) / k(β-C-H)** | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **berechnet** | | **angepasst** | **berechnet** | **exp** |
| $C_2H_5O$ | 9,5 | → | ~ 8 | 0,9 | 0,73 |
| 1-$C_3H_7O$ | 26,6 | → | ~ 13 | 2,9 | 1,4 |
| 1-$C_4H_9O$ | 22,3 | → | ~ 23 | 3,8 | 3,9 |
| Iso-$C_4H_9O$ | 34,0 | → | ~ 19 | 3,9 | 1,6 |
| neo-$C_5$H11O | 44,2 | → | ~ 22 | 8,6 | 1,8 |

In den Fällen des Ethoxy und 1-Butoxy stimmen Rechnung und Experiment sehr gut überein, während in den anderen Fällen erst durch eine teils erhebliche Änderung der berechneten Differenz der Barrierenhöhen der beiden Kanäle $\Delta E_0$ die theoretischen Vorhersagen an das Experiment angepasst werden konnten.

Da sich RRKM-Rechnungen bei kurzlebigen, chemisch aktivierten Alkoxyradikalen im Grenzbereich ihrer Anwendbarkeit bewegen, wurde über die Interpretation mittels Aktivitäts-Strukturbeziehungen zusätzlich eine empirische Charakterisierung gewählt.

Die Formel

$$R = 1 - 0{,}26 \cdot (IP - 8{,}5) + 0{,}015 \cdot N_k^{4{,}38}$$

beschreibt in Abhängigkeit des Ionisierungspotential IP der Alkyl-Abgangsgruppe beim C-C-Bindungsbruch und der Anzahl $N_k$ der C-Atome der längsten C-Atomkette des Alkoxyradikals als Strukturparameter das Kanalverhältnis R = β-C-C / β-C-H in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten und ermöglicht Vorhersagen für noch nicht untersuchte Alkoxyradikale. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefasst.

| **Primäre Alkylradikale** | **$N_k$** | **IP von R / eV** | **k(β-C-C) / k(β-C-H)** | |
|---|---|---|---|---|
| | | | **Rechnung** | **Experiment** |
| Ethoxy | 1 | 9,84 | 0,67 | 0,73 |
| 1-Propoxy | 2 | 8,12 | 1,41 | 1,38 |
| 1-Butoxy | 3 | 8,09 | 2,95 | 2,95 |
| 2-Methyl-1-Propoxy | 2 | 7,37 | 1,61 | 1,68 |
| 2,2-Dimethyl-1-Propoxy | 2 | 6,7 | 1,78 | 1,85 |
| 1-Pentoxy | 4 | 7,85 | 7,7 | - |
| 2-Methyl-1-Butoxy | 3 | 7,25 | 3,2 | - |
| 3-Methyl-1-Butoxy | 3 | 7,93 | 3,0 | - |

## 7.3 Reaktionen von Ethylradikalen mit OH-Radikalen

**Ethyl + OH**

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion von Ethyl mit OH wurde aus der Simulation des gemessenen OH-Intensitätsprofils gewonnen, das sich bei der Verwendung von Ethyliodid als Ethyl-Vorläufer für die Untersuchung der Reaktion Ethyl + O ergibt.

Die numerische Analyse ergab

$$\mathbf{k = 7{,}0 \cdot 10^{13}\ mol \cdot cm^{-3} \cdot s^{-1}}$$

für $C_2H_5 + OH \rightarrow$ Produkte.

## 7.4 Reaktionen von Ethylradikalen mit $O_2$

**Ethyl + $O_2$**

Mittels zeitaufgelöster IR-Spektroskopie in Absorption wurde die Reaktion von Ethyl mit molekularem Sauerstoff untersucht. Dazu wurden zwei Verfahren entwickelt, ein stationäres und ein quasi-stationäres, die beide zeitaufgelöste FT-IR-Step-Scan Messungen in Absorption erlauben. Zur Durchführung der Experimente wurde eine bestehende Apparatur umfangreich modifiziert. In den Messungen wurde die zeitliche Entwicklung der Konzentration des Produktes Ethylperoxyl anhand der charakteristischen und besonders stark absorbierenden IR-Bande der C-O-Streckschwingung verfolgt. Ein Vergleich der aufgenommenen Spektren mit quantenchemischen Rechnungen deutet auf eine Konformation des Ethylperoxyls hin, bei der die Peroxyl-Gruppe nach innen gerichtet ist.

Aus dem Intensitätsprofil des Ethyl-Peroxy-Radikals ließ sich der Geschwindigkeitskoeffizient bei 298 K und 6 mbar bestimmen:

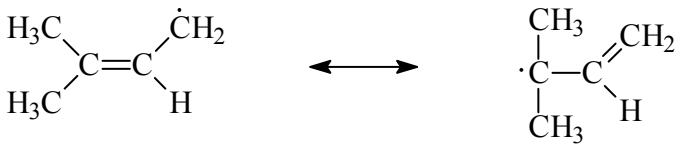
$$\mathbf{k = (1{,}7 \cdot 10^{12} \pm 0{,}5)\ cm^{3} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$$

für $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_5\text{-}OO$

## 7.5 Radikal-Kombinationsreaktion

**3,3-Dimethylallyl + 3,3-Dimethylallyl**

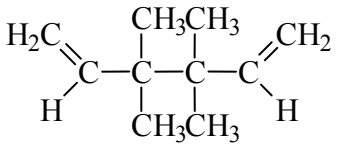
Es wurde die Kombinationsreaktion des 3,3-Dimethylallyradikals mit der statischen Reaktionszelle und FT-IR-Nachweis untersucht. Das 3,3-Dimethylallyradikal mit den beiden mesomeren Grenzstrukturen:



(1) (2)

kombiniert gemäß

(2) + (2)



## 7.6 Modellierung von Verbrennungsprozessen mit detaillierten Reaktionsmechanismen

Auf Grundlage bestehender Mechanismen wurde ein detaillierter Reaktionsmechanismus für die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen (C1-C4) einschließlich der ersten Reaktionsschritte der Rußbildung im Hochtemperaturbereich entwickelt. Die Entstehung von Benzol wurde für C2, C3-Brennstoffe (Ethin und Propen) und eine C2-C3-Brennstoffmischung (Ethin-Propen, 1:1) mit einem konsistenten Mechanismus beschrieben.

Folgende Simulationen dienten zur Überprüfung und Optimierung des Reaktionsmechanismus:

Nulldimensionale, instationäre Berechnungen von Zündverzugszeiten homogener Mischungen und deren Vergleich mit entsprechenden Stoßwellenrohr-Experimenten

Eindimensionale, stationäre Berechnungen von laminaren vorgemischten Flammen und Vergleich der Flammengeschwindigkeiten bzw. der Konzentrationsprofile mit Messungen freier Flammengeschwindigkeiten bzw. Messungen von Konzentrationsprofilen in brennerstabilisierten flachen Flammen.

Für die Brennstoffe Methan, Ethin, Ethen, Ethan, Propen, Propan und 1-Butan werden die Flammengeschwindigkeiten in sehr guter Übereinstimmung mit aktuellen experimentellen Werten beschrieben.

Für die Brennstoffe Methan, Ethen, Ethan, Propen, Propan und 1-Butan werden die Zündverzugszeiten in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten berechnet.

Für eine stöchiometrische, vorgemischte Methanflamme werden die Konzentrationsprofile der Spezies (Endprodukte und wichtige Intermediate) CO, $CO_2$, $H_2$, $H_2O$, OH, $CH_3$, $CH_2$, CH korrekt vorhergesagt. Mit Hilfe einer für dieselbe Flamme durchgeführten Reaktionsflussanalyse wurde ein Reaktionsflussdiagramm erstellt, dass die hohe Sensibilität des in dieser Arbeit experimentell bestimmten Verhältnisses der Reaktionskanäle von $CH_3$ + O zu Formaldehyd und Kohlenmonoxid für den C-Atom-Fluss aufzeigt.

Zur Optimierung der für die Rußbildung relevanten Chemie dienten Konzentrationsprofile, die in brennstoffreichen, nicht rußenden Ethin-, Propen- und Ethin-Propen-Mischflammen gemessen wurden. Die Konzentrationen fast aller C1-C6 Spezies werden mit dem hier vorgestellten Mechanismus im Rahmen der Fehlergrenzen der entsprechenden Experimente korrekt vorhergesagt (Siehe Vergleichstabelle, Kap. 6.5.4.2). Das gilt insbesondere für die Spezies $C_2H_2$, $C_3H_3$(Propargyl), $C_4H_3$, $C_4H_5$ und $C_6H_6$ (Benzol), die für die ersten Schritte der Rußbildung von besonderer Bedeutung sind.

Die Analyse der Reaktionsflüsse über alle Brennerabstände zeigt, dass Benzol für alle untersuchten brennstoffreichen Flammen mit Maximaltemperaturen um 2500 K fast ausschließlich über die Kombination des Propargylradikals gebildet wird. Die Bildung von Propargyl ist brennstoffspezifisch, im Fall von Ethin geschieht sie direkt über Ethin + $CH_{x=1,2}$ Reaktionen, während für Propen neben Wegen über Ethin und sukzessive H-Abstraktion ein Hauptkanal über die Reaktion $C_3H_5 + C_3H_5 \rightarrow C_6H_8 + H + H$ läuft.

# 8 Anhang

## 8.1 Reinstoffspektren

Im Folgenden sind die Reinstoffspektren der für die Analyse verwendeten Substanzen abgebildet, wie in der verwendeten Apparatur bei 295 K und einem Druck von 4 mbar aufgenommen wurden.

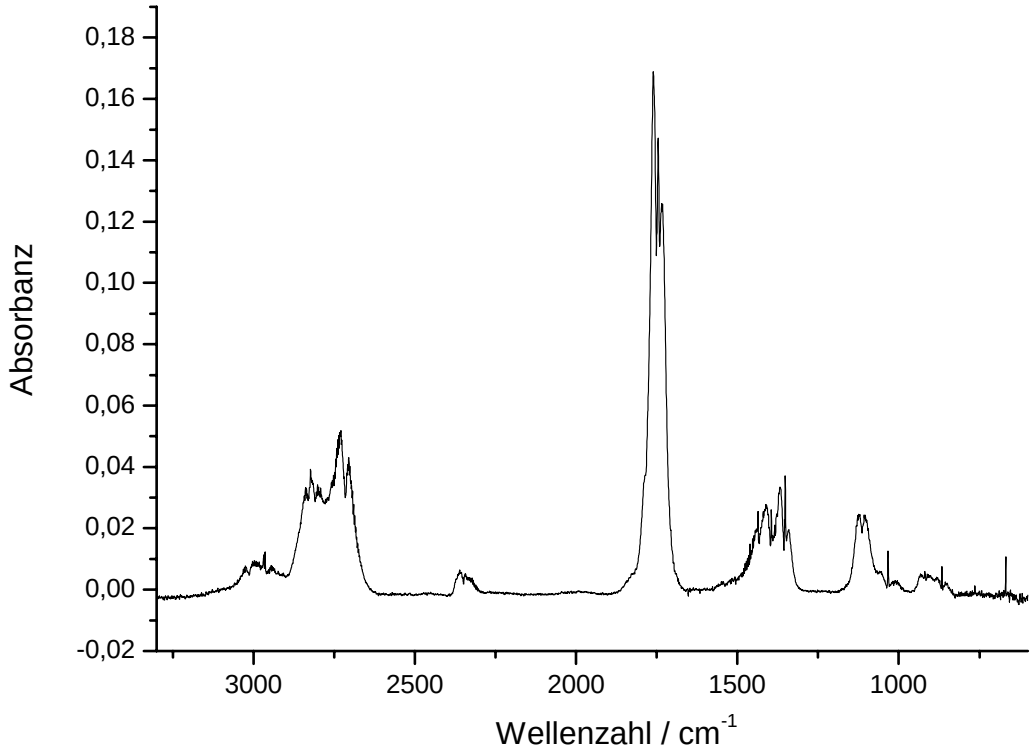



Abbildung 143, IR-Spektrum von Acetaldehyd

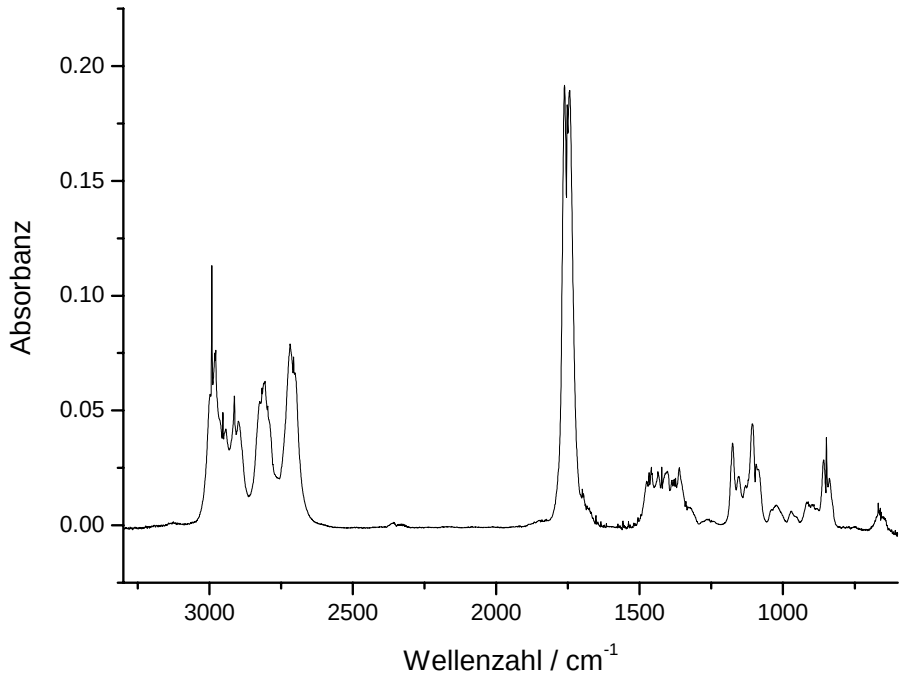



Abbildung 144, IR-Spektrum von Propionaldehyd

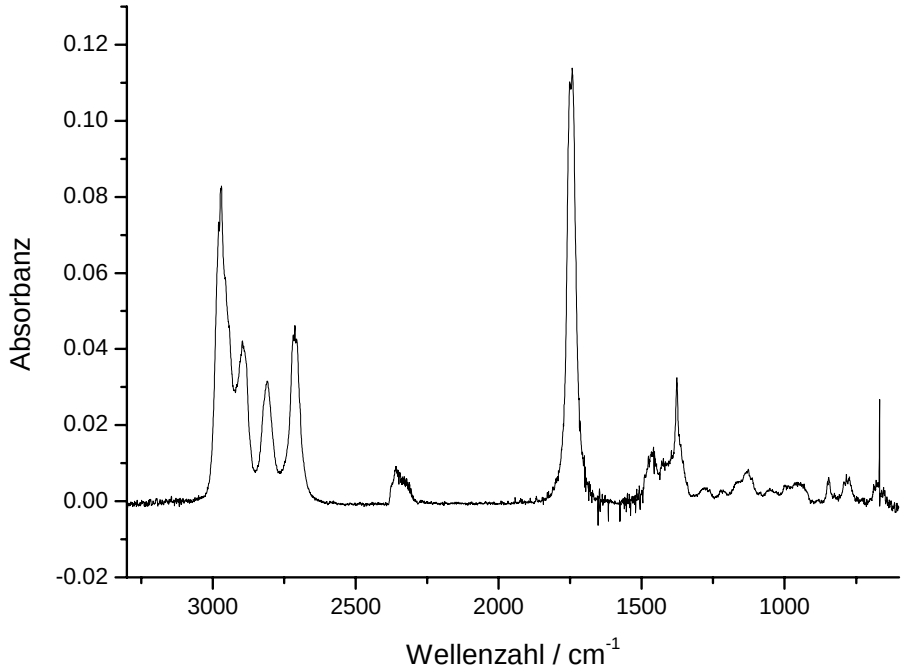



Abbildung 145, IR-Spektrum von Butanal

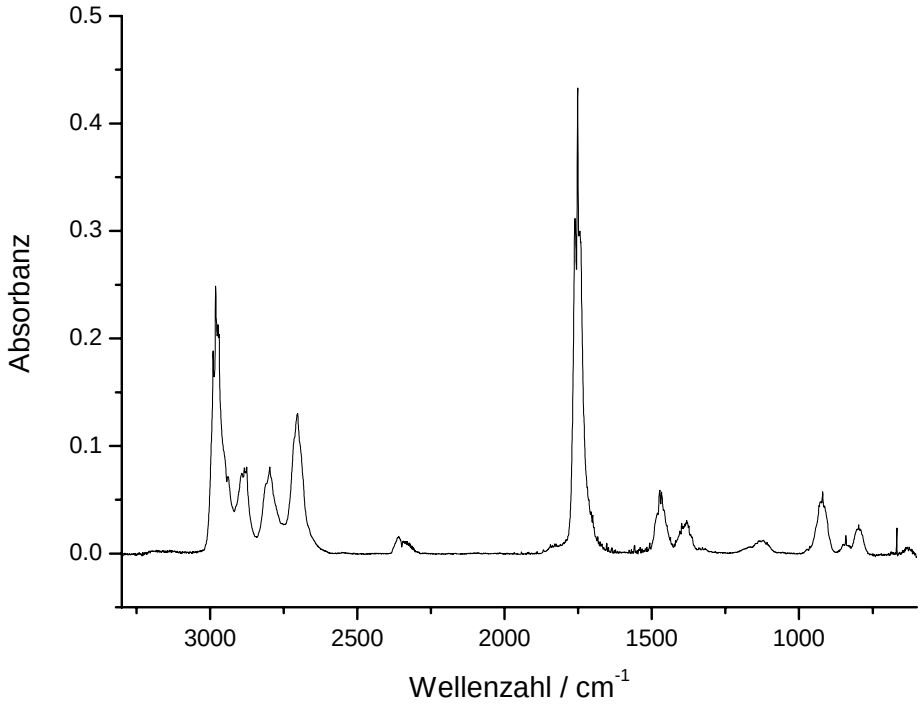



Abbildung 146, IR-Spektrum von Isobutanal

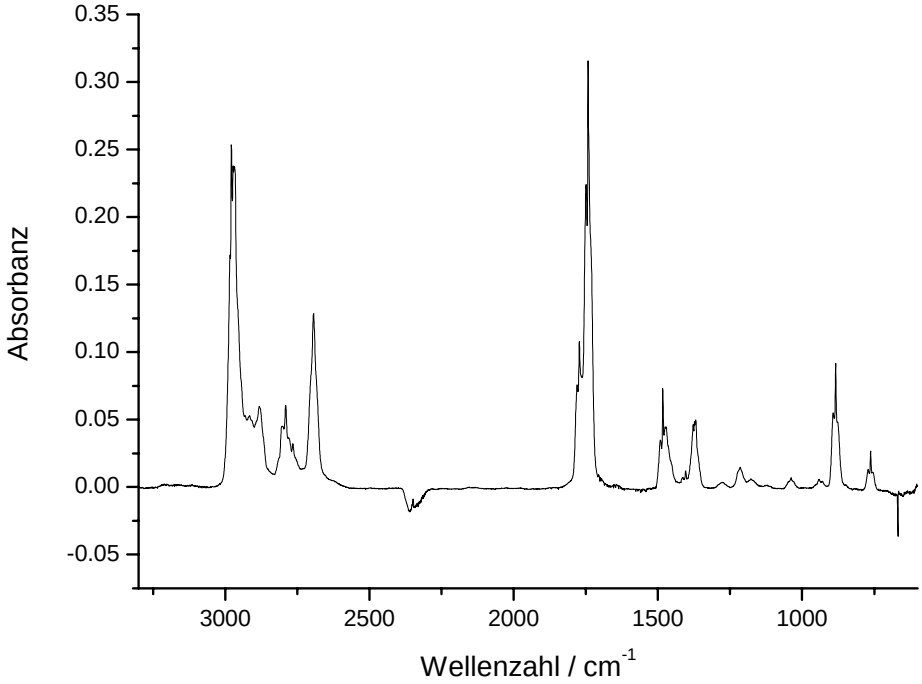



Abbildung 147, IR-Spekrum von Pivaldehyd

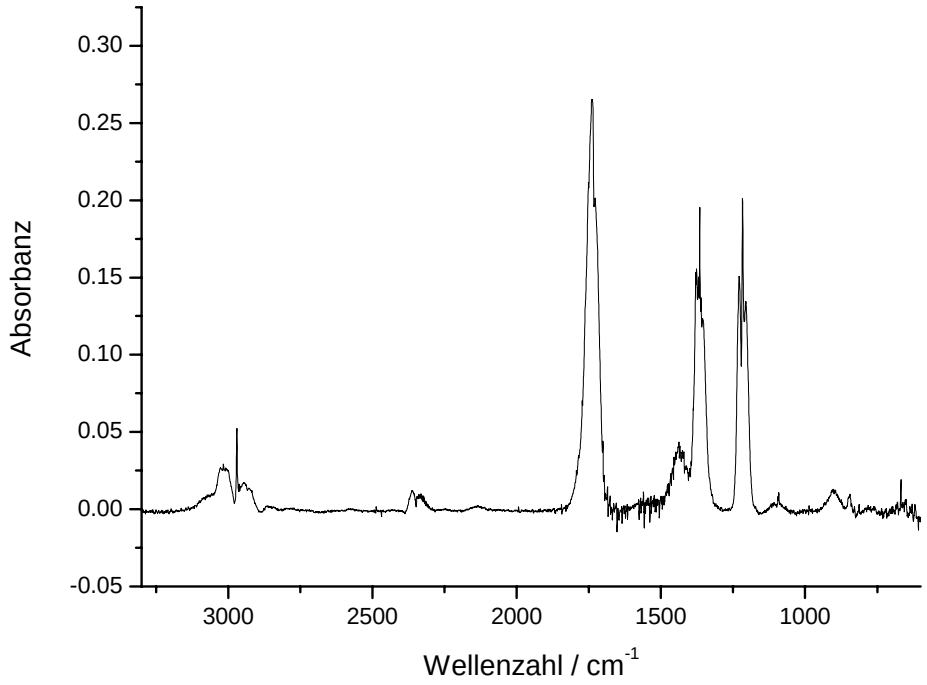



Abbildung 148, IR-Spektrum von Aceton

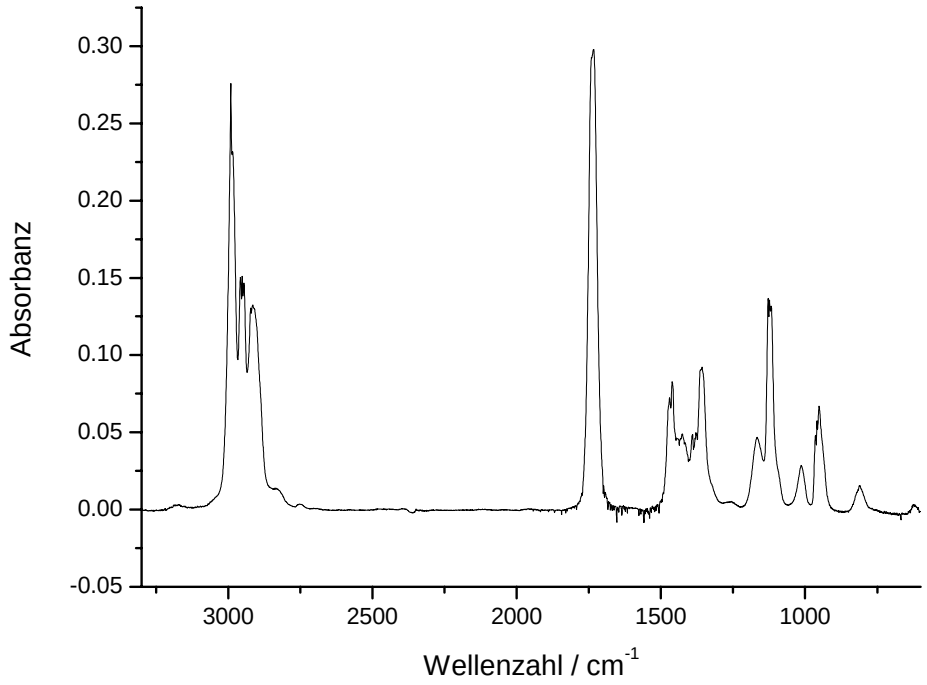



Abbildung 149, IR-Spektrum von Diethylketon

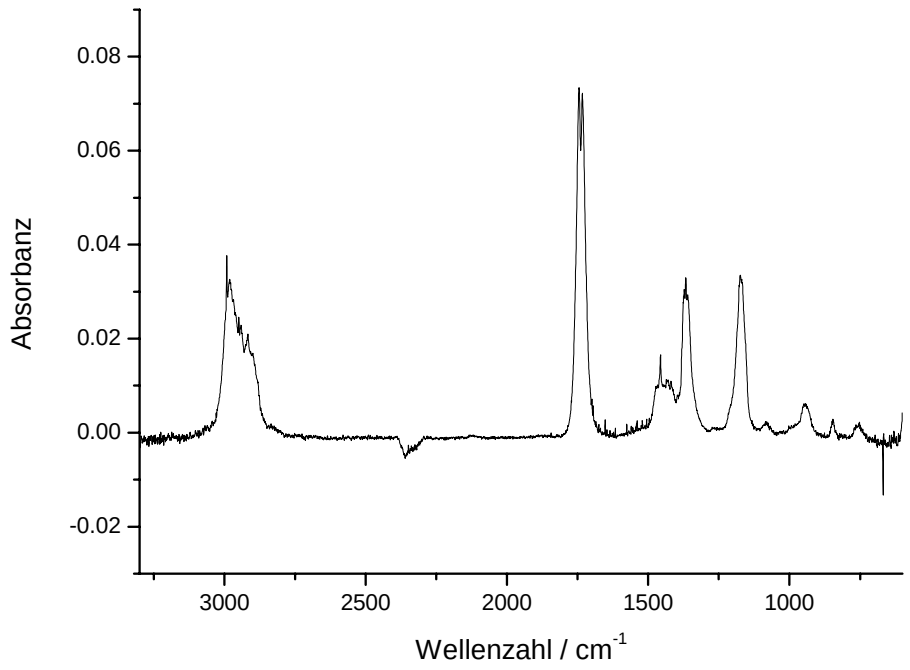



Abbildung 150, IR-Spektrum von Ethyl-methylketon

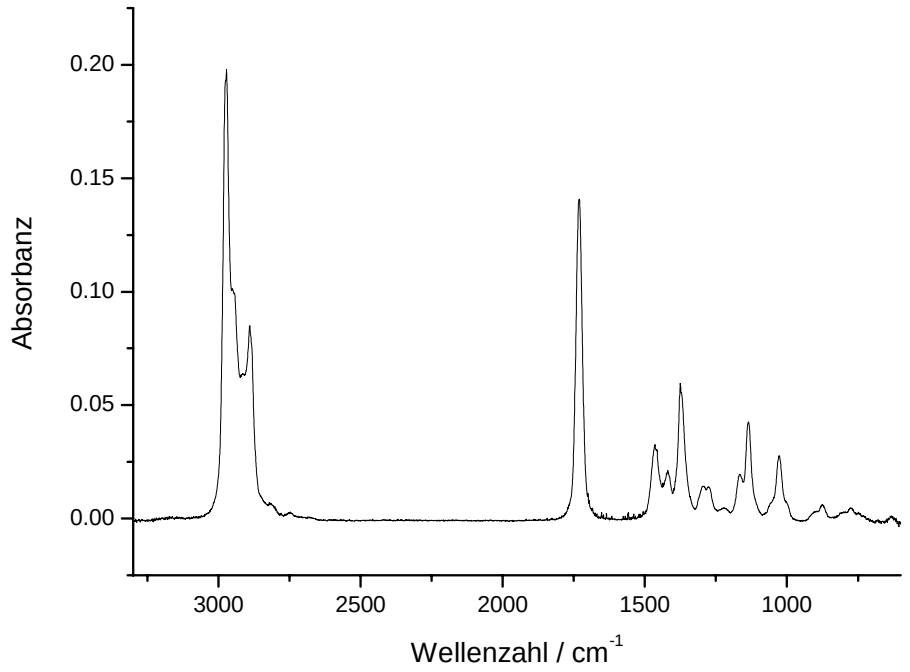



Abbildung 151, IR-Spektrum von Dipropylketon

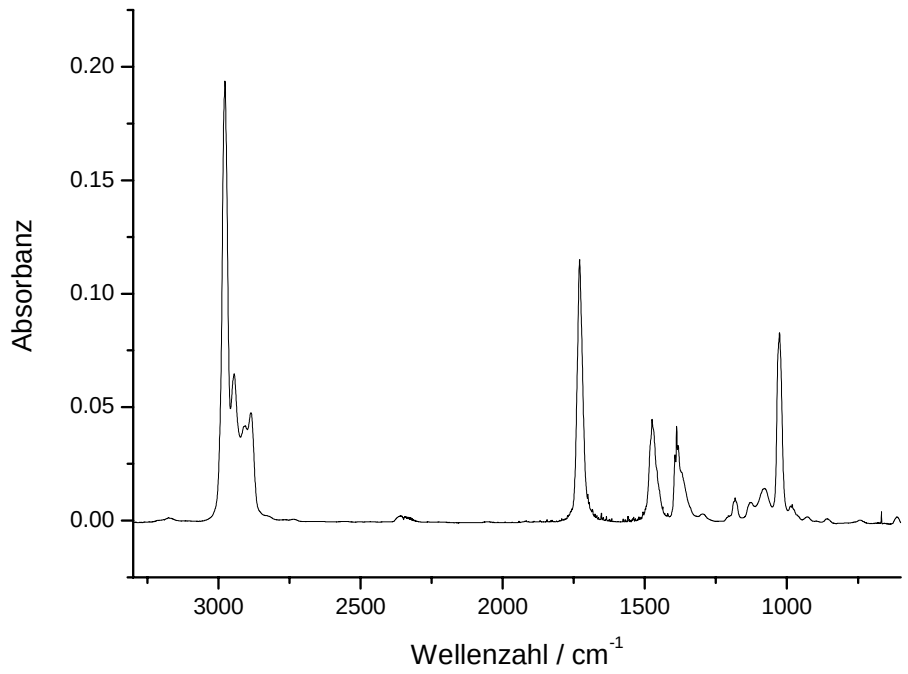



Abbildung 152, IR-Spektrum von Diisopropylketon

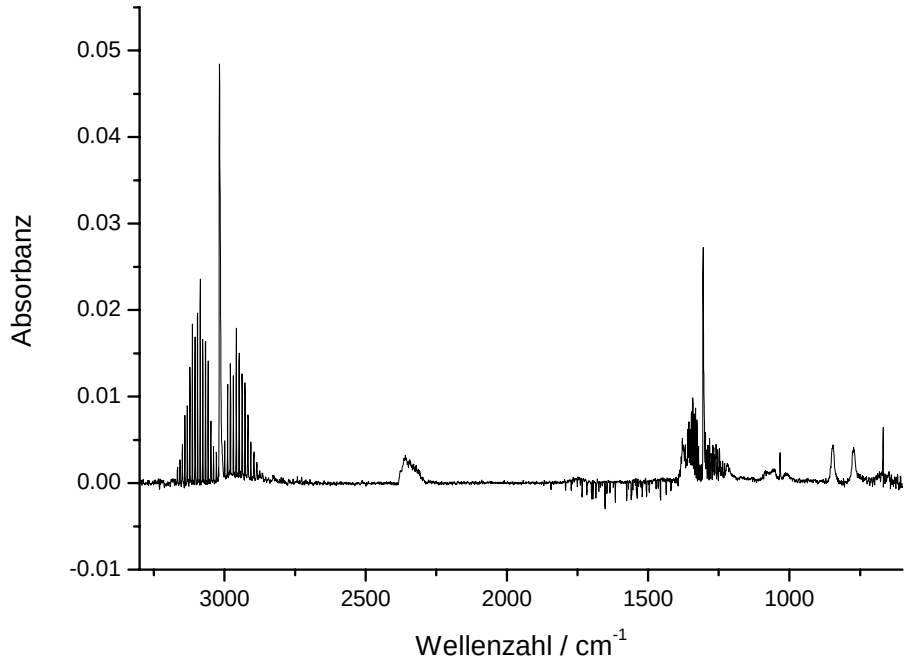



Abbildung 153, IR-Spektrum von Methan

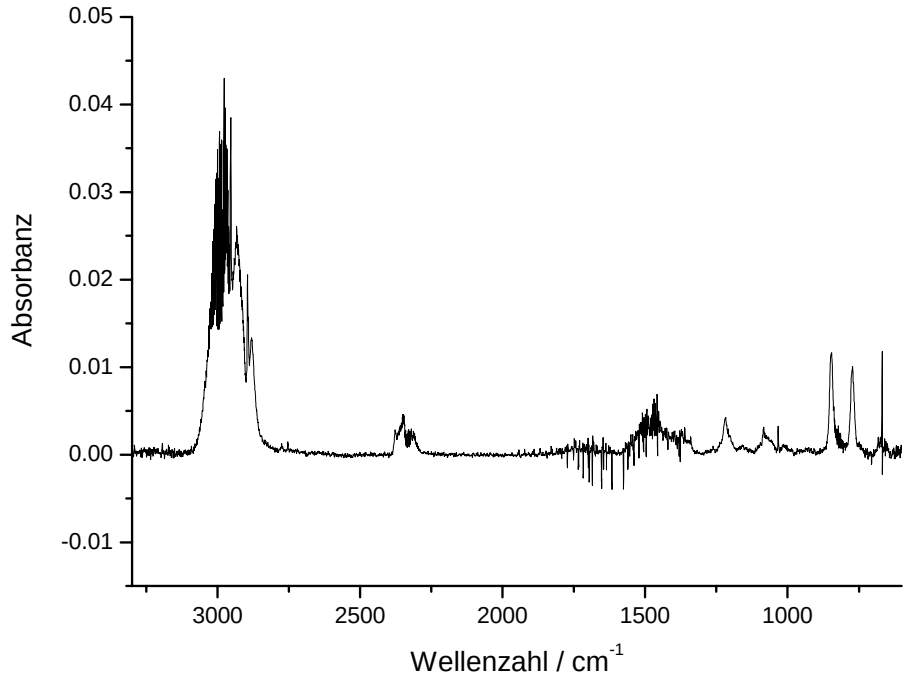



Abbildung 154, IR-Spektrum von Ethan

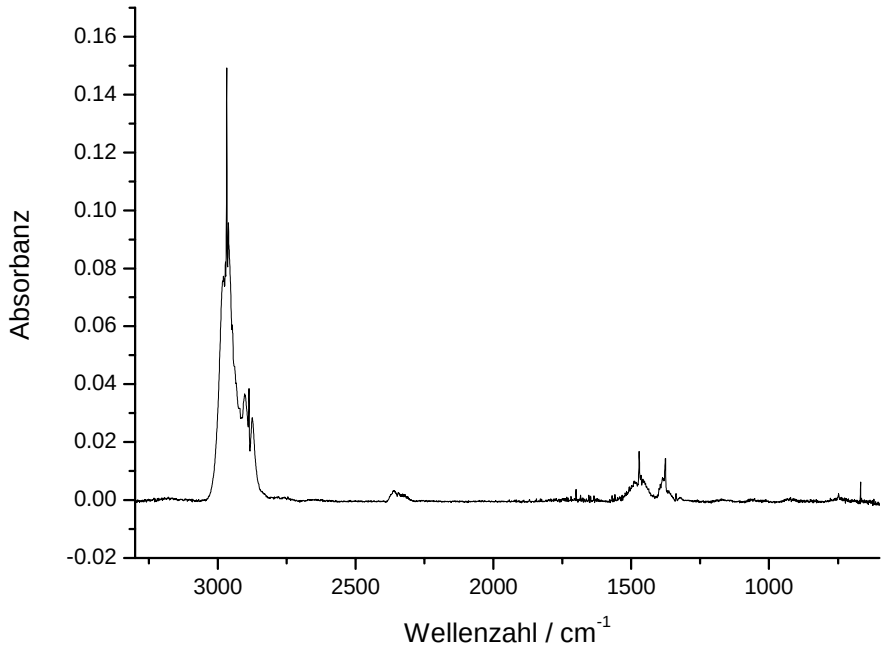



Abbildung 155, IR-Spektrum von Propan

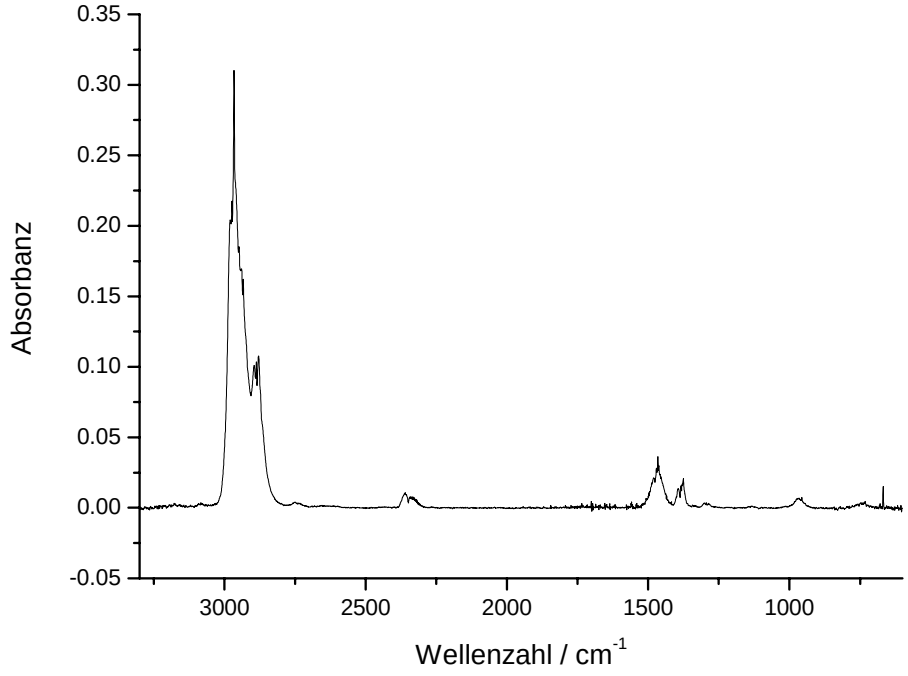



Abbildung 156, IR-Spektrum von Butan

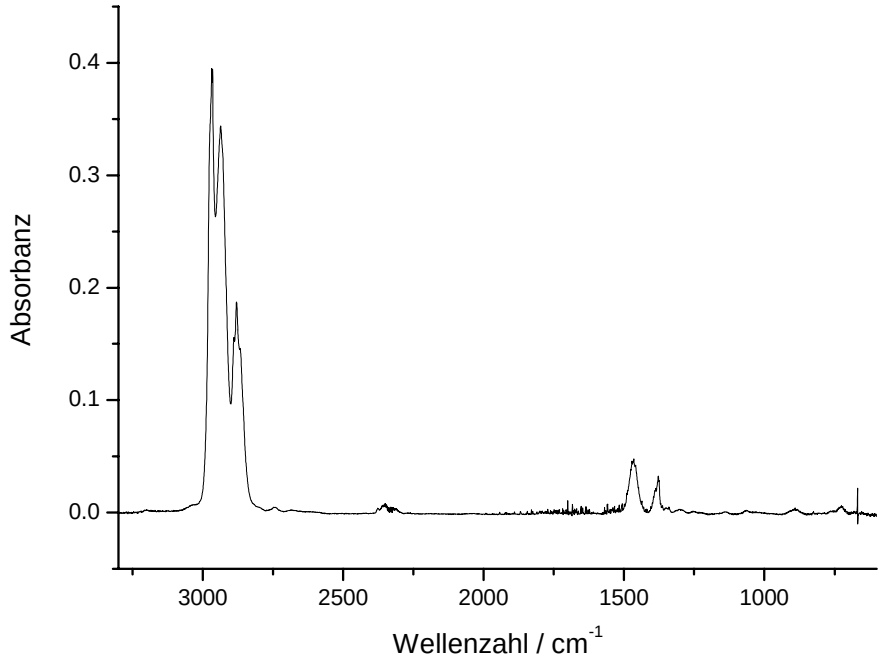



Abbildung 157, IR-Spektrum von Hexan

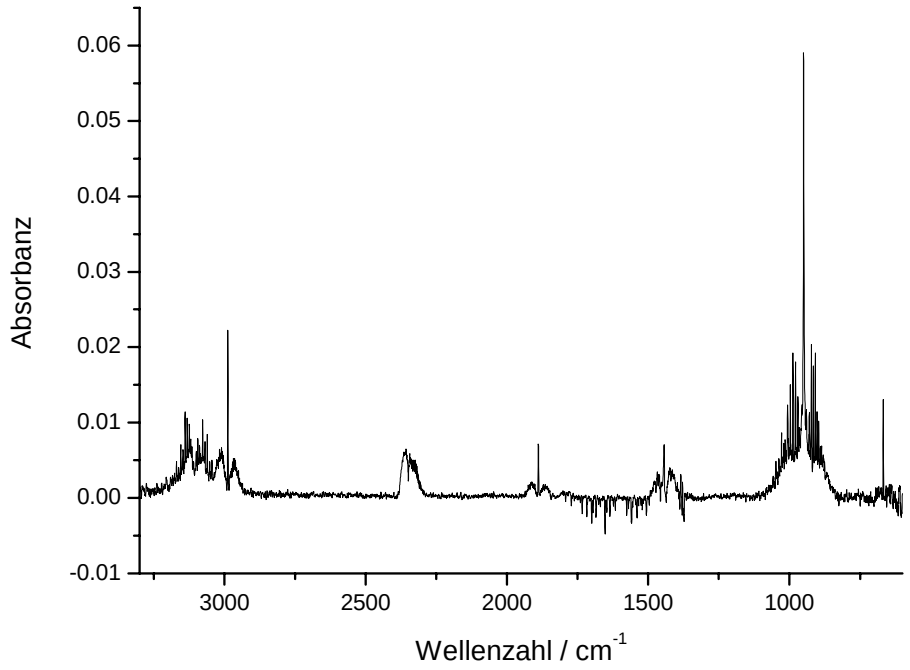



Abbildung 158, IR-Spektrum von Ethen

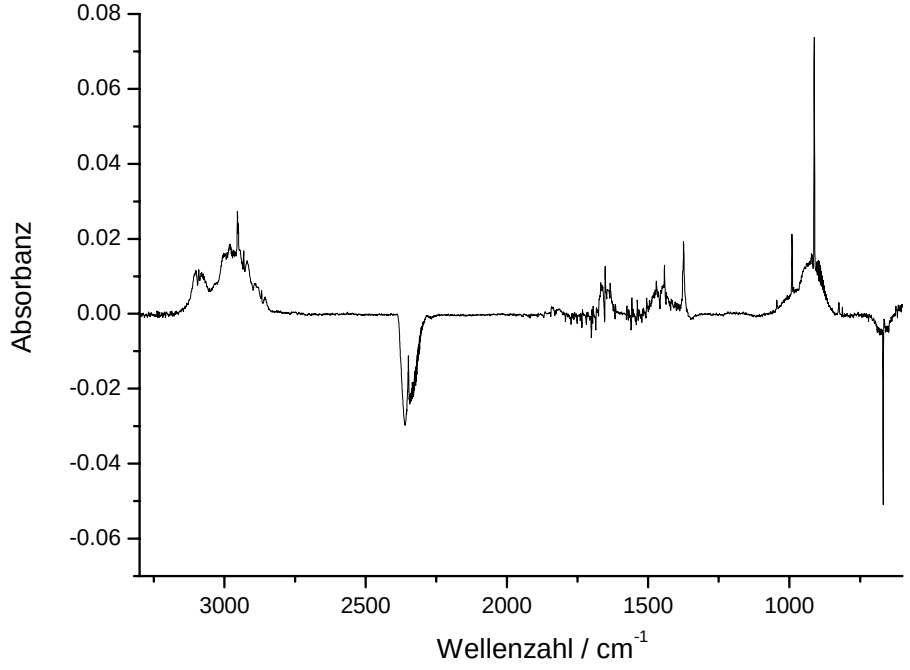



Abbildung 159, IR-Spektrum von Propen

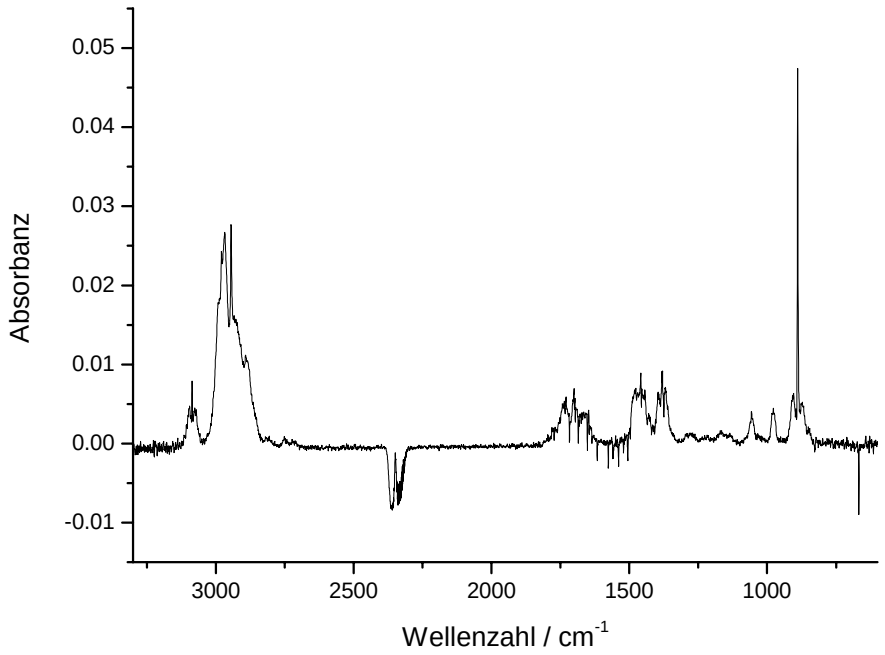



Abbildung 160, IR-Spektrum von Isobuten

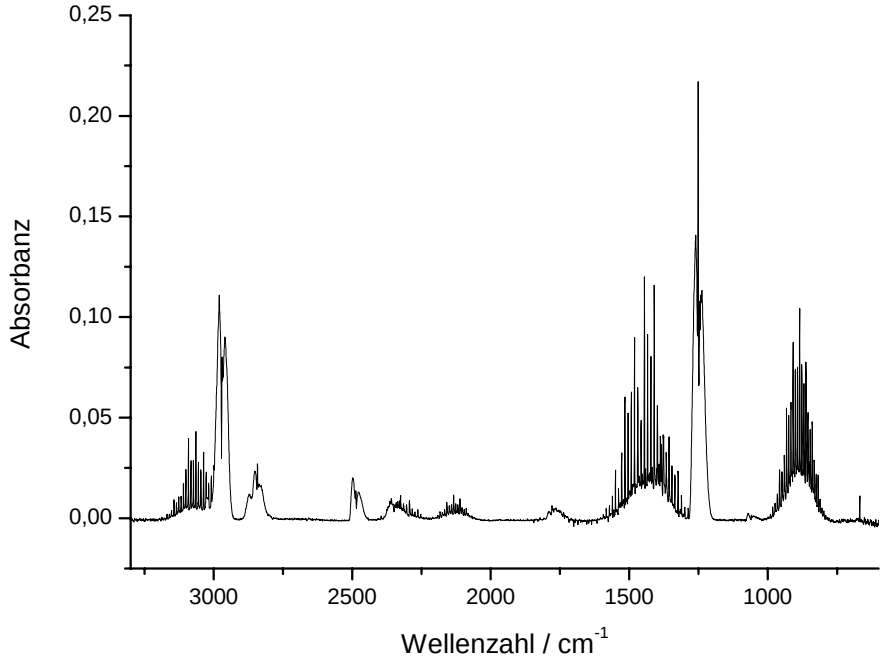



Abbildung 161, IR-Spektrum von Iodmethan

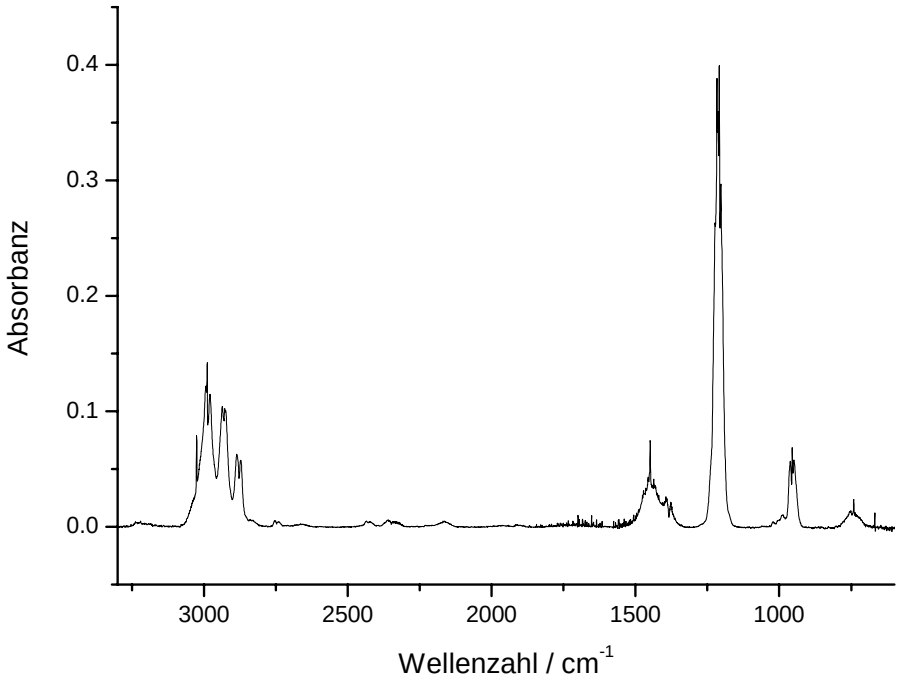



Abbildung 162, IR-Spektrum von Iodethan

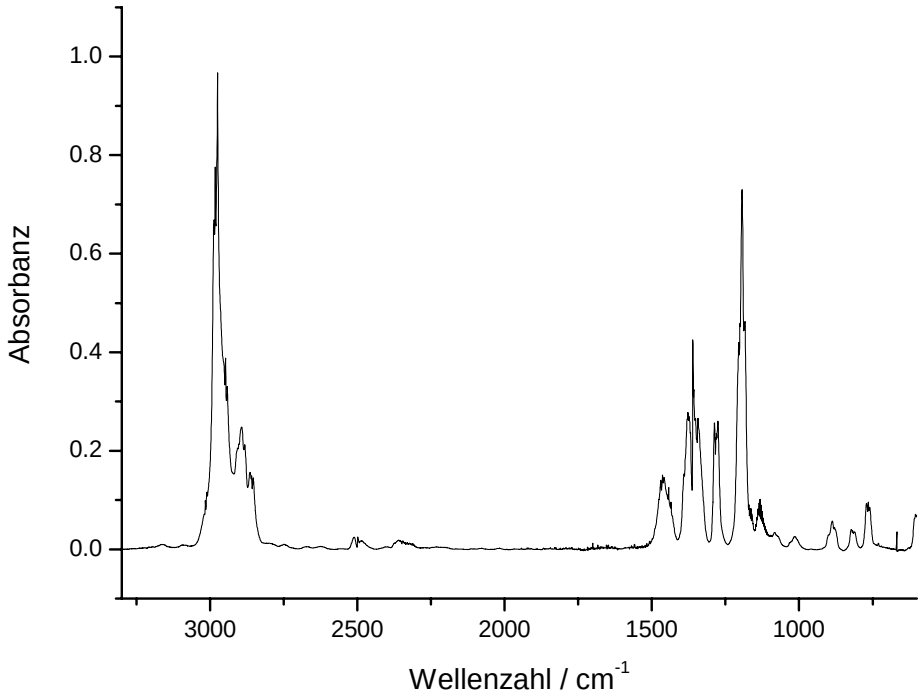



Abbildung 163, IR-Spektrum von 1-Iodpropan

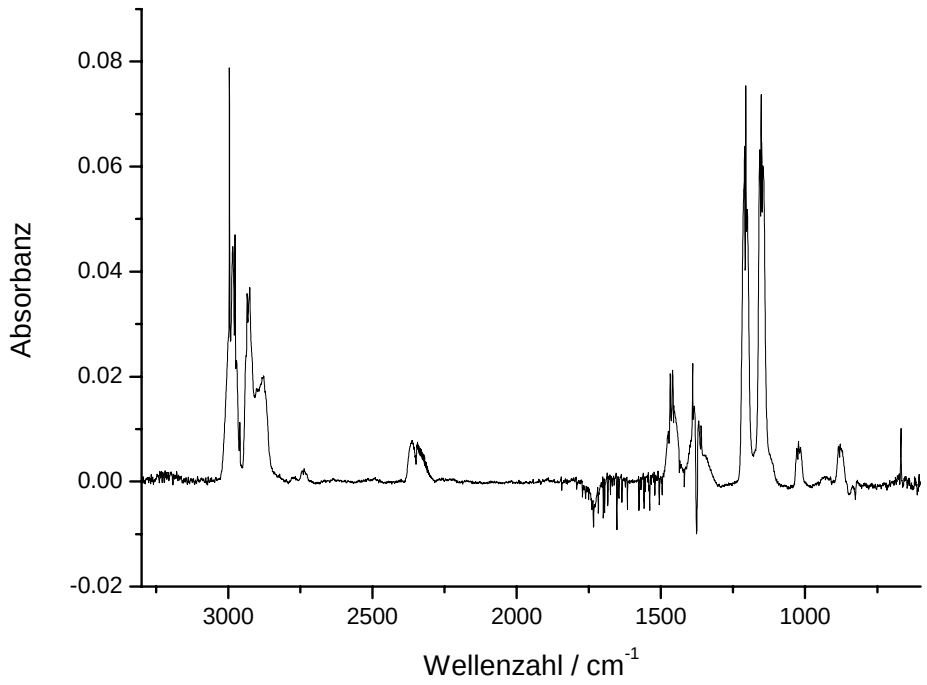



Abbildung 164, IR-Spektrum von 2-Iodpropan

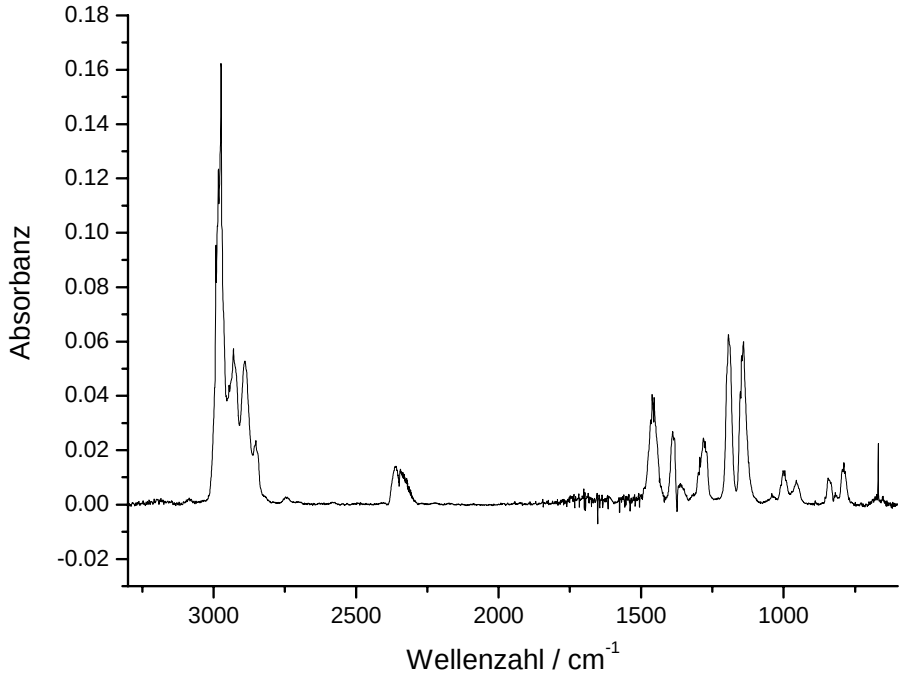



Abbildung 165, IR-Spektrum von 2-Iodbutan

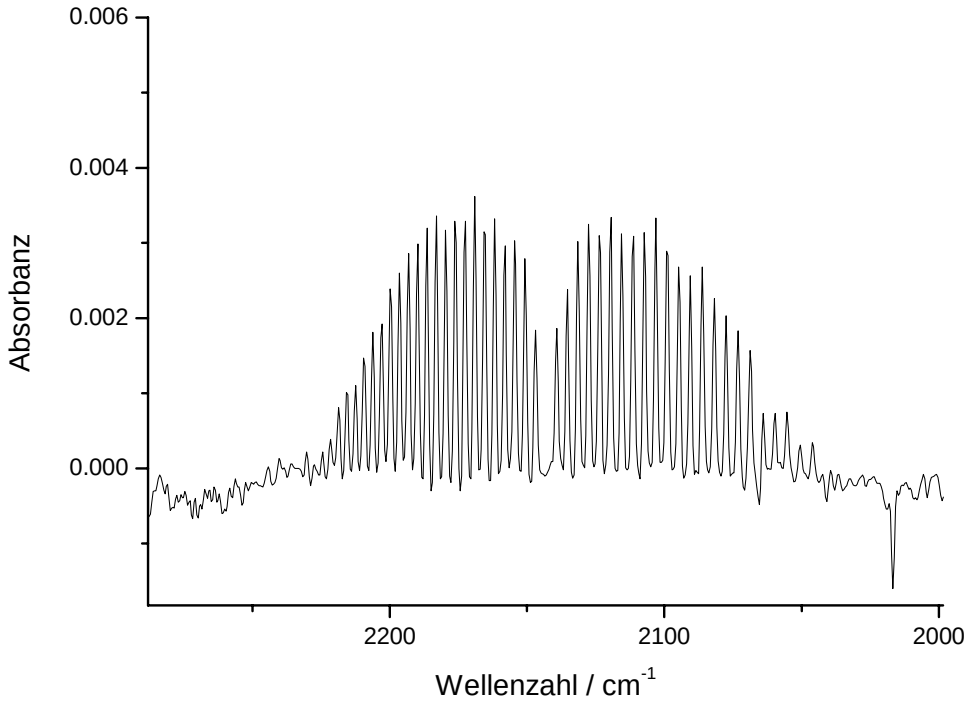



Abbildung 166, IR-Spektrum von CO

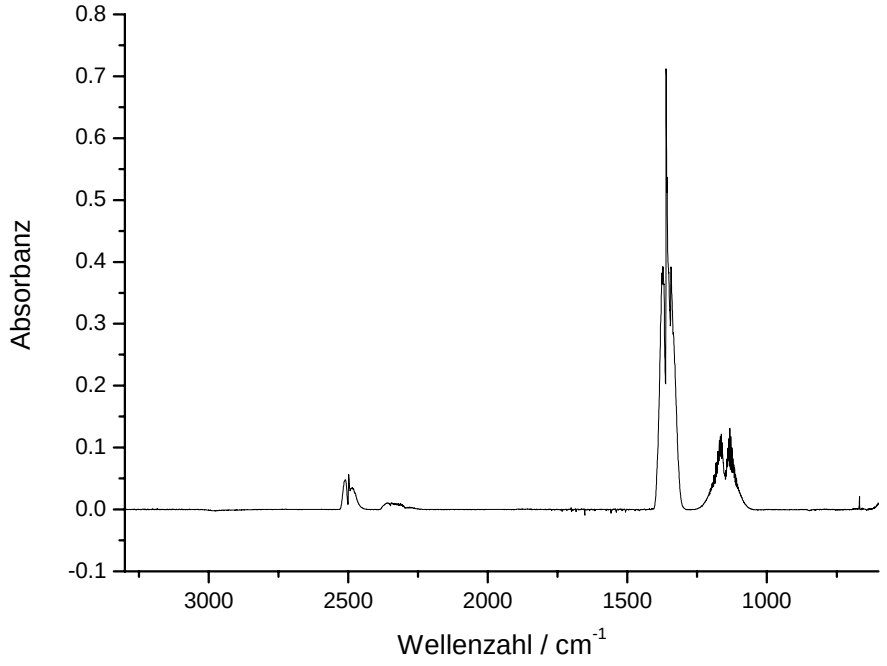



Abbildung 167, IR-Spektrum von $SO_2$

## 8.2 Reaktionsmechanismus

Die nachfolgende Tabelle enthält den detaillierten Reaktionsmechanismus des Knallgassystems, der C1-C4-Spezies und der Zusatzreaktionen für die Rußbildung. Die Vermerke $[]^x$ weisen auf im Vergleich zur Basischemie oder zur genannten Referenz veränderte kinetische Daten, die in Kapitel 6.2 beschrieben werden. Dem hochgestellten Vermerk, z.B. $[Dom92]^1$, wird am Ende des Mechanismus die Seite in Kapitel 6.2 zugewiesen, auf der die Änderungen beschrieben sind (zu $[Dom92]^1$ gehört: 1) siehe S. 209).

Der Gleichgewichtspfeil ↔ zeigt an, dass die Rückreaktion mit berechneten Reaktionsparameter berücksichtigt wird. Die Arrheniuskoeffizienten (vgl. 2.2) verstehen sich mit den folgenden Einheiten:

A: $(cm^3 \cdot mol^{-1})^{n-1} \cdot s^{-1}$, n: dimensionslos und $E_a$: $kJ \cdot mol^{-1}$.

| | | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reaktionen des Knallgasystems | | | | | | | | |
| $O_2$ | + H | ↔ OH | + O | | $2.0 \cdot 10^{14}$ | 0.00 | 70.3 | [Bau92] |
| $H_2$ | + O | ↔ OH | + H | | $5.1 \cdot 10^{04}$ | 2.67 | 26.3 | [Bau92] |
| $H_2$ | + OH | ↔ $H_2O$ | + H | | $1.0 \cdot 10^{08}$ | 1.60 | 13.8 | [Bau92] |
| $O_H$ | + OH | ↔ $H_2O$ | + O | | $1.5 \cdot 10^{09}$ | 1.14 | 0.42 | [Bau92] |
| H | + $O_2$ | + M' | ↔ $HO_2$ | + M' | $2.3 \cdot 10^{18}$ | -0.8 | 0.0 | [Mas88a] |
| $HO_2$ | + H | ↔ OH | + OH | | $1.5 \cdot 10^{14}$ | 0.00 | 4.2 | [Mas88a] |
| $HO_2$ | + H | ↔ $H_2$ | + $O_2$ | | $2.5 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 2.9 | [Mas88a] |
| $HO_2$ | + OH | ↔ $H_2O$ | + $O_2$ | | $6.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Mas88a] |
| $HO_2$ | + H | ↔ $H_2O$ | + O | | $3.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 7.2 | [Bau92] |
| $HO_2$ | + O | ↔ OH | + $O_2$ | | $1.8 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | -1.7 | [Mas88a] |
| $HO_2$ | + $HO_2$ | ↔ $H_2O_2$ | + $O_2$ | | $2.5 \cdot 10^{11}$ | 0.00 | -5.2 | [Mas88a] |
| OH | + OH | + M' | ↔ $H_2O_2$ | + M' | $3.3 \cdot 10^{22}$ | -2.0 | 0.0 | [Mas88a] |
| $H_2O_2$ | + H | ↔ $H_2$ | + $HO_2$ | | $1.7 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | 15.7 | [Bau92] |
| $H_2O_2$ | + H | ↔ $H_2O$ | + OH | | $1.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 15.0 | [Bau92] |
| $H2O_2$ | + O | ↔ OH | + $HO_2$ | | $2.8 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 26.8 | [Mas88a] |
| $H_2O_2$ | + OH | ↔ $H_2O$ | + $HO_2$ | | $5.4 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | 4.2 | [Mas88a] |
| H | + H | + M' | ↔ $H_2$ | + M' | $1.8 \cdot 10^{18}$ | -1.0 | 0.0 | [Bau92] |
| H | + OH | + M' | ↔ $H_2O$ | + M' | $2.2 \cdot 10^{22}$ | -2.0 | 0.0 | [Mas88a] |
| O | + O | + M' | ↔ $O_2$ | + M' | $2.9 \cdot 10^{17}$ | -1.0 | 0.0 | [Bau92] |
| Reaktionen von CO und $CO_2$ | | | | | | | | |
| CO | + OH | ↔ $CO_2$ | + H | | $6.0 \cdot 10^{06}$ | 1.50 | -3.1 | [Che93] |
| CO | + $HO_2$ | ↔ $CO_2$ | + OH | | $1.5 \cdot 10^{14}$ | 0.00 | 98.7 | [War84] |
| CO | + O | + M' | ↔ $CO_2$ | + M' | $7.1 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | -19.0 | [Wes88a] |
| CO | + $O_2$ | ↔ $CO_2$ | + O | | $2.5 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | 200.0 | [Mas88a] |

| | | | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| <u>Reaktionen von CH</u> | | | | | | | | | |
| CH | + O | ↔ | CO | + H | | $4.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92] |
| CH | + $O_2$ | ↔ | HCO | + O | | $3.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Mas88b] |
| CH | + $CO_2$ | ↔ | HCO | + CO | | $3.4 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | 2.9 | [Bau92] |
| CH | + $H_2O$ | ↔ | 3-$CH_2$ | + OH | | $1.1 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | -3.2 | [Bau92] |
| CH | + $H_2O$ | ↔ | $CH_2O$ | + H | | $4.6 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | -3.2 | [Bau92] |
| CH | + OH | ↔ | HCO | + H | | $3.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Mil89] |
| <u>Reaktionen von HCO</u> | | | | | | | | | |
| HCO | + M' | ↔ | CO | + H | +M' | $7.1 \cdot 10^{14}$ | 0.00 | 70.3 | [War84] |
| HCO | + H | ↔ | CO | + H2 | | $9.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92] |
| HCO | + O | ↔ | CO | + OH | | $3.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92] |
| HCO | + O | ↔ | $CO_2$ | + H | | $3.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92] |
| HCO | + OH | ↔ | CO | + H2O | | $1.0 \cdot 10^{14}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92] |
| HCO | + $O_2$ | ↔ | CO | + HO2 | | $3.0 \cdot 10^{12}$ | 0.0 0 | 0.0 | [Bau92] |
| HCO | + HCO | ↔ | CO | + CH2O | | $3.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92] |
| <u>Reaktionen von $CH_2$</u> | | | | | | | | | |
| $^3$CH2 | + H | ↔ | CH | + $H_2$ | | $6.0 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | -7.5 | [Bau92] |
| $^3$CH2 | + O | > | CO | + H | + H | $8.4 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Che93] |
| $^3$CH2 | + $O_2$ | ↔ | CO | + OH | + H | $1.7 \cdot 10^{21}$ | -3.3 | 12.0 | [Dom92][1] |
| $^3$CH2 | + $O_2$ | ↔ | $CO_2$ | + $H_2$ | | $2.6 \cdot 10^{21}$ | -3.3 | 12.0 | [Dom92][1] |
| $^3$CH2 | + $O_2$ | ↔ | CO | + $H_2O$ | | $2.2 \cdot 10^{22}$ | -3.3 | 12.0 | [Dom92][1] |
| $^3$CH2 | + $O_2$ | ↔ | $CH_2O$ | + O | | $3.3 \cdot 10^{21}$ | -3.3 | 12.0 | [Dom92][1] |
| $^3$CH2 | + $O_2$ | ↔ | $CO_2$ | + H | + H | $3.3 \cdot 10^{21}$ | -3.3 | 12.0 | [Dom92][1] |
| $^3$CH2 | + $^3$CH2 | ↔ | $C_2H_2$ | + $H_2$ | | $1.2 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 3.4 | [Bau92] |
| $^3$CH2 | + $^3$CH2 | ↔ | $C_2H_2$ | + H | + H | $1.1 \cdot 10^{14}$ | 0.00 | 3.4 | [Bau92] |
| $^3$CH2 | + $CH_3$ | ↔ | $C_2H_4$ | + H | | $4.2 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92] |
| $^1CH_2$ | + M' | ↔ | 3-$CH_2$ | + M' | | $9.0 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92][2] |
| $^1CH_2$ | + $H_2$ | ↔ | $CH_3$ | + H | | $7.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92] |
| $^1CH_2$ | + $O_2$ | ↔ | CO | + OH | + H | $3.1 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Che93] |

| | | | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reaktionen von $CH_2O$ | | | | | | | | | |
| $CH_2O$ | + M' | ↔ | HCO | + H | + M' | $5.0\cdot10^{16}$ | 0.00 | 320.0 | [Che93] |
| $CH_2O$ | + H | ↔ | HCO | + $H_2$ | | $3.2\cdot10^{10}$ | 1.05 | 13.7 | [Bau92] |
| $CH_2O$ | + O | ↔ | HCO | + OH | | $4.2\cdot10^{11}$ | 0.57 | 11.6 | [Bau92] |
| $CH_2O$ | + OH | ↔ | HCO | + $H_2O$ | | $3.4\cdot10^{09}$ | 1.20 | -1.9 | [Bau92] |
| $CH_2O$ | + $CH_3$ | ↔ | HCO | + $CH_4$ | | $1.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 25.5 | [War84] |
| $CH_2O$ | + $HO_2$ | ↔ | HCO | + $H_2O_2$ | | $3.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 54.7 | [Bau92] |
| $CH_2O$ | + $O_2$ | ↔ | HCO | + $HO_2$ | | $6.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 170.7 | [Bau92] |
| Reaktionen von $CH_3$ | | | | | | | | | |
| $CH_3$ | + M' | ↔ | 3-$CH_2$ | + H | + M' | $1.0\cdot10^{16}$ | 0.00 | 379.0 | [Bau92] |
| $CH_3$ | + M' | ↔ | CH | + $H_2$ | + M' | $6.9\cdot10^{14}$ | 0.00 | 345.0 | [Mar92] |
| $CH_3$ | + O | ↔ | $CH_2O$ | + H | | $4.6\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [d.A.][3] |
| $CH_3$ | + O | ↔ | CO | + H | + $H_2$ | $3.8\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [d.A.][3] |
| $CH_3$ | + $O_2$ | ↔ | $CH_2O$ | + OH | | $3.4\cdot10^{11}$ | 0.00 | 37.4 | [Bau92] |
| $CH_3$ | + OH | ↔ | $CH_3O$ | + H | | $1.3\cdot10^{14}$ | 0.00 | 64.8 | [Slo89] |
| $CH_3$ | + $HO_2$ | ↔ | $CH_3O$ | + OH | | $1.8\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92] |
| Nächste Reaktion für 0.0253 bar | | | | | | | | | |
| $CH_3$ | + H | ↔ | $CH_4$ | | | $3.8\cdot10^{35}$ | -7.3 | 36.0 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 0.12 bar | | | | | | | | | |
| $CH_3$ | + H | ↔ | $CH_4$ | | | $1.3\cdot10^{36}$ | -7.3 | 36.7 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 1.00 bar | | | | | | | | | |
| $CH_3$ | + H | ↔ | $CH_4$ | | | $1.9\cdot10^{36}$ | -7.0 | 38.0 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 3.00 bar | | | | | | | | | |
| $CH_3$ | + H | ↔ | $CH_4$ | | | $4.6\cdot10^{35}$ | -6.7 | 39.3 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 9.00 bar | | | | | | | | | |
| $CH_3$ | + H | ↔ | $CH_4$ | | | $8.3\cdot10^{33}$ | -6.1 | 38.0 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 20.0 bar | | | | | | | | | |
| $CH_3$ | + H | ↔ | $CH_4$ | | | $2.5\cdot10^{32}$ | -5.6 | 36.5 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 50.0 bar | | | | | | | | | |
| $CH_3$ | + H | ↔ | $CH_4$ | | | $1.39\cdot10^{30}$ | -4.9 | 32.8 | [War84] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| Nächste Reaktion für 0.0253 bar | | | | |
| $CH_3$ + $CH_3$ ↔ $C_2H_6$ | $3.2\cdot10^{58}$ | -14.0 | 77.8 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 0.12 bar | | | | |
| $CH_3$ + $CH_3$ ↔ $C_2H_6$ | $2.6\cdot10^{57}$ | -13.5 | 80.78 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 1.00 bar | | | | |
| $CH_3$ + $CH_3$ ↔ $C_2H_6$ | $1.7\cdot10^{53}$ | -12.0 | 81.2 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 3.00 bar | | | | |
| $CH_3$ + $CH_3$ ↔ $C_2H_6$ | $1.3\cdot10^{49}$ | -10.7 | 75.7 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 9.00 bar | | | | |
| $CH_3$ + $CH_3$ ↔ $C_2H_6$ | $8.3\cdot10^{43}$ | -9.1 | 67.0 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 20.0 bar | | | | |
| $CH_3$ + $CH_3$ ↔ $C_2H_6$ | $1.8\cdot10^{39}$ | -7.7 | 57.8 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 50.0 bar | | | | |
| $CH_3$ + $CH_3$ ↔ $C_2H_6$ | $3.4\cdot10^{33}$ | -6.0 | 45.3 | [War84] |
| $CH_3$ + $CH_3$ > $C_2H_4$ + $H_2$ | $2.0\cdot10^{16}$ | 0.00 | 134.0 | [War84] |
| $CH_3$ + $HO_2$ ↔ $CH_4$ + $O_2$ | $3.6\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Tsa86] |

Reaktionen von $CH_3O$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3O$ + M' ↔ $CH_2O$ + H + M' | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 105.0 | [War84] |
| $CH_3O$ + H ↔ $CH_2O$ + $H_2$ | $1.8\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92] |
| $CH_3O$ + $O_2$ ↔ $CH_2O$ + HO2 | $4.0\cdot10^{10}$ | 0.00 | 8.9 | [Bau92] |
| $CH_2O$ + $CH_3O$> $CH_3OH$ + HCO | $6.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 13.8 | [Wes88] |
| $CH_3OH$ + HCO > $CH_2O$ + CH3O | $6.5\cdot10^{09}$ | 0.00 | 57.2 | [Wes88] |
| $CH_3O$ + O ↔ CH3 + $O_2$ | $1.1\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92] |
| $CH_3O$ + O ↔ $CH_2O$ + OH | $1.4\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92] |

Reaktionen von $CH_2OH$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $CH_2OH$ + M' ↔ $CH_2O$ + H + M' | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 105.0 | [War84] |
| $CH_2OH$ + H ↔ $CH_2O$ + $H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [War84] |
| $CH_2OH$ + $O_2$ ↔ $CH_2O$ + $HO_2$ | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 30.0 | [War84] |

| | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| <u>Reaktionen von $CH_3O_2$</u> | | | | | | | |
| $CH_3O_2$ | + M' | > $CH_3$ | + $O_2$ + M' | $7.2\cdot10^{16}$ | 0.00 | 111.1 | [Wes88] |
| $CH_3$ | + $O_2$ + M' | > $CH_3O_2$ | + M' | $1.4\cdot10^{16}$ | 0.00 | -4.6 | [Wes88] |
| $CH_3O_2$ | + $CH_2O$ | > $CH_3O2H$ | + HCO | $1.3\cdot10^{11}$ | 0.00 | 37.7 | [Wes88] |
| $CH_3O_2H$ | + HCO | > $CH_3O_2$ | + $CH_2O$ | $2.5\cdot10^{10}$ | 0.00 | 42.3 | [Wes88] |
| $CH_3O_2$ | + $CH_3$ | > $CH_3O$ | + $CH_3O$ | $3.8\cdot10^{12}$ | 0.00 | -5.0 | [Wes88] |
| $CH_3O$ | + $CH_3O$ | > $CH_3O_2$ | + $CH_3$ | $2.0\cdot10^{10}$ | 0.00 | 0.0 | [Wes88] |
| $CH_3O_2$ | + $HO_2$ | > $CH_3O_2H$ | + $O_2$ | $4.6\cdot10^{10}$ | 0.00 | -10.9 | [Wes88] |
| $CH_3O_2H$ | + $O_2$ | > $CH_3O_2$ | + $HO_2$ | $3.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 163.3 | [Wes88] |
| $CH_3O_2$ | + $CH_3O_2$ | > $CH_3OH$ | + $CH_2O$ + $O_2$ | $1.8\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Wes88] |
| $CH_3O_2$ | + $CH_3O_2$ | > $CH_3O$ | + $CH_3O$ + $O_2$ | $3.7\cdot10^{12}$ | 0.00 | 9.2 | [Wes88] |
| <u>Reaktionen von $CH_4$</u> | | | | | | | |
| $CH_4$ | + H | ↔ $CH_3$ | + $H_2$ | $1.3\cdot10^{04}$ | 3.00 | 37.6 | [Bau92] |
| $CH_4$ | + O | ↔ $CH_3$ | + OH | $6.9\cdot10^{08}$ | 1.56 | 35.5 | [Bau92] |
| $CH_4$ | + OH | ↔ $CH_3$ | + $H_2O$ | $1.6\cdot10^{07}$ | 1.83 | 11.6 | [Bau92] |
| $CH_4$ | + HO2 | ↔ $CH_3$ | + $H_2O_2$ | $1.1\cdot10^{13}$ | 0.00 | 103.1 | [Che93] |
| $CH_4$ | + $^3CH2$ | ↔ $CH_3$ | + $CH_3$ | $1.3\cdot10^{13}$ | 0.00 | 39.9 | [Dob85] |
| $CH_4$ | + CH | ↔ $C_2H_4$ | + H | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | -1.7 | [Ber83] |
| <u>Reaktionen von $CH_3OH$</u> | | | | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0267 bar. | | | | | | | |
| $CH_3OH$ | ↔ | $CH_3$ | + OH | $2.2\cdot10^{24}$ | -3.3 | 368.0 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 0.12 bar. | | | | | | | |
| $CH_3OH$ | ↔ | $CH_3$ | + OH | $3.7\cdot10^{26}$ | -3.7 | 381.4 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 1 bar. | | | | | | | |
| $CH_3OH$ | ↔ | $CH_3$ | + OH | $9.5\cdot10^{29}$ | -4.3 | 404.1 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 3 bar. | | | | | | | |
| $CH_3OH$ | ↔ | $CH_3$ | + OH | $2.3\cdot10^{29}$ | -4.0 | 407.1 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 9 bar. | | | | | | | |
| $CH_3OH$ | ↔ | $CH_3$ | + OH | $8.4\cdot10^{27}$ | -3.5 | 406.3 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 20 bar. | | | | | | | |
| $CH_3OH$ | ↔ | $CH_3$ | +OH | $2.1\cdot10^{26}$ | -3.0 | 403.4 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 50 bar. | | | | | | | |
| $CH_3OH$ | ↔ $CH_3$ + OH | | | $4.8\cdot10^{24}$ | -2.5 | 400.1 | [War84] |

| | | | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3OH$ | + H | ↔ | $CH_2OH$ | + | $H_2$ | $4.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 25.5 | [War84] |
| $CH_3OH$ | + O | ↔ | $CH_2OH$ | + | OH | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 19.6 | [War84] |
| $CH_3OH$ | + OH | ↔ | $CH_2OH$ | + | $H_2O$ | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 7.1 | [War84] |
| $CH_3OH$ | + $HO_2$ | > | $CH_2OH$ | + | $H_2O_2$ | $6.2\cdot10^{12}$ | 0.00 | 81.1 | [War83] |
| $CH_2OH$ | + $H_2O_2$ | > | $HO_2$ | + | $CH_3OH$ | $1.8\cdot10^{07}$ | 1.70 | 47.9 | [War83] |
| $CH_3OH$ | + $CH_3$ | ↔ | $CH_4$ | + | $CH_2OH$ | $9.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 41.1 | [Spi82] |
| $CH_3OH$ | + $CH_3O$ | > | $CH_2OH$ | + | $CH_3OH$ | $2.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 29.3 | [Wes88] |
| $CH_2OH$ | + $CH_3OH$ | > | $CH_3O$ | + | $CH_3OH$ | $2.2\cdot10^{04}$ | 1.70 | 45.4 | [Wes88] |
| $CH_3OH$ | + $CH_2O$ | > | $CH_3O$ | + | $CH_3O$ | $1.5\cdot10^{12}$ | 0.00 | 333.2 | [Wes88] |
| $CH_3O$ | + $CH_3O$ | > | $CH_3OH$ | + | $CH_2O$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Wes88] |

Reaktionen von $CH_3O_2H$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3O_2H$ | | ↔ | $CH_3O$ | + | OH | $4.0\cdot10^{15}$ | 0.00 | 180.5 | [Bau92] |
| $CH_3O_2H$ | + OH | ↔ | $CH_3O_2$ | + | $H_2O$ | $2.6\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Che93] |

Reaktionen von C

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CH | + H | ↔ | C | + | $H_2$ | $1.5\cdot10^{14}$ | 0.0 | 0.0 | [Tho86] |
| C | + $O_2$ | ↔ | CO | + | O | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Tho86] |

Reaktionen von $C_2H$

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H$ | + O | ↔ | CO | + | CH | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |
| $C_2H$ | + $O_2$ | ↔ | HCCO | + | O | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Tsa86] |

Reaktionen von HCCO

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| HCCO | | ↔ | CH | + | CO | $5.0\cdot10^{15}$ | 0.0 | 246.0 | [Fra88] |
| HCCO | + H | ↔ | $^3CH_2$ | + | CO | $1.5\cdot10^{14}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |
| HCCO | + O | > | CO | + | CO + H | $9.6\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |
| HCCO | + $O_2$ | > | CO | + | $CO_2$ + H | $6.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 3.6 | [Bau92][4] |

| | | | | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reaktionen von $C_2H_2$ | | | | | | | | | | |
| $C_2H_2$ | + M' | ↔ | $C_2H$ | + | H | + M' | $3.6\cdot10^{16}$ | 0.0 | 446.0 | [Fra88] |
| $C_2H_2$ | + H | ↔ | $C_2H$ | + | $H_2$ | | $6.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 116.4 | [Bau92] |
| $C_2H_2$ | + OH | ↔ | $C_2H$ | + | $H_2O$ | | $9.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 54.2 | [Bau92][5] |
| $C_2H_2$ | + O | ↔ | $^3CH_2$ | + | CO | | $2.0\cdot10^{06}$ | 2.1 | 6.54 | [Bau94][6] |
| $C_2H_2$ | + O | ↔ | HCCO | + | H | | $5.2\cdot10^{06}$ | 2.1 | 6.54 | [Bau94][6] |
| $C_2H_2$ | + $O_2$ | ↔ | HCCO | + | OH | | $2.0\cdot10^{08}$ | 1.5 | 126.0 | [Mil82] |
| $C_2H_2$ | + $C_2H$ | ↔ | $C_4H_2$ | + | H | | $3.0\cdot10^{14}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau94] |
| Reaktionen von $CH_2CO$ | | | | | | | | | | |
| $CH_2CO$ | + M' | ↔ | $^3CH2$ | + | CO | + M' | $1.0\cdot10^{16}$ | 0.0 | 248.0 | [War84] |
| $CH_2CO$ | + H | ↔ | $CH_3$ | + | CO | | $1.8\cdot10^{13}$ | 0.0 | 14.1 | [Bau92] |
| $CH_2CO$ | + O | ↔ | HCO | + | HCO | | $2.3\cdot10^{12}$ | 0.0 | 5.7 | [Bau92] |
| $CH_2CO$ | + OH | ↔ | $CH_2O$ | + | HCO | | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |
| Reaktionen von $C_2H_3$ | | | | | | | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0267 bar | | | | | | | | | | |
| $C_2H_3$ | | ↔ | $C_2H_2$ | + | H | | $9.4\cdot10^{37}$ | -8.5 | 190.1 | [Bau92] |
| Nächste Reaktion für 0.12 bar | | | | | | | | | | |
| $C_2H_3$ | | ↔ | $C_2H_2$ | + | H | | $3.8\cdot10^{38}$ | -8.5 | 190.2 | [Bau92] |
| Nächste Reaktion für 1.00 bar | | | | | | | | | | |
| $C_2H_3$ | | ↔ | $C_2H_2$ | + | H | | $4.7\cdot10^{40}$ | -8.8 | 194.5 | [Bau92] |
| Nächste Reaktion für 3.00 bar | | | | | | | | | | |
| $C_2H_3$ | | ↔ | $C_2H_2$ | + | H | | $1.9\cdot10^{42}$ | -9.1 | 199.6 | [Bau92] |
| Nächste Reaktion für CEC 9.00 bar | | | | | | | | | | |
| $C_2H_3$ | | ↔ | $C_2H_2$ | + | H | | $3.6\cdot10^{43}$ | -9.3 | 205.4 | [Bau92] |
| Nächste Reaktion für 20.0 bar | | | | | | | | | | |
| $C_2H_3$ | | ↔ | $C_2H_2$ | + | H | | $4.4\cdot10^{43}$ | -9.2 | 208.3 | [Bau92] |
| Nächste Reaktion für CEC 50.0 bar | | | | | | | | | | |
| $C_2H_3$ | | ↔ | $C_2H_2$ | + | H | | $9.5\cdot10^{44}$ | -9.5 | 219.7 | [Bau92] |
| $C_2H_3$ | + H | ↔ | $C_2H_2$ | + | $H_2$ | | $1.2\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |
| $C_2H_3$ | + O | ↔ | $C_2H_2$ | + | OH | | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |
| $C_2H_3$ | + OH | ↔ | $C_2H_2$ | + | $H_2O$ | | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |
| $C_2H_3$ | + O | ↔ | $CH_3$ | + | CO | | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |
| $C_2H_3$ | + O | ↔ | $^3CH_2$ | + | HCO | | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |
| $C_2H_3$ | + $O_2$ | ↔ | $CH_2O$ | + | HCO | | $5.4\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| <u>Reaktionen von $CH_3CO$</u> | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0253 bar | | | | |
| $CH_3CO \leftrightarrow CH_3 + CO$ | $4.1\cdot10^{23}$ | -4.7 | 68.5 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 0.12 bar | | | | |
| $CH_3CO \leftrightarrow CH_3 + CO$ | $3.8\cdot10^{24}$ | -4.8 | 70.0 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 1.00 bar | | | | |
| $CH_3CO \leftrightarrow CH_3 + CO$ | $2.3\cdot10^{26}$ | -5.0 | 75.1 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 3.00 bar | | | | |
| $CH_3CO \leftrightarrow CH_3 + CO$ | $4.4\cdot10^{27}$ | -5.2 | 80.9 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 9.00 bar | | | | |
| $CH_3CO \leftrightarrow CH_3 + CO$ | $8.8\cdot10^{28}$ | -5.4 | 88.3 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 20.0 bar | | | | |
| $CH_3CO \leftrightarrow CH_3 + CO$ | $2.4\cdot10^{29}$ | -5.4 | 92.9 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 50.0 bar | | | | |
| $CH_3CO \leftrightarrow CH_3 + CO$ | $7.3\cdot10^{29}$ | -5.4 | 98.4 | [War84] |
| $CH_3CO + H \leftrightarrow CH_2CO + H_2$ | $2.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |
| <u>Reaktionen von $CH_2CHO$</u> | | | | |
| $CH_2CHO + H \leftrightarrow CH_2CO + H_2$ | $2.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Karb97] |
| <u>Reaktionen von $C_2H_4$</u> | | | | |
| $C_2H_4 + M' \leftrightarrow C_2H_2 + H_2 + M'$ | $7.5\cdot10^{17}$ | 0.0 | 332.8 | [Jus77] |
| $C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_4$ | $8.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fah91][7] |
| $C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2$ | $5.4\cdot10^{14}$ | 0.0 | 62.9 | [Bau92] |
| $C_2H_4 + OH \leftrightarrow C_2H_3 + H_2O$ | $2.2\cdot10^{13}$ | 0.0 | 24.9 | [Bau92] |
| $C_2H_4 + O \leftrightarrow CH_2CHO + H$ | $4.7\cdot10^{06}$ | 1.88 | 0.8 | [Bau94] |
| $C_2H_4 + O \leftrightarrow CH_3 + HCO$ | $8.1\cdot10^{06}$ | 1.88 | 0.8 | [Bau94] |
| $C_2H_4 + O \leftrightarrow CH_2CO + H_2$ | $6.8\cdot10^{05}$ | 1.88 | 0.8 | [Bau94] |
| $^1CH_2 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_4 + H$ | $1.6\cdot10^{13}$ | 0.0 | -2.4 | [Bau94] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| Reaktionen von $CH_3CHO$ | | | | |
| $CH_3CHO + M' \leftrightarrow CH_3 + HCO + M'$ | $7.0\cdot10^{15}$ | 0.00 | 342.8 | [Bau92] |
| $CH_3CHO + H \leftrightarrow CH_3CO + H_2$ | $2.1\cdot10^{09}$ | 1.16 | 10.1 | [Bau92] |
| $CH_3CHO + H \leftrightarrow CH_2CHO + H_2$ | $2.0\cdot10^{09}$ | 1.16 | 10.1 | [Bau92] |
| $CH_3CHO + O \leftrightarrow CH_3CO + OH$ | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 7.6 | [Bau92] |
| $CH_3CHO + O \leftrightarrow CH_2CHO + OH$ | $8.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 7.6 | [Bau92] |
| $CH_3CHO + OH \leftrightarrow CH_3CO + H_2O$ | $2.3\cdot10^{10}$ | 0.73 | -4.7 | [Bau92] |
| $CH_3CHO + HO_2 \leftrightarrow CH_3CO + H_2O_2$ | $3.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 50.0 | [Bau92] |
| $CH_3CHO + O_2 \leftrightarrow CH_3CO + HO_2$ | $4.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 164.3 | [Bau92] |
| $CH_3CHO + {}^3CH_2 \leftrightarrow CH_3CO + CH_3$ | $2.5\cdot10^{12}$ | 0.00 | 15.9 | [War84] |
| $CH_3CHO + CH_3 \leftrightarrow CH_3CO + CH_4$ | $2.0\cdot10^{-06}$ | 5.64 | 10.3 | [Bau92] |
| Reaktionen von $C_2H_5$ | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0253 bar | | | | |
| $C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_4 + H$ | $2.7\cdot10^{42}$ | -9.5 | 210.1 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 0.12 bar | | | | |
| $C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_4 + H$ | $1.8\cdot10^{43}$ | -9.5 | 215.1 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 1.00 bar | | | | |
| $C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_4 + H$ | $1.0\cdot10^{43}$ | -9.1 | 224.1 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 3.00 bar | | | | |
| $C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_4 + H$ | $6.1\cdot10^{41}$ | -8.6 | 226.5 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 9.00 bar | | | | |
| $C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_4 + H$ | $6.7\cdot10^{39}$ | -7.9 | 227.1 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 20.0 bar | | | | |
| $C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_4 + H$ | $2.1\cdot10^{37}$ | -7.1 | 224.2 | [War84] |
| Nächste Reaktion für 50.0 bar | | | | |
| $C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_4 + H$ | $1.2\cdot10^{34}$ | -6.1 | 219.2 | [War84] |
| $C_2H_5 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_4 + CH_4$ | $1.1\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92] |
| $C_2H_5 + C_2H_5 \leftrightarrow C_2H_4 + C_2H_6$ | $1.4\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92] |
| $C_2H_5 + O_2 \leftrightarrow C_2H_4 + HO_2$ | $1.1\cdot10^{10}$ | 0.00 | -6.3 | [Che93] |
| $CH_3 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_5 + H$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 56.5 | [Bau92] |
| $C_2H_5 + O \leftrightarrow CH_3CHO + H$ | $4.6\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Hac02] |
| $C_2H_5 + O \leftrightarrow CH_2O + CH_3$ | $3.3\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Hac02] |
| $C_2H_5 + O \leftrightarrow C_2H_4 + OH$ | $2.5\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Hac02] |

| | | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| <u>Reaktionen von $C_2H_5O$</u> | | | | | | | | |
| $C_2H_5O$ | ↔ | $CH_3CHO$ | + | H | $2.5\cdot10^{14}$ | 0.00 | 97.0 | [Bat79] |
| $C_2H_5O$ | ↔ | $CH_2O$ | + | $CH_3$ | $1.0\cdot10^{15}$ | 0.00 | 90.4 | [Bat79] |
| $C_2H_5O$ | + $O_2$ | ↔ $CH_3CHO$ | + | $HO_2$ | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 16.7 | [Zab83] |
| $C_2H_5O$ | + OH | ↔ $CH_3CHO$ | + | $H_2O$ | $1.3\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Gro86] |
| $C_2H_5O$ | + H | ↔ $CH_3CHO$ | + | $H_2$ | $1.8\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Che93] |
| <u>Reaktionen von $CH_3CHOH$</u> | | | | | | | | |
| $CH_3CHOH$ | ↔ | CH3CHO | + | H | $1.0\cdot10^{14}$ | 0.0 | 105.0 | [Che93] |
| $CH_3CHOH$ + H | ↔ | $CH_3CHO$ | + | $H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Che93] |
| $CH_3CHOH$ + OH | ↔ | $CH_3CHO$ | + | $H_2O$ | $1.5\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Gro86] |
| $CH_3CHOH$ + O | ↔ | $CH_3CHO$ | + | OH | $1.2\cdot10^{14}$ | 0.0 | 0.0 | [Gro86] |
| $CH_3CHOH$ + $O_2$ | ↔ | $CH_3CHO$ | + | $HO_2$ | $1.2\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Gro86] |
| <u>Reaktionen von $CH_2CH_2OH$</u> | | | | | | | | |
| $CH_2CH_2OH$ | ↔ | $C_2H_4$ | + | OH | $1.0\cdot10^{14}$ | 0.0 | 140.0 | [Che93] |
| $CH_2CH_2OH$+H | ↔ | $CH_3CHO$ | + | $H_2$ | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bar82] |
| <u>Reaktionen von $C_2H_6$</u> | | | | | | | | |
| $C_2H_6$ | + H | ↔ $C_2H_5$ | + | $H_2$ | $1.4\cdot10^{09}$ | 1.5 | 31.1 | [Bau92] |
| $C_2H_6$ | + O | ↔ $C_2H_5$ | + | OH | $1.0\cdot10^{09}$ | 1.5 | 24.4 | [Bau92] |
| $C_2H_6$ | + OH | ↔ $C_2H_5$ | + | $H_2O$ | $7.2\cdot10^{06}$ | 2.0 | 3.6 | [Bau92] |
| $C_2H_6$ | + $^3CH_2$ | ↔ $C_2H_5$ | + | $CH_3$ | $2.2\cdot10^{13}$ | 0.0 | 36.3 | [Wes88] |
| $C_2H_6$ | + $CH_3$ | ↔ $C_2H_5$ | + | $CH_4$ | $1.5\cdot10^{-07}$ | 6.0 | 25.4 | [Bau92] |
| $C_2H_6$ | + $HO_2$ | ↔ $C_2H_5$ | + | $H_2O_2$ | $1.7\cdot10^{13}$ | 0.0 | 85.9 | [Bau92] |
| $C_2H_6$ | + $O_2$ | ↔ $C_2H_5$ | + | $HO_2$ | $6.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 217.0 | [Bau92] |

| | | | | | | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reaktionen von $C_2H_5OH$ | | | | | | | | | | | | |
| $C_2H_5OH$ | | ↔ | $CH_3$ | | + | $CH_2OH$ | | | $2.5\cdot10^{16}$ | 0.0 | 353.0 | [Tsa76] |
| $C_2H_5OH$ | + OH | ↔ | $CH_3CHOH$ | | + | | $H_2O$ | | $5.3\cdot10^{06}$ | 2.0 | 1.9 | [Atk86] |
| $C_2H_5OH$ | + OH | ↔ | $C_2H_5O$ | | + | | $H_2O$ | | $1.2\cdot10^{06}$ | 2.0 | 3.8 | [Atk86] |
| $C_2H_5OH$ | + OH | ↔ | $CH_2CH_2OH$ | | + | | $H_2O$ | | $8.1\cdot10^{06}$ | 2.0 | 2.9 | [Atk86] |
| $C_2H_5OH$ | + O | ↔ | $CH_3CHOH$ | | +OH | | | | $7.9\cdot10^{12}$ | 0.0 | 13.6 | [Gro86] |
| $C_2H_5OH$ | + O | ↔ | $C_2H_5O$ | | + | OH | | | $4.8\cdot10^{13}$ | 0.0 | 28.7 | [Che93] |
| $C_2H_5OH$ | + O | ↔ | $CH_2CH_2OH$ | | + | | OH | | $1.0\cdot10^{14}$ | 0.0 | 31.3 | [Che93] |
| $C_2H_5OH$ | + H | ↔ | $CH_3CHOH$ | | + | | $H_2$ | | $4.4\cdot10^{12}$ | 0.0 | 19.1 | [Ade73] |
| $C_2H_5OH$ | + H | ↔ | $C_2H_5$ | | + | $H_2O$ | | | $5.9\cdot10^{11}$ | 0.0 | 14.4 | [Ade73] |
| $C_2H_5OH$ | + $HO_2$ | ↔ | $CH_3CHOH$ | | + | | $H_2O_2$ | | $6.3\cdot10^{12}$ | 0.0 | 81.1 | [Che93] |
| $C_2H_5OH$ | + $CH_3$ | ↔ | CH3CHOH | | + | | $CH_4$ | | $2.0\cdot10^{11}$ | 0.0 | 36.4 | [Gra68] |
| $C_2H_5OH$ | + $CH_3$ | ↔ | $CH_2CH_2OH$ | | + | | $CH_4$ | | $2.0\cdot10^{11}$ | 0.0 | 36.4 | [Che93] |
| $C_2H_5OH$ | + $CH_3$ | ↔ | $C_2H_5O$ | | + | $CH_4$ | | | $7.5\cdot10^{10}$ | 0.0 | 39.3 | [Gra68] |
| $C_2H_5OH$ | + $CH_3O$ | ↔ | $CH_3CHOH$ | | + | | $CH_3OH$ | | $2.0\cdot10^{11}$ | 0.0 | 29.3 | [Kar97] |
| $C_2H_5OH$ | + $CH_2O$ | ↔ | $C_2H_5O$ | | + | $CH_3O$ | | | $1.5\cdot10^{12}$ | 0.0 | 333.2 | [Che93] |
| $C_2H_5OH$ | +$C_2H_5O$ | ↔ | $C_2H_5OH$ | | + | $CH_3CHOH$ | | | $2.0\cdot10^{11}$ | 0.0 | 29.3 | [Che93] |

| | | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reaktionen von $C_3H_3$ | | | | | | | | |
| $C_2H_2$ | + CH | ↔ | $C_3H_2$ | + H | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | -0.5 | [Wa84][8] |
| $C_2H_2$ | + CH | ↔ | $C_3H_3$ | | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | -0.5 | [Wa84][8] |
| $C_2H_2$ | + $^1CH_2$ | ↔ | $C_3H_3$ | + H | $6.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Mil92][9] |
| $C_2H_2$ | + $^3CH_2$ | ↔ | $C_3H_3$ | + H | $1.6\cdot10^{13}$ | 0.00 | 27.6 | [Bau92][11] |
| $C_3H_3$ | + O | > | CO | + $C_2H_3$ | $3.8\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Wes88] |
| $C_3H_3$ | + $O_2$ | > | HCCO | + $CH_2O$ | $1.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 12.0 | [Wes88] |
| Reaktionen von $C_3H_4$ | | | | | | | | |
| $C_3H_4P$ | + H | ↔ | $C_2H_2$ | + $CH_3$ | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 10.0 | [Wes88][10] |
| $C_2H_2$ | + $^3CH_2$ | ↔ | $C_3H_4P$ | | $2.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 27.7 | [Bau92][11] |
| $^1CH_2$ | + $C_2H_2$ | ↔ | $C_3H_4P$ | | $6.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Bau92][11] |
| $C_3H_4P$ | + H | ↔ | $C_3H_3$ | + $H_2$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 6.28 | [Wes88] |
| $C_3H_4P$ | + OH | ↔ | $C_3H_3$ | + $H_2O$ | $3.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Atk84][12] |
| $C_3H_4P$ | + $CH_3$ | ↔ | $C_3H_3$ | + $CH_4$ | $2.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 32.2 | [Wes88] |
| $C_3H_4P$ | + $C_2H$ | ↔ | $C_3H_3$ | + $C_2H_2$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [est][13] |
| $C_3H_4P$ | + $C_2H_3$ | ↔ | $C_3H_3$ | + $C_2H_4$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 32.2 | [Wes88] |
| $C_3H_4P$ | + O | ↔ | $C_2H_2$ | + $CH_2O$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Wes88] |
| $C_3H_4P$ | + O | ↔ | $C_2H_3$ | + HCO | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Wes88] |
| $C_3H_4P$ | + OH | ↔ | $C_2H_3$ | + $CH_2O$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Atk84][12] |
| $C_3H_4P$ | + OH | ↔ | $C_2H_4$ | + HCO | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Atk84][12] |
| $C_3H_4$ | ↔ | | $C_3H_4P$ | | $2.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 259.6 | [Wu87] |
| $C_3H_4$ | + H | ↔ | $C_2H_2$ | + $CH_3$ | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 10.0 | [Wes88] |
| $C_2H_2$ | + $^3CH_2$ | ↔ | $C_3H_4$ | | $4.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 27.7 | [Bau92][11] |
| $^1CH_2$ | + $C_2H_2$ | ↔ | $C_3H_4$ | | $6.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92][11] |
| $C_3H_4$ | + H | ↔ | $C_3H_3$ | + $H_2$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 6.28 | [Wes88] |
| $C_3H_4$ | + OH | ↔ | $C_3H_3$ | + $H_2O$ | $6.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Atk84][12] |
| $C_3H_4$ | + $CH_3$ | ↔ | $C_3H_3$ | + $CH_4$ | $2.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 32.2 | [Wes88] |
| $C_3H_4$ | + $C_2H$ | ↔ | $C_3H_3$ | + $C_2H_2$ | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Wes88] |
| $C_3H_4$ | + O | ↔ | $C_2H_2$ | + $CH_2O$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Wes88] |
| $C_3H_4$ | + O | ↔ | $C_2H_3$ | + HCO | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Wes88] |
| $C_3H_4$ | + OH | ↔ | $C_2H_3$ | + $CH_2O$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Atk84][12] |
| $C_3H_4$ | + OH | ↔ | $C_2H_4$ | + HCO | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Atk84][12] |
| Reaktionen von $C_3H_5$ | | | | | | | | |
| $C_3H_5$ | ↔ | | $C_3H_4$ | + H | $4.0\cdot10^{14}$ | 0.0 | 293.1 | [Wes84] |
| $C_3H_5$ | + H | ↔ | $C_3H_4$ | + $H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Tsa91][14] |
| $C_3H_5$ | + $O_2$ | ↔ | $C_3H_4$ | + $HO_2$ | $6.0\cdot10^{11}$ | 0.0 | 41.9 | [Wes84] |

| | | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reaktionen von $C_3H_6$ | | | | | | | | |
| $C_3H_6$ | | ↔ | $C_2H_3$ | + $CH_3$ | $8.0 \cdot 10^{14}$ | 0.0 | 368.3 | [Hid92] |
| $C_3H_6$ | | ↔ | $C_3H_4$ | + $H_2$ | $4.0 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 334.7 | [Hid92] |
| $C_3H_6$ | | ↔ | $C_2H_2$ | + $CH_4$ | $3.5 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 292.9 | [Hid92] |
| $C_3H_6$ | | ↔ | $C_3H_5$ | + H | $5.0 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 334.7 | [Hid92] |
| $C_3H_6$ | + H | ↔ | $C_3H_5$ | + $H_2$ | $1.7 \cdot 10^{05}$ | 2.5 | 10.4 | [Tsa91] |
| $C_3H_6$ | + OH | ↔ | $C_3H_5$ | + $H_2O$ | $8.0 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Sch85][15] |
| $C_3H_6$ | + $CH_3$ | ↔ | $C_3H_5$ | + $CH_4$ | $2.2 \cdot 10^{00}$ | 3.5 | 23.7 | [Tsa91] |
| $C_3H_6$ | + $C_2H_5$ | ↔ | $C_3H_5$ | + $C_2H_6$ | $1.0 \cdot 10^{11}$ | 0.0 | 38.5 | [Wes84] |
| $C_3H_6$ | + O | ↔ | $C_2H_4$ | + $CH_2O$ | $5.9 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 21.0 | [Wes84] |
| $C_3H_6$ | + O | ↔ | $C_2H_5$ | + HCO | $3.6 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Wes84] |
| $C_3H_6$ | + O | ↔ | $CH_3CO$ | + $CH_3$ | $5.0 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 2.5 | [Wes84] |
| $C_3H_6$ | + OH | ↔ | $C_2H_5$ | + $CH_2O$ | $3.0 \cdot 10^{11}$ | 0.0 | 0.0 | [Sch85][15] |
| $C_3H_6$ | + OH | ↔ | $CH_3CHO$ | + $CH_3$ | $2.0 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Sch85][15] |
| Reaktionen von $C_3H_7$ | | | | | | | | |
| n-$C_3H_7$ | | ↔ | $CH_3$ | + $C_2H_4$ | $9.6 \cdot 10^{14}$ | 0.00 | 129.8 | [Wes88] |
| $C_3H_6$ | + H | ↔ | n- $C_3H_7$ | | $2.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 13.6 | [Tsa91] |
| n-$C_3H_7$ | + $O_2$ | ↔ | $C_3H_6$ | + $HO_2$ | $1.1 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | 20.9 | [Wes88] |
| i-$C_3H_7$ | | > | $C_3H_6$ | + H | $2.0 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 149.7 | [Tsa88] |
| $C_3H_6$ | + H | > | i- $C_3H_7$ | | $1.3 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 6.5 | [Tsa91] |
| i-$C_3H_7$ | | ↔ | $C_2H_4$ | + $CH_3$ | $2.0 \cdot 10^{10}$ | 0.00 | 123.5 | [Wes88] |
| i-$C_3H_7$ | + $O_2$ | ↔ | $C_3H_6$ | + $HO_2$ | $1.0 \cdot 10^{12}$ | 0.00 | 20.9 | [Wes88] |

| | | | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reaktionen von $C_3H_8$ | | | | | | | | | |
| $C_2H_5$ | + $CH_3$ | ↔ | $C_3H_8$ | | | $3.3\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau94] |
| $C_3H_8$ | + H | ↔ | i-$C_3H_7$ | + | $H_2$ | $1.0\cdot10^{14}$ | 0.0 | 34.9 | [Wa83] |
| $C_3H_8$ | + H | ↔ | n-$C_3H_7$ | + | $H_2$ | $1.3\cdot10^{14}$ | 0.0 | 40.6 | [Wa83] |
| $C_3H_8$ | + O | ↔ | i-$C_3H_7$ | + | OH | $2.6\cdot10^{13}$ | 0.0 | 18.7 | [Wa83] |
| $C_3H_8$ | + O | ↔ | n-$C_3H_7$ | + | OH | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 24.1 | [Wa83] |
| $C_3H_8$ | + OH | ↔ | i-$C_3H_7$ | + | $H_2O$ | $2.8\cdot10^{12}$ | 0.0 | 3.6 | [Wa83] |
| $C_3H_8$ | + OH | ↔ | n-$C_3H_7$ | + | $H_2O$ | $3.7\cdot10^{12}$ | 0.0 | 6.9 | [Wa83] |
| $C_3H_8$ | + $HO_2$ | > | i-$C_3H_7$ | + | $H_2O_2$ | $2.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 71.2 | [Wes88][16] |
| i-$C_3H_7$ | + $H_2O_2$ | > | $C_3H_8$ | + | $HO_2$ | $4.2\cdot10^{11}$ | 0.0 | 31.1 | [Wes88] |
| $C_3H_8$ | + $HO_2$ | > | n-$C_3H_7$ | + | $H_2O_2$ | $1.7\cdot10^{13}$ | 0.0 | 81.2 | [Wes88][16] |
| n-$C_3H_7$ | + $H_2O_2$ | > | $C_3H_8$ | + | $HO_2$ | $2.3\cdot10^{12}$ | 0.0 | 41.1 | [Wes88] |
| $C_3H_8$ | + $CH_3$ | > | $CH_4$ | + | i-$C_3H_7$ | $1.3\cdot10^{12}$ | 0.0 | 48.6 | [Wes88] |
| i-$C_3H_7$ | + $CH_4$ | > | $CH_3$ | + | $C_3H_8$ | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 77.7 | [Wes88] |
| CH3 | + $C_3H_8$ | > | $CH_4$ | + | n-$C_3H_7$ | $4.0\cdot10^{11}$ | 0.0 | 39.8 | [Wes88] |
| n-$C_3H_7$ | + $CH_4$ | > | $CH_3$ | + | $C_3H_8$ | $3.1\cdot10^{12}$ | 0.0 | 68.9 | [Wes88] |
| $C_3H_8$ | + $O_2$ | > | i-$C_3H_7$ | + | $HO_2$ | $4.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 199.5 | [Tsa88] |
| i-$C_3H_7$ | + $HO_2$ | > | $C_3H_8$ | + | $O_2$ | $2.1\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Wes88] |
| $C_3H_8$ | + $O_2$ | > | n-$C_3H_7$ | + | $HO_2$ | $4.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 212.5 | [Tsa88] |
| n-$C_3H_7$ | + $HO_2$ | > | $C_3H_8$ | + | $O_2$ | $2.1\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Wes88] |
| $C_3H_8$ | + $CH_3O$ | > | n-$C_3H_7$ | + | $CH_3OH$ | $3.0\cdot10^{11}$ | 0.0 | 29.3 | [Wes88] |
| n-$C_3H_7$ | + $CH_3OH$ | > | $C_3H_8$ | + | $CH_3O$ | $1.2\cdot10^{10}$ | 0.0 | 38.5 | [Wes88] |
| $C_3H_8$ | + $CH_3O$ | > | i-$C_3H_7$ | + | $CH_3OH$ | $3.0\cdot10^{11}$ | 0.0 | 29.3 | [Wes88] |
| i-$C_3H_7$ | + $CH_3OH$ | > | $C_3H_8$ | + | $CH_3O$ | $1.2\cdot10^{10}$ | 0.0 | 38.5 | [Wes88] |

| | | | | | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reaktionen von $C_4H_6$ | | | | | | | | | | | |
| $C_2H_3$ | + | $C_2H_3$ | ↔ | $C_4H_6$ | | | | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fah90] |
| $C_3H_5$ | + | $^3CH_2$ | ↔ | $C_4H_6$ | + | H | | $4.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Tsa91] |
| $C_3H_3$ | + | $CH_3$ | ↔ | $C_4H_6$ | | | | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [est][17] |
| $C_2H_3$ | + | $C_2H_4$ | ↔ | $C_4H_6$ | + | H | | $5.0\cdot10^{11}$ | 0.0 | 30.5 | [Cha89][18] |
| $C_4H_6$ | + | O | ↔ | $C_2H_4$ | + | $CH_2CO$ | | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Cha89] |
| $C_4H_6$ | + | O | ↔ | $CH_2O$ | + | $C_3H_4$ | | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Cha89] |
| $C_4H_6$ | + | OH | ↔ | $C_2H_5$ | + | $CH_2CO$ | | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Cha89] |
| $C_4H_6$ | + | OH | ↔ | $CH_2O$ | + | $C_3H_5$ | | $2.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Cha89] |
| $C_4H_6$ | + | OH | ↔ | $C_2H_3$ | + | $CH_3CHO$ | | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Cha89] |
| Reaktionen von $C_4H_7$ | | | | | | | | | | | |
| $C_4H_7$ | | | ↔ | $C_4H_6$ | + | H | | $1.2\cdot10^{14}$ | 0.00 | 206.4 | [Cha89] |
| $C_4H_7$ | | | ↔ | $C_2H_4$ | + | $C_2H_3$ | | $1.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 154.9 | [Cha89] |
| H | + | $C_4H_7$ | ↔ | $C_4H_6$ | + | $H_2$ | | $3.2\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Cha89] |
| $C_4H_7$ | + | $O_2$ | ↔ | $C_4H_6$ | + | $HO_2$ | | $1.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 0.0 | [Cha89] |
| $C_4H_7$ | + | $C_4H_7$ | ↔ | $C_4H_6$ | + | 1-$C_4H_8$ | | $3.2\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Cha89] |
| $C_4H_7$ | + | $CH_3$ | ↔ | $C_4H_6$ | + | $CH_4$ | | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Cha89] |
| $C_4H_7$ | + | $C_2H_3$ | ↔ | $C_4H_6$ | + | $C_2H_4$ | | $4.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Cha89] |
| $C_4H_7$ | + | $C_2H_5$ | ↔ | $C_4H_6$ | + | $C_2H_6$ | | $4.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Cha89] |
| $C_4H_7$ | + | $C_2H_5$ | ↔ | 1-$C_4H_8$ | + | $C_2H_4$ | | $5.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 0.0 | [Cha89] |
| $C_4H_7$ | + | $C_2H_5$ | ↔ | 2-$C_4H_8$ | + | $C_2H_4$ | | $5.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 0.0 | [Cha89] |
| $C_4H_7$ | + | $C_2H_5$ | ↔ | c-2-$C_4H_8$ | + | $C_2H_4$ | | $5.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 0.0 | [Cha89] |
| $C_4H_7$ | + | $C_3H_5$ | ↔ | $C_4H_6$ | + | $C_3H_6$ | | $4.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Cha89] |
| Reaktionen von 1-$C_4H_8$ | | | | | | | | | | | |
| 1-$C_4H_8$ | | | ↔ | 2-$C_4H_8$ | | | | $4.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 251.0 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | | | ↔ | c-2-$C_4H_8$ | | | | $4.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 251.0 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | | | ↔ | $C_3H_5$ | + | CH3 | | $8.0\cdot10^{16}$ | 0.00 | 307.4 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | | | ↔ | C2H3 | + | $C_2H_5$ | | $2.0\cdot10^{18}$ | -1.0 | 405.2 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | | | ↔ | H | + | $C_4H_7$ | | $4.1\cdot10^{18}$ | -1.0 | 407.7 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + | H | ↔ | $C_4H_7$ | + | $H_2$ | | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 16.3 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + | O | ↔ | $CH_3CHO$ | + | $C_2H_4$ | | $1.3\cdot10^{12}$ | 0.0 | 3.6 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + | O | ↔ | $CH_3$ | + | $C_2H_5$ | + CO | $1.6\cdot10^{13}$ | 0.00 | 3.6 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + | O | ↔ | $C_3H_6$ | + | $CH_2O$ | | $2.5\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + | O | ↔ | $C_4H_7$ | + | OH | | $1.3\cdot10^{13}$ | 0.00 | 18.8 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + | OH | ↔ | $CH_3CHO$ | + | $C_2H_5$ | | $1.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 0.0 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + | OH | ↔ | $CH_3$ | + | $C_2H_6$ | + CO | $1.0\cdot10^{10}$ | 0.00 | 0.0 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + | OH | ↔ | n-$C_3H_7$ | + | $CH_2O$ | | $6.5\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + | OH | ↔ | $C_4H_7$ | + | $H_2O$ | | $1.8\cdot10^{13}$ | 0.00 | 29.1 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + | $CH_3$ | ↔ | $C_4H_7$ | + | $CH_4$ | | $1.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 30.6 | [Cha89] |

| | | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-$C_4H_8$ | + $O_2$ | ↔ | $C_4H_7$ | + $HO_2$ | $4.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 167.4 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + $HO_2$ | ↔ | $C_4H_7$ | + $H_2O_2$ | $1.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 71.4 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + $C_2H_5$ | ↔ | $C_4H_7$ | + $C_2H_6$ | $1.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 33.5 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + $C_3H_5$ | ↔ | $C_4H_7$ | + $C_3H_6$ | $8.0\cdot10^{10}$ | 0.0 | 51.9 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + $C_4H_7$ | ↔ | $C_4H_7$ | + 2-$C_4H_8$ | $4.0\cdot10^{10}$ | 0.0 | 51.9 | [Cha89] |
| 1-$C_4H_8$ | + $C_4H_7$ | ↔ | $C_4H_7$ | + c-2-$C_4H_8$ | $4.0\cdot10^{10}$ | 0.0 | 51.9 | [Cha89] |

Reaktionen von 2-$C_4H_8$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-$C_4H_8$ | | ↔ | H | + $C_4H_7$ | $4.1\cdot10^{18}$ | -1.0 | 407.7 | [Cha89] |
| 2-$C_4H_8$ | | ↔ | $CH_3$ | + $C_3H_5$ | $6.5\cdot10^{14}$ | 0.0 | 298.3 | [Cha89] |
| 2-$C_4H_8$ | + H | ↔ | $C_4H_7$ | + $H_2$ | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 14.6 | [Cha89] |
| 2-$C_4H_8$ | + O | ↔ | $C_2H_4$ | + $CH_3CHO$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Cha89] |
| 2-$C_4H_8$ | + O | ↔ | i-$C_3H_7$ | + HCO | $6.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Cha89] |
| 2-$C_4H_8$ | + OH | ↔ | $C_4H_7$ | + $H_2O$ | $1.0\cdot10^{14}$ | 0.0 | 12.8 | [Cha89] |
| 2-$C_4H_8$ | + OH | ↔ | $C_2H_5$ | + $CH_3CHO$ | $1.5\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Cha89] |
| 2-$C_4H_8$ | + $CH_3$ | ↔ | $C_4H_7$ | + $CH_4$ | $1.0\cdot10^{11}$ | 0.0 | 34.3 | [Cha89] |

Reaktionen von c-2-$C_4H_8$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| c-2-$C_4H_8$ | | ↔ | 2-$C_4H_8$ | | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 259.4 | [Cha89] |
| c-2-$C_4H_8$ | | ↔ | $C_4H_6$ | + $H_2$ | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 274.1 | [Cha89] |
| c-2-$C_4H_8$ | | ↔ | $C_4H_7$ | + H | $4.1\cdot10^{18}$ | -1.0 | 407.3 | [Cha89] |
| c-2-$C_4H_8$ | | ↔ | $C_3H_5$ | + $CH_3$ | $1.3\cdot10^{15}$ | 0.0 | 298.3 | [Cha89] |
| c-2-$C_4H_8$ | + H | ↔ | $C_4H_7$ | + $H_2$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 14.6 | [Cha89] |
| c-2-$C_4H_8$ | + OH | ↔ | $C_4H_7$ | + $H_2O$ | $1.3\cdot10^{14}$ | 0.0 | 12.8 | [Cha89] |
| c-2-$C_4H_8$ | + OH | ↔ | $C_2H_5$ | + $CH_3CHO$ | $1.4\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Cha89] |
| c-2-$C_4H_8$ | + O | ↔ | I-$C_3H_7$ | + HCO | $6.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Cha89] |
| c-2-$C_4H_8$ | + O | ↔ | $C_2H_4$ | + $CH_3CHO$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Cha89] |
| c-2-$C_4H_8$ | + $CH_3$ | ↔ | $C_4H_7$ | + $CH_4$ | $1.0\cdot10^{11}$ | 0.0 | 34.3 | [Cha89] |

Reaktionen von $C_4H_9$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| p-$C_4H_9$ | | ↔ | $C_2H_5$ | + $C_2H_4$ | $2.5\cdot10^{13}$ | 0.0 | 120.6 | [Cha89] |
| p-$C_4H_9$ | | ↔ | 1-$C_4H_8$ | + H | $1.3\cdot10^{13}$ | 0.0 | 161.6 | [Cha89] |
| p-$C_4H_9$ | + $O_2$ | ↔ | 1-$C_4H_8$ | + $HO_2$ | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 8.4 | [Cha89] |
| s-$C_4H_9$ | | ↔ | 2-$C_4H_8$ | + H | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 158.7 | [Cha89] |
| s-$C_4H_9$ | | ↔ | c-2-$C_4H_8$ | + H | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 158.7 | [Cha89] |
| s-$C_4H_9$ | | ↔ | 1-$C_4H_8$ | + H | $2.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 169.2 | [Cha89] |
| s-$C_4H_9$ | | ↔ | $C_3H_6$ | + $CH_3$ | $4.0\cdot10^{14}$ | 0.0 | 139.0 | [Cha89] |
| s-$C_4H_9$ | + $O_2$ | ↔ | 1-$C_4H_8$ | + $HO_2$ | $2.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 18.8 | [Cha89] |
| s-$C_4H_9$ | + $O_2$ | ↔ | 2-$C_4H_8$ | + $HO_2$ | $2.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 17.8 | [Cha89] |
| s-$C_4H_9$ | + $O_2$ | ↔ | c-2-$C_4H_8$ | + $HO_2$ | $2.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 17.8 | [Cha89] |

| | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| <u>Reaktionen von $C_4H_{10}$</u> | | | | | | | |
| $C_2H_5$ + | $C_2H_5$ | ↔ $C_4H_{10}$ | | $8.0 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |
| $C_4H_{10}$ | | > n-$C_3H_7$ | + $CH_3$ | $1.0 \cdot 10^{17}$ | 0.0 | 357.6 | [Wes88] |
| n-$C_3H_7$ + | CH3 | > $C_4H_{10}$ | | $2.0 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Wes88] |
| $C_4H_{10}$ | + H | > p-$C_4H_9$ | + $H_2$ | $5.6 \cdot 10^{07}$ | 2.0 | 32.2 | [Wes88] |
| p-$C_4H_9$ | + $H_2$ | > $C_4H_{10}$ | + H | $9.1 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 60.6 | [Wes88] |
| C4H10 | + H | > s-$C_4H_9$ | + $H_2$ | $1.8 \cdot 10^{07}$ | 2.0 | 20.9 | [Wes88] |
| s-$C_4H_9$ | + $H_2$ | > $C_4H_{10}$ | + H | $1.5 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 66.5 | [Wes88] |
| $C_4H_{10}$ | + O | > p-$C_4H_9$ | + OH | $1.1 \cdot 10^{14}$ | 0.0 | 32.9 | [Wes88] |
| p-$C_4H_9$ | + OH | > $C_4H_{10}$ | + O | $1.5 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 51.3 | [Wes88] |
| $C_4H_{10}$ | + O | > s-$C_4H_9$ | + OH | $5.6 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 21.8 | [Wes88] |
| s-$C_4H_9$ | + OH | > $C_4H_{10}$ | + O | $7.4 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 40.2 | [Wes88] |
| $C_4H_{10}$ | + OH | > p-$C_4H_9$ | + $H_2O$ | $4.1 \cdot 10^{07}$ | 1.7 | 3.2 | [Wes88] |
| p-$C_4H_9$ | + $H_2O$ | > $C_4H_{10}$ | + OH | $7.2 \cdot 10^{07}$ | 1.7 | 93.3 | [Wes88] |
| $C_4H_{10}$ | + OH | > s-$C_4H_9$ | + $H_2O$ | $7.2 \cdot 10^{07}$ | 1.6 | -1.0 | [Wes88] |
| s-$C_4H_9$ | + $H_2O$ | > $C_4H_{10}$ | + OH | $1.3 \cdot 10^{08}$ | 1.6 | 89.1 | [Wes88] |
| $C_4H_{10}$ | + $HO_2$ | > p-$C_4H_9$ | + $H_2O_2$ | $1.1 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 81.2 | [Wes88] |
| p-$C_4H_9$ | + $H_2O_2$ | > $C_4H_{10}$ | + $HO_2$ | $4.6 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 41.1 | [Wes88] |
| $C_4H_{10}$ | + $HO_2$ | > s-$C_4H_9$ | + $H_2O_2$ | $4.0 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 71.2 | [Wes88] |
| s-$C_4H_9$ | + $H_2O_2$ | > $C_4H_{10}$ | + $HO_2$ | $1.6 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 31.0 | [Wes88] |
| $C_4H_{10}$ | + $CH_3$ | > p-$C_4H_9$ | + $CH_4$ | $1.3 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 48.6 | [Wes88] |
| p-$C_4H_9$ | + $CH_4$ | > $C_4H_{10}$ | + $CH_3$ | $1.0 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 77.7 | [Wes88] |
| $C_4H_{10}$ | + $CH_3$ | > s-$C_4H_9$ | + $CH_4$ | $8.0 \cdot 10^{11}$ | 0.0 | 39.8 | [Wes88] |
| s-$C_4H_9$ | + $CH_4$ | > C4H10 | + $CH_3$ | $6.2 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | 68.9 | [Wes88] |
| $C_4H_{10}$ | + $O_2$ | > p-$C_4H_9$ | + $HO_2$ | $2.5 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 205.2 | [Wes88] |
| p-$C_4H_9$ | + $HO_2$ | > $C_4H_{10}$ | + $O_2$ | $2.5 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | -9.2 | [Wes88] |
| $C_4H_{10}$ | + $O_2$ | > s-$C_4H_9$ | + $HO_2$ | $4.0 \cdot 10^{13}$ | 0.0 | 199.3 | [Wes88] |
| s-$C_4H_9$ | + $HO_2$ | > $C_4H_{10}$ | + $O_2$ | $4.1 \cdot 10^{12}$ | 0.0 | -15.2 | [Wes88] |
| $C_4H_{10}$ | + $CH_3O$ | > p-$C_4H_9$ | + $CH_3OH$ | $3.0 \cdot 10^{11}$ | 0.0 | 29.3 | [Wes88] |
| p-$C_4H_9$ | + $CH_3OH$ | > C4H10 | + $CH_3O$ | $1.2 \cdot 10^{10}$ | 0.0 | 209.4 | [Wes88] |
| $C_4H_{10}$ | + $CH_3O$ | > s-$C_4H_9$ | + $CH_3OH$ | $6.0 \cdot 10^{11}$ | 0.0 | 29.3 | [Wes88] |
| s-$C_4H_9$ | + $CH_3OH$ | > $C_4H_{10}$ | + $CH_3O$ | $2.4 \cdot 10^{10}$ | 0.0 | 209.4 | [Wes88] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| <u>$C_2O$</u> | | | | |
| HCCO + OH ↔ C2O + $H_2O$ | $9.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Mil92][19] |
| $C_2O$ + H ↔ CH + CO | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Mil92] |
| $C_2O$ + O ↔ CO + CO | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Mil92] |
| $C_2O$ + OH ↔ CO + CO + H | $2.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Mil92] |
| $C_2O$ + $O_2$ ↔ CO + CO + O | $2.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Mil92] |
| <u>Zusätzliche $CH_3CO$ Reaktionen</u> | | | | |
| $CH_3CO$ + O ↔ $CH_2O$ + HCO | $9.6\cdot10^{06}$ | 1.83 | 9.2 | [Fre97] |
| $CH_3CO$ + O ↔ $CH_2CO$ + OH | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $CH_3CO$+ OH ↔ $CH_2CO$ + $H_2O$ | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| <u>Zusätzliche C-2 Reaktionen</u> | | | | |
| $CH_3$ + HCCO ↔ $C_2H_4$ + CO | $7.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [est][20] |
| $CH_3$ + $C_2H$ ↔ $C_3H_3$ + H | $2.4\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Tsa86] |
| $CH_4$ + $C_2H$ ↔ $C_2H_2$ + $CH_3$ | $1.8\cdot10^{12}$ | 0.00 | 2.1 | [Tsa86] |
| <u>Reaktionen $C_2H_2$ + $C_2H$</u> | | | | |
| RRKM | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_2H_2$ + $C_2H$ ↔ n-$C_4H_3$ | $1.1\cdot10^{30}$ | -6.30 | 11.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $C_2H_2$ + $C_2H$ ↔ n-$C_4H_3$ | $1.3\cdot10^{30}$ | -6.12 | 10.5 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $C_2H_2$ + $C_2H$ ↔ n-$C_4H_3$ | $4.5\cdot10^{37}$ | -7.68 | 29.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_2H_2$ + $C_2H$ ↔ i-$C_4H_3$ | $4.1\cdot10^{33}$ | -7.31 | 19.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118bar | | | | |
| $C_2H_2$ + $C_2H$ ↔ i-$C_4H_3$ | $1.6\cdot10^{34}$ | -7.28 | 20.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $C_2H_2$ + $C_2H$ ↔ i-$C_4H_3$ | $2.6\cdot10^{44}$ | -9.47 | 61.2 | [Fre97] |

Reaktionen $C_2H_3 + C_2H_2$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_2H_2 + C_2H_3 \leftrightarrow C_4H_4 + H$ | $5.0 \cdot 10^{14}$ | -0.71 | 28.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $C_2H_2 + C_2H_3 \leftrightarrow C_4H_4 + H$ | $4.6 \cdot 10^{16}$ | -1.25 | 35.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0bar | | | | |
| $C_2H_2 + C_2H_3 \leftrightarrow C_4H_4 + H$ | $2.0 \cdot 10^{18}$ | -1.68 | 44.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $C_2H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow C_4H_4 + H$ | $4.9 \cdot 10^{16}$ | -1.13 | 49.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_2H_2 + C_2H_3 \leftrightarrow n\text{-}C_4H_5$ | $1.1 \cdot 10^{32}$ | -7.33 | 25.9 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $C_2H_2 + C_2H_3 \leftrightarrow n\text{-}C_4H_5$ | $2.4 \cdot 10^{31}$ | -6.95 | 23.4 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $C_2H_2 + C_2H_3 \leftrightarrow n\text{-}C_4H_5$ | $9.3 \cdot 10^{38}$ | -8.76 | 50.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $C_2H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow n\text{-}C_4H_5$ | $8.1 \cdot 10^{37}$ | -8.09 | 56.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_2H_2 + C_2H_3 \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5$ | $2.1 \cdot 10^{36}$ | -8.78 | 38.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.188 bar | | | | |
| $C_2H_2 + C_2H_3 \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5$ | $1.0 \cdot 10^{37}$ | -8.77 | 41.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $C_2H_2 + C_2H_3 \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5$ | $1.6 \cdot 10^{46}$ | -10.98 | 77.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $C_2H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5$ | $5.1 \cdot 10^{53}$ | -12.64 | 120.4 | [Fre97] |

Reationen $C_2H_4 + C_2H$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_2H_4 + C_2H \leftrightarrow C_4H_4 + H$ | $1.20 \cdot 10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Tsa86] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| Reationen $C_2H_2$ + HCCO | | | | |
| $C_2H_2$ + HCCO ↔ $C_3H_3$ + CO | $1.0\cdot10^{11}$ | 0.0 | 12.5 | [Mil89] |
| $C_2H_4$ + $O_2$ ↔ $C_2H_3$ + $HO_2$ | $4.2\cdot10^{13}$ | 0.0 | 254.1 | [Tsa86] |
| $C_2H_3$ + $H_2O_2$ ↔ $C_2H_4$ + $HO_2$ | $1.2\cdot10^{10}$ | 0.0 | -2.5 | [Tsa86] |
| $C_2H_3$ + HCO ↔ $C_2H_4$ + CO | $2.5\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_2H_3$ + $CH_3$ ↔ $C_2H_2$ + $CH_4$ | $3.9\cdot10^{11}$ | 0.0 | 0.0 | [Tsa86] |
| Reationen $C_2H_3$ + $C_2H_3$ | | | | |
| RRKM | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_2H_3$ + $C_2H_3$ ↔ i-$C_4H_5$ + H | $1.5\cdot10^{30}$ | -4.95 | 54.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $C_2H_3$ + $C_2H_3$ ↔ i-$C_4H_5$ + H | $7.2\cdot10^{28}$ | -4.49 | 59.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $C_2H_3$ + $C_2H_3$ ↔ i-$C_4H_5$ + H | $1.2\cdot10^{22}$ | -2.44 | 57.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_2H_3$ + $C_2H_3$ ↔ i-$C_4H_5$ + H | $1.1\cdot10^{24}$ | -3.28 | 51.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0bar | | | | |
| $C_2H_3$ + $C_2H_3$ ↔ i-$C_4H_5$ + H | $4.6\cdot10^{24}$ | -3.38 | 61.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $C_2H_3$ + $C_2H_3$ ↔ i-$C_4H_5$ + H | $2.4\cdot10^{20}$ | -2.04 | 64.2 | [Fre97] |
| Zusätzliche C-3 Reaktionen | | | | |
| $C_3H_2$ + O ↔ $C_2H_2$ + CO | $6.8\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [War84] |
| $C_3H_2$ + OH ↔ HCO + $C_2H_2$ | $6.8\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [War84] |
| $C_3H_2$ + $O_2$ ↔ HCCO + CO + H | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Mil92] |
| $C_3H_2$ + CH ↔ $C_4H_2$ + H | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_3H_2$ + $^3CH_2$ ↔ n-$C_4H_3$ + H | $8.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_3H_2$ + $CH_3$ ↔ $C_4H_4$ + H | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_3H_2$ + HCCO ↔ n-$C_4H_3$ + CO | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |

| | | | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Die folgende Reaktion wird gemäß dem Troe-Formalismus beschrieben: | | | | | | | | | |
| $C_3H_3$ | + H+ | M1↔ | $C_3H_4$ | + M1 | | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| | | | | | | $1.4\cdot10^{31}$ | -5.00 | -25.1 | |
| | | | | | | 0.5 2000.0 0.5 10.0 | | | |
| Die folgende Reaktion wird gemäß dem Troe-Formalismus beschrieben: | | | | | | | | | |
| $C_3H_3$ | + H+ | M1↔ | $C_3H_4P$ | + M1 | | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| | | | | | | $1.4\cdot10^{31}$ | -5.00 | -25.1 | |
| | | | | | | 0.5 2000.0 0.5 10.0 | | | |
| $C_3H_3$ + O | ↔ | $CH_2O$ | + $C_2H$ | | | $2.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Mil89] |
| <u>Reaktionen zum $C_3H_3$ Abbau</u> | | | | | | | | | |
| $C_3H_3$ | + OH | ↔ $C_2H_3$ | + HCO | | | $3.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Tsa91][21] |
| C3H3 | + $HO_2$ | ↔ $C_3H_4$ | + $O_2$ | | | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_3H_3$ | + $HO_2$ | ↔ $C_3H_4P$ | + $O_2$ | | | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_3H_3$ | + HCO | ↔ $C_3H_4$ | + CO | | | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97][22] |
| $C_3H_3$ | + HCO | ↔ $C_3H_4P$ | + CO | | | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97][22] |
| $C_3H_3$ | + $^3CH_2$ | ↔ $C_4H_4$ | + H | | | $7.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97][23] |
| Die folgende Reaktion wird gemäß dem Troe-Formalismus beschrieben: | | | | | | | | | |
| $C_3H_3$ | + $CH_3$ | +M1↔ | $C_4H_6$12 | + M1 | | $1.5\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| | | | | | | $2.6\cdot10^{58}$ | -11.94 | 40.8 | |
| <u>Propargylradikal-Kombination</u> | | | | | | | | | |
| $C_3H_3$ | + $C_3H_3$ | > $C_6H_6$ | | | | $5.5\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [est][24] |
| <u>Reaktionen zum Aufbau $C_6H_x$-Spezies, x > 7</u> | | | | | | | | | |
| $C_3H_5$ | + $C_3H_5$ | ↔ $C_6H_{10}$ | | | | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bur97] |
| $C_6H_{10}$ | | ↔ 2-$C_6H_9$ | + H | | | $2.0\cdot10^{15}$ | 0.0 | 344.8 | [Dea85] |
| $C_6H_8$ | + H | ↔ 1-$C_6H_9$ | | | | $3.2\cdot10^{13}$ | 0.00 | 6.3 | [Hoy75][25] |
| 1-$C_6H_9$ | + H | ↔ 2-$C_6H_9$ | + H | | | $4.0\cdot10^{41}$ | -8.09 | 80.3 | [Fre97][26] |
| $C_3H_4P$ | + $C_3H_5$ | ↔ $C_6H_8$ | + H | | | $1.4\cdot10^{12}$ | 0.0 | 41.8 | [Hid89][27] |
| $C_3H_5$ | + $C_3H_5$ | > $C_6H_8$ | + H | + H | | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Kny96][28] |
| $C_3H_5$ | + $C_3H_3$ | ↔ $C_6H_8$ | | | | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Mar97][29] |
| $C_3H_6$ | + $C_3H_3$ | ↔ $C_6H_8$ | + H | | | $2.8\cdot10^{12}$ | 0.0 | 41.8 | [Hid89][27] |
| $C_4H_6$ | + $C_2H_3$ | ↔ 2-$C_6H_9$ | | | | $1.5\cdot10^{12}$ | -0.17 | 13.4 | [Wes89][30] |
| $C_3H_4P$ | + $C_3H_3$ | ↔ 1-$C_6H_6$ | + H | | | $2.2\cdot10^{11}$ | 0.0 | 8.4 | [Wu87][31] |
| n-$C_4H_5$ | + $C_2H_4$ | ↔ 2-$C_6H_9$ | | | | $1.5\cdot10^{12}$ | -0.17 | 13.4 | [Wes89][30] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|

Reaktionen von $C_4H$ und $C_4H_2$

Die folgende Reaktion wird gemäß dem Troe-Formalismus beschrieben:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_4H + H + M1 \leftrightarrow C_4H_2 + M1$ | $1.0\cdot10^{17}$ | -1.00 | 0.00 | [Fre97] |
| | $3.8\cdot10^{33}$ | -4.8 | 7.9 | |
| | 0.3536 | 132.0 | 0.6464 | 1315.00 |
| $C_4H + C_2H_2 \leftrightarrow C_6H_2 + H$ | $9.6\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_4H + O \leftrightarrow C_2H + C_2O$ | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_4H + O_2 \leftrightarrow HCCO + C_2O$ | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 6.3 | [Fre97] |
| $C_4H + H_2 \leftrightarrow H + C_4H_2$ | $4.9\cdot10^{05}$ | 2.5 | 2.3 | [Fre97] |
| $C_4H_2 + H > n\text{-}C_4H_3$ | $2.3\cdot10^{46}$ | -10.15 | 56.4 | [Fre97][32] |
| $n\text{-}C_4H_3 > C_4H_2 + H$ | $1.0\cdot10^{43}$ | -10.15 | 501.6 | [Fre97][32] |
| $C_4H_2 + H > i\text{-}C_4H_3$ | $6.3\cdot10^{46}$ | -10.15 | 56.4 | [Fre97][32] |
| $i\text{-}C_4H_3 > C_4H_2 + H$ | $2.0\cdot10^{43}$ | -10.15 | 501.6 | [Fre97][32] |
| $C_4H_2 + O \leftrightarrow C_3H_2 + CO$ | $8.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 7.2 | [War84] |
| $C_4H_2 + OH \leftrightarrow H_2C_4O + H$ | $3.3\cdot10^{12}$ | 0.0 | -1.7 | [Per84][33] |
| $C_4H_2 + OH \leftrightarrow C_4H + H_2O$ | $3.3\cdot10^{12}$ | 0.0 | -1.7 | [Per84][33] |
| $C_4H_2 + CH \leftrightarrow C_5H_2 + H$ | $2.5\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_4H_2 + {}^3CH_2 \leftrightarrow C_5H_3 + H$ | $1.3\cdot10^{13}$ | 0.0 | 27.6 | [Fre97] |
| $C_4H_2 + {}^1CH_2 \leftrightarrow C_5H_3 + H$ | $2.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Mil92] |
| $C_4H_2 + C_2H \leftrightarrow C_6H_2 + H$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Bau92] |
| RRKM | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_4H_2 + C_2H \leftrightarrow C_6H_3$ | $5.5\cdot10^{29}$ | -6.30 | 11.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $C_4H_2 + C_2H \leftrightarrow C_6H_3$ | $1.3\cdot10^{30}$ | -6.12 | 10.5 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $C_4H_2 + C_2H \leftrightarrow C_6H_3$ | $4.5\cdot10^{37}$ | -7.68 | 29.7 | [Fre97] |
| $H_2C_4O + H \leftrightarrow C_2H_2 + HCCO$ | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 12.54 | [Mil92] |
| $H_2C_4O + OH \leftrightarrow CH_2CO + HCCO$ | $1.0\cdot10^{07}$ | 2.0 | 8.4 | [Mil92] |
| $H_2C_4O + O \leftrightarrow CH_2CO + C_2O$ | $2.0\cdot10^{07}$ | 1.9 | 0.8 | [Fre97] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| <u>Reaktionen von $C_4H_3$ und $C_4H_4$</u> | | | | |
| RRKM | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| n-$C_4H_3$ ↔ i-$C_4H_3$ | $3.7\cdot10^{61}$ | -15.81 | 229.4 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| n-$C_4H_3$ ↔ i-$C_4H_3$ | $1.0\cdot10^{51}$ | -12.45 | 213.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| n-$C_4H_3$ ↔ i-$C_4H_3$ | $4.10\cdot10^{43}$ | -9.49 | 221.5 | [Fre97] |
| $C_2H_2$ + $C_2H_2$ > n-$C_4H_3$ + H | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 191.9 | [Tan78][34] |
| n-$C_4H_3$ + H > $C_2H_2$ + $C_2H_2$ | $2.0\cdot10^{19}$ | -1.60 | 9.3 | [Fre97][34] |
| $C_2H_2$ + $C_2H_2$ > i-$C_4H_3$ + H | $6.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 174.0 | [Dur88][34] |
| i-$C_4H_3$ + H > $C_2H_2$ + $C_2H_2$ | $3.0\cdot10^{19}$ | -1.60 | 11.7 | [Fre97][34] |
| RRKM | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| i-$C_4H_3$ + H ↔ $C_2H_2$ + $C_2H_2$ | $2.4\cdot10^{19}$ | -1.60 | 11.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| i-$C_4H_3$ + H ↔ $C_2H_2$ + $C_2H_2$ | $3.7\cdot10^{22}$ | -2.50 | 21.5 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| i-$C_4H_3$ + H ↔ $C_2H_2$ + $C_2H_2$ | $2.8\cdot10^{23}$ | -2.55 | 45.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| n-$C_4H_3$ + H ↔ $C_4H_4$ | $1.1\cdot10^{42}$ | -9.65 | 29.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| n-$C_4H_3$ + H ↔ $C_4H_4$ | $1.1\cdot10^{42}$ | -9.65 | 29.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| n-$C_4H_3$ + H ↔ $C_4H_4$ | $2.0\cdot10^{47}$ | -10.26 | 54.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| i-$C_4H_3$ + H ↔ $C_4H_4$ | $4.2\cdot10^{44}$ | -10.27 | 33.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| i-$C_4H_3$ + H ↔ $C_4H_4$ | $5.3\cdot10^{46}$ | -10.68 | 38.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| i-$C_4H_3$ + H ↔ $C_4H_4$ | $3.4\cdot10^{43}$ | -9.01 | 50.7 | [Fre97] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| $n\text{-}C_4H_3 + H \leftrightarrow C_4H_2 + H_2$ | $1.5\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $i\text{-}C_4H_3 + H \leftrightarrow C_4H_2 + H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $n\text{-}C_4H_3 + OH \leftrightarrow C_4H_2 + H_2O$ | $2.5\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $i\text{-}C_4H_3 + OH \leftrightarrow C_4H_2 + H_2O$ | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $i\text{-}C_4H_3 + O2 \leftrightarrow HCCO + CH_2CO$ | $7.9\cdot10^{16}$ | -1.8 | 0.0 | [Sla89] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_4 + H$ | $3.7\cdot10^{16}$ | -1.2 | 46.4 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.228 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_4 + H$ | $1.8\cdot10^{19}$ | -2.0 | 55. 2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_4 + H$ | $2.5\cdot10^{14}$ | -0.6 | 44.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_4 + H$ | $1.2\cdot10^{17}$ | -1.28 | 57.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow n\text{-}C_6H_5$ | $6.0\cdot10^{33}$ | -7.4 | 57.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow n\text{-}C_6H_5$ | $4.1\cdot10^{33}$ | -7.1 | 57.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow n\text{-}C_6H_5$ | $2.7\cdot10^{36}$ | -7.6 | 67.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow n\text{-}C_6H_5$ | $3.8\cdot10^{21}$ | -3.2 | 26.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow A1\text{-}$ | $2.3\cdot10^{68}$ | -17.6 | 102.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow A1\text{-}$ | $9.8\cdot10^{68}$ | -17.6 | 110.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow A1\text{-}$ | $9.6\cdot10^{70}$ | -17.8 | 130.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow A1\text{-}$ | $1.9\cdot10^{63}$ | -15.3 | 127.9 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow c\text{-}C_6H_4 + H$ | $1.9\cdot10^{36}$ | -7.2 | 74.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow c\text{-}C_6H_4 + H$ | $3.5\cdot10^{41}$ | -8.6 | 96.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow c\text{-}C_6H_4 + H$ | $6.9\cdot10^{46}$ | -10.0 | 125.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow c\text{-}C_6H_4 + H$ | $3.1\cdot10^{49}$ | -10.6 | 157.6 | [Fre97] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_4H_4$ + H↔ n-$C_4H_5$ | $4.2\cdot10^{50}$ | -12.3 | 52.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $C_4H_4$ + H↔ n-$C_4H_5$ | $1.1\cdot10^{50}$ | -11.9 | 56.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $C_4H_4$ + H↔ n-$C_4H_5$ | $1.3\cdot10^{51}$ | -11.9 | 69.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $C_4H_4$ + H↔ n-$C_4H_5$ | $6.2\cdot10^{45}$ | -10.1 | 66.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_4H_4$ + H↔ i-$C_4H_5$ | $9.6\cdot10^{52}$ | -12.9 | 59.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $C_4H_4$ + H↔ i-$C_4H_5$ | $2.1\cdot10^{52}$ | -12.4 | 64.5 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $C_4H_4$ + H↔ i-$C_4H_5$ | $4.9\cdot10^{51}$ | -11.9 | 74.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $C_4H_4$ + H↔ i-$C_4H_5$ | $1.5\cdot10^{48}$ | -10.6 | 78.6 | [Fre97] |
| $C_4H_4$ + H ↔ n-$C_4H_3$ + $H_2$ | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Anc96][35] |
| $C_4H_4$ + H ↔ i-$C_4H_3$ + H2 | $6.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Anc96][35] |
| $C_4H_4$ + OH ↔ n-$C_4H_3$ + $H_2O$ | $3.1\cdot10^{06}$ | 2.00 | 14.3 | [Fre97] |
| $C_4H_4$ + OH ↔ i-$C_4H_3$ + $H_2O$ | $1.6\cdot10^{06}$ | 2.00 | 1.8 | [Fre97] |
| $C_4H_4$ + O ↔ $C_3H_4P$ + CO | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 6.48 | [Hom83][36] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_4H_4$ + $C_2H_3$ ↔ 1-$C_6H_6$ + H | $7.4\cdot10^{14}$ | -0.7 | 35.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $C_4H_4$ + $C_2H_3$ ↔ 1-$C_6H_6$ + H | $1.9\cdot10^{17}$ | -1.3 | 44.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $C_4H_4$ + $C_2H_3$ ↔ 1-$C_6H_6$ + H | $2.8\cdot10^{21}$ | -2.4 | 61.4 | [Fre97] |
| <u>Reaktionen von $C_4H_5$ und 1,3-$C_4H_6$</u> | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| n-$C_4H_5$ ↔ i-$C_4H_5$ | $1.3\cdot10^{62}$ | -16.3 | 207.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| n-$C_4H_5$ ↔ i-$C_4H_5$ | $4.9\cdot10^{66}$ | -17.3 | 231.5 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| n-$C_4H_5$ ↔ i-$C_4H_5$ | $1.5\cdot10^{67}$ | -16.9 | 247.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| n-$C_4H_5$ ↔ i-$C_4H_5$ | $2.0\cdot10^{60}$ | -14.5 | 244.9 | [Fre97] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| RRKM | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + H \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5 + H$ | $1.0\cdot10^{36}$ | -6.2 | 73.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + H \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5 + H$ | $1.0\cdot10^{34}$ | -5.6 | 77.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + H \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5 + H$ | $3.1\cdot10^{26}$ | -3.4 | 17.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_4H_6 \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5 + H$ | $8.2\cdot10^{51}$ | -10.9 | 494.9 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $C_4H_6 \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5 + H$ | $3.3\cdot10^{45}$ | -9.0 | 484.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $C_4H_6 \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5 + H$ | $5.7\cdot10^{36}$ | -6.3 | 469.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_4H_6 \leftrightarrow n\text{-}C_4H_5 + H$ | $3.5\cdot10^{61}$ | -13.9 | 542.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $C_4H_6 \leftrightarrow n\text{-}C_4H_5 + H$ | $8.5\cdot10^{54}$ | -11.8 | 532.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $C_4H_6 \leftrightarrow n\text{-}C_4H_5 + H$ | $5.3\cdot10^{44}$ | -8.6 | 516.6 | [Fre97] |
| $n\text{-}C_4H_5 + H \leftrightarrow C_4H_4 + H_2$ | $8.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Tsa91][37] |
| $i\text{-}C_4H_5 + H \leftrightarrow C_4H_4 + H_2$ | $1.0\cdot10^{14}$ | 0.00 | 0.0 | [Tsa91][37] |
| $n\text{-}C_4H_5 + OH \leftrightarrow C_4H_4 + H_2O$ | $2.5\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $i\text{-}C_4H_5 + OH \leftrightarrow C_4H_4 + H_2O$ | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $n\text{-}C_4H_5 + O_2 > C_2H_4 + CO + HCO$ | $4.2\cdot10^{10}$ | 0.00 | 10.5 | [Sla92][38] |
| $i\text{-}C_4H_5 + O_2 \leftrightarrow CH_2CO + CH_2CHO$ | $7.9\cdot10^{16}$ | -1.8 | 0.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 + M \leftrightarrow n\text{-}C_6H_7 + M$ | $4.5\cdot10^{26}$ | -3.3 | 42.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 + M \leftrightarrow n\text{-}C_6H_7 + M$ | $4.5\cdot10^{26}$ | -3.3 | 42.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \leftrightarrow n\text{-}C_6H_7$ | $1.1\cdot10^{14}$ | -1.3 | 12.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 + M \leftrightarrow c\text{-}C_6H_7 + M$ | $5.2\cdot10^{25}$ | -4.2 | 16.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 + M \leftrightarrow c\text{-}C_6H_7 + M$ | $5.2\cdot10^{25}$ | -4.2 | 16.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \leftrightarrow c\text{-}C_6H_7$ | $5.0\cdot10^{24}$ | -5.5 | 19.2 | [Fre97] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_6 + H$ | $5.8\cdot10^{08}$ | 1.02 | 45.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_6 + H$ | $5.8\cdot10^{08}$ | 1.02 | 45.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_6 + H$ | $5.8\cdot10^{08}$ | 1.02 | 45.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_6 + H$ | $2.9\cdot10^{04}$ | 2.24 | 35.9 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \leftrightarrow C_6H_6 + H$ | $2.1\cdot10^{15}$ | -1.07 | 20.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \leftrightarrow C_6H_6 + H$ | $2.1\cdot10^{15}$ | -1.07 | 20.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \leftrightarrow C_6H_6 + H$ | $1.6\cdot10^{16}$ | -1.33 | 22.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \leftrightarrow C_6H_6 + H$ | $1.6\cdot10^{18}$ | -1.88 | 30.9 | [Fre97] |
| $C_4H_6 + H \leftrightarrow n\text{-}C_4H_5 + H_2$ | $2.0\cdot10^{06}$ | 2.53 | 51.2 | [Fre97][39] |
| $C_4H_6 + H \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5 + H_2$ | $1.0\cdot10^{06}$ | 2.53 | 38.6 | [Fre97][39] |
| $C_4H_6 + OH \leftrightarrow n\text{-}C_4H_5 + H_2O$ | $6.2\cdot10^{06}$ | 2.00 | 14.3 | [Fre97] |
| $C_4H_6 + OH \leftrightarrow i\text{-}C4H_5 + H_2O$ | $3.2\cdot10^{06}$ | 2.00 | 1.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_4H_6 + C_2H_3 \leftrightarrow C_6H_8 + H$ | $7.4\cdot10^{14}$ | -0.7 | 35.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $C_4H_6 + C_2H_3 \leftrightarrow C_6H_8 + H$ | $1.7\cdot10^{17}$ | -1.32 | 44.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $C_4H_6 + C_2H_3 \leftrightarrow C_6H_8 + H$ | $2.8\cdot10^{21}$ | -2.4 | 61.4 | [Fre97] |
| <u>Reactions of 1,2-$C_4H_6$</u> | | | | |
| $C_4H_612 + H \leftrightarrow C_4H_6 + H$ | $2.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 16.7 | [Fre97] |
| $C_4H_612 + H \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5 + H_2$ | $1.7\cdot10^{05}$ | 2.5 | 10.4 | [Fre97] |
| $C_4H_612 + H \leftrightarrow C_3H_4 + CH_3$ | $8.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 4.2 | [Fre97] |
| $C_4H_612 + O \leftrightarrow CH_2CO + C_2H_4$ | $1.2\cdot10^{08}$ | 1.65 | 1.4 | [Fre97] |
| $C_4H_612 + O \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5 + OH$ | $1.8\cdot10^{11}$ | 0.70 | 24.6 | [Fre97] |
| $C_4H_612 + OH \leftrightarrow i\text{-}C_4H_5 + H_2O$ | $3.10\cdot10^{06}$ | 2.00 | -1.2 | [Fre97] |

| | | | | | | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Reaktionen von $C_5H_x$ und $C_6H_2$ | | | | | | | | | |
| $C_5H_2$ | + OH | > $C_4H_2$ | + H | + CO | | $2.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_5H_2$ | + CH | ↔ $C_6H_2$ | + H | | | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_5H_2$ | + O2 | ↔ $H_2C_4O$ | + CO | | | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_5H_3$ | + OH | ↔ $C_5H_2$ | + $H_2O$ | | | $1.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_5H_3$ | + CH | ↔ $C_6H_2$ | + H | + H | | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_5H_3$ | + $^3CH_2$ | ↔ 1-$C_6H_4$ | + H | | | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_5H_3$ | + $O_2$ | ↔ $H_2C_4O$ | + HCO | | | $1.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| Die folgende Reaktion wird gemäß dem Troe-Formalismus beschrieben: | | | | | | | | | |
| $C_6H$ | + H+ | M1↔ | $C_6H_2$ | + M1 | | $1.0\cdot10^{17}$ | -1.00 | 0.00 | [Fre97] |
| | | | | | | $3.8\cdot10^{33}$ | -4.80 | 7.9 | [Fre97] |
| | | | | | | 0.3536 | 132.00 | 0.6464 | 1315.00 |
| RRKM | | | | | | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | | | | | | |
| $C_6H_2$ | + H | ↔ $C_6H_3$ | | | | $4.3\cdot10^{45}$ | -10.2 | 55.4 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118bar | | | | | | | | | |
| C6H2 | + H | ↔ $C_6H_3$ | | | | $2.6\cdot10^{46}$ | -10.2 | 64.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | | | | | | |
| $C_6H_2$ | + H | ↔ $C_6H_3$ | | | | $1.1\cdot10^{30}$ | -4.9 | 45.1 | [Fre97] |
| $C_6H$ | + O | ↔ $C_4H$ | + $C_2O$ | | | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_6H$ | + $H_2$ | ↔ H | + $C_6H_2$ | | | $4.9\cdot10^{05}$ | 2.5 | 2.3 | [Fre97] |
| $C_6H_2$ | + O | ↔ $C_5H_2$ | + CO | | | $2.7\cdot10^{13}$ | 0.0 | 7.2 | [Fre97] |
| $C_6H_2$ | + OH | > $C_2H$ | + $C_2H_2$ | + $C_2O$ | | $6.6\cdot10^{12}$ | 0.0 | -1.7 | [Fre97] |
| $C_6H_2$ | + OH | ↔ $C_6H$ | + $H_2O$ | | | $3.4\cdot10^{07}$ | 2.0 | 58.2 | [Fre97] |
| Reaktionen von $C_6H_3$ and $C_6H_4$ | | | | | | | | | |
| RRKM | | | | | | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | | | | | | |
| $C_6H_3$ | + H | ↔ $C_4H_2$ | + $C_2H_2$ | | | $2.4\cdot10^{19}$ | -1.6 | 11.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | | | | | | |
| $C_6H_3$ | + H | ↔ $C_4H_2$ | + $C_2H_2$ | | | $3.7\cdot10^{22}$ | -2.5 | 21.5 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | | | | | | |
| $C_6H_3$ | + H | ↔ $C_4H_2$ | + $C_2H_2$ | | | $2.8\cdot10^{23}$ | -2.6 | 45.1 | [Fre97] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_6H_3$ + H ↔ 1-$C_6H_4$ | $4.2\cdot10^{44}$ | -10.3 | 33.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $C_6H_3$ + H ↔ 1-$C_6H_4$ | $5.3\cdot10^{46}$ | -10.7 | 38.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $C_6H_3$ + H ↔ 1-$C_6H_4$ | $3.4\cdot10^{43}$ | -9.0 | 50.6 | [Fre97] |
| | | | | |
| $C_6H_3$ + H ↔ $C_6H_2$ + $H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_6H_3$ + OH ↔ C6$H_2$ + $H_2O$ | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_6H_3$ + $O_2$ > CO + $C_3H_2$+HCCO | $5.0\cdot10^{11}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| 1-$C_6H_4$ + H ↔ n-$C_6H_5$ | $3.3\cdot10^{44}$ | -10.0 | 78.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| 1-$C_6H_4$+ H ↔ n-$C_6H_5$ | $2.6\cdot10^{43}$ | -9.5 | 75.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| 1-$C_6H_4$ + H ↔ n-$C_6H_5$ | $5.9\cdot10^{39}$ | -8.3 | 65.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| 1-$C_6H_4$ + H ↔ n-$C_6H_5$ | $9.5\cdot10^{23}$ | -3.5 | 22.2 | [Fre97] |
| | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| 1-$C_6H_4$ + H ↔ A1- | $3.6\cdot10^{77}$ | -20.1 | 117.5 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| 1-$C_6H_4$ + H ↔ A1- | $4.7\cdot10^{78}$ | -20.1 | 123.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| 1-$C_6H_4$ + H↔ A1- | $1.7\cdot10^{78}$ | -19.7 | 131.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| 1-$C_6H_4$ + H↔ A1- | $3.9\cdot10^{69}$ | -16.6 | 142.5 | [Fre97] |
| | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| 1-$C_6H_4$ + H ↔ c-$C_6H_4$ + H | $2.2\cdot10^{47}$ | -10.0 | 100.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| 1-$C_6H_4$+ H ↔ c-$C_6H_4$ + H | $9.7\cdot10^{48}$ | -10.4 | 112.9 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| 1-$C_6H_4$ + H ↔ c-$C_6H_4$ + H | $1.4\cdot10^{54}$ | -11.7 | 144.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| 1-$C_6H_4$ + H ↔ c-$C_6H_4$ + H | $5.7\cdot10^{55}$ | -12.0 | 175.1 | [Fre97] |
| | | | | |
| 1-$C_6H_4$ + H ↔ $C_6H_3$ + $H_2$ | $6.7\cdot10^{06}$ | 2.53 | 38.6 | [Fre97] |
| 1-$C_6H_4$ + OH ↔ $C_6H_3$ + $H_2O$ | $3.1\cdot10^{06}$ | 2.00 | 1.8 | [Fre97] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| c-$C_6H_4$ + H ↔ A1- | $1.2\cdot10^{77}$ | -18.8 | 151.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| c-$C_6H_4$ + H ↔ A1- | $1.0\cdot10^{71}$ | -16.9 | 143.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| c-$C_6H_4$ + H ↔ A1- | $2.4\cdot10^{60}$ | -13.7 | 123.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| c-$C_6H_4$ + H ↔ A1- | $1.5\cdot10^{47}$ | -9.7 | 95.7 | [Fre97] |
| <u>Reaktionen von $C_6H_5$ and $C_6H_6$</u> | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| n-$C_6H_5$ ↔ A1- | $1.3\cdot10^{62}$ | -15.9 | 149.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| n-$C_6H_5$ ↔ A1- | $1.3\cdot10^{59}$ | -14.8 | 148.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| n-$C_6H_5$ ↔ A1- | $5.1\cdot10^{54}$ | -13.1 | 149.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| n-$C_6H_5$ ↔ A1- | $3.5\cdot10^{46}$ | -10.4 | 140.4 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| n-$C_6H_5$ ↔ c-$C_6H_4$ + H | $2.7\cdot10^{65}$ | -15.9 | 249.5 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| n-$C_6H_5$ ↔ c-$C_6H_4$ +H | $1.5\cdot10^{64}$ | -15.3 | 257.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| n-$C_6H_5$ ↔ c- $C_6H_4$ + H | $1.3\cdot10^{59}$ | -13.6 | 259.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| n-$C_6H_5$ ↔ c- $C_6H_4$ + H | $1.1\cdot10^{50}$ | -10.7 | 254.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| n-$C_6H_5$ + H ↔ i- $C_6H_5$ + H | $2.4\cdot10^{11}$ | 0.79 | 10.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| n-$C_6H_5$ + H ↔ i- $C_6H_5$ + H | $9.2\cdot10^{11}$ | 0.63 | 12.5 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| n-$C_6H_5$ + H ↔ i- $C_6H_5$ + H | $2.5\cdot10^{20}$ | -1.67 | 45.1 | [Fre97] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_5 + H \leftrightarrow C_4H_4 + C_2H_2$ | $1.6\cdot10^{19}$ | -1.6 | 9.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_5 + H \leftrightarrow C_4H_4 + C_2H_2$ | $1.3\cdot10^{20}$ | -1.9 | 12.4 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_5 + H \leftrightarrow C_4H_4 + C_2H_2$ | $6.3\cdot10^{25}$ | -3.3 | 41.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $i\text{-}C_6H_5 + H \leftrightarrow C_4H_4 + C_2H_2$ | $2.4\cdot10^{19}$ | -1.6 | 11.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $i\text{-}C_6H_5 + H \leftrightarrow C_4H_4 + C_2H_2$ | $3.7\cdot10^{22}$ | -2.5 | 21.5 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $i\text{-}C_6H_5 + H \leftrightarrow C_4H_4 + C_2H_2$ | $2.8\cdot10^{23}$ | -2.6 | 45.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar t | | | | |
| $n\text{-}C_6H_5 + H \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_6$ | $1.10\cdot10^{42}$ | -9.7 | 29.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_5 + H \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_6$ | $1.10\cdot10^{42}$ | -9.7 | 29.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_5 + H \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_6$ | $2.0\cdot10^{47}$ | -10.3 | 54.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $i\text{-}C_6H_5 + H \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_6$ | $4.2\cdot10^{44}$ | -10.3 | 33.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $i\text{-}C_6H_5 + H \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_6$ | $5.3\cdot10^{46}$ | -10.7 | 38.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $i\text{-}C_6H_5 + H \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_6$ | $3.4\cdot10^{43}$ | -9.0 | 50.7 | [Fre97] |
| $n\text{-}C_6H_5 + H \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_4 + H_2$ | $1.5\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $i\text{-}C_6H_5 + H \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_4 + H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $n\text{-}C_6H_5 + OH \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_4 + H_2O$ | $2.5\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $i\text{-}C_6H_5 + OH \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_4 + H_2O$ | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $n\text{-}C_6H_5 + O_2 > C_4H_4 + CO + HCO$ | $4.2\cdot10^{10}$ | 0.00 | 10.5 | [Fre97] |
| $i\text{-}C_6H_5 + O_2 > CH_2CO + CH_2CO + C_2H$ | $7.9\cdot10^{16}$ | -1.8 | 0.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $1\text{-}C_6H_6 + H + M \leftrightarrow n\text{-}C_6H_7 + M$ | $2.9\cdot10^{17}$ | -0.5 | 4.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $1\text{-}C_6H_6 + H + M \leftrightarrow n\text{-}C_6H_7 + M$ | $2.9\cdot10^{17}$ | -0.5 | 4.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $1\text{-}C_6H_6 + H \leftrightarrow n\text{-}C_6H_7$ | $1.5\cdot10^{16}$ | -1.7 | 6.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $1\text{-}C_6H_6 + H \leftrightarrow n\text{-}C_6H_7$ | $2.2\cdot10^{18}$ | -2.0 | 13.4 | [Fre97] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $1\text{-}C_6H_6 + H + M \leftrightarrow c\text{-}C_6H_7 + M$ | $1.7\cdot10^{28}$ | -4.7 | 11.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $1\text{-}C_6H_6 + H + M \leftrightarrow c\text{-}C_6H_7 + M$ | $1.7\cdot10^{28}$ | -4.7 | 11.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $1\text{-}C_6H_6 + H \leftrightarrow c\text{-}C_6H_7$ | $4.7\cdot10^{27}$ | -6.1 | 15.9 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| 1-C6H6+ H $\leftrightarrow c\text{-}C_6H_7$ | $5.1\cdot10^{28}$ | -6.1 | 20.1 | [Fre97] |
| | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $1\text{-}C_6H_6 + H \leftrightarrow A1 + H$ | $8.7\cdot10^{16}$ | -1.3 | 14.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $1\text{-}C_6H_6 + H \leftrightarrow A1 + H$ | $8.7\cdot10^{16}$ | -1.3 | 14.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $1\text{-}C_6H_6 + H \leftrightarrow A1 + H$ | $2.0\cdot10^{18}$ | -1.7 | 18.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $1\text{-}C_6H_6 + H \leftrightarrow A1 + H$ | $3.7\cdot10^{20}$ | -2.4 | 28.4 | [Fre97] |
| | | | | |
| $1\text{-}C_6H_6 + H \leftrightarrow n\text{-}C_6H_5 + H_2$ | $6.7\cdot10^{05}$ | 2.53 | 51.2 | [Fre97] |
| $1\text{-}C_6H_6 + H \leftrightarrow i\text{-}C_6H_5 + H_2$ | $3.3\cdot10^{05}$ | 2.53 | 38.6 | [Fre97] |
| $1\text{-}C_6H_6 + OH \leftrightarrow n\text{-}C_6H_5 + H_2O$ | $6.2\cdot10^{06}$ | 2.00 | 14.3 | [Fre97] |
| $1\text{-}C_6H_6 + OH \leftrightarrow i\text{-}C_6H_5 + H_2O$ | $3.1\cdot10^{06}$ | 2.00 | 1.8 | [Fre97] |

<u>Reaktionen von $C_6H_7$ und $C_6H_8$</u>

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_7 \leftrightarrow c\text{-}C_6H_7$ | $4.1\cdot10^{24}$ | -7.1 | 16.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| n-C6H7 $\leftrightarrow c\text{-}C_6H_7$ | $3.6\cdot10^{27}$ | -7.5 | 24.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_7 \leftrightarrow c\text{-}C_6H_7$ | $1.2\cdot10^{31}$ | -8.0 | 37.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_7 \leftrightarrow c\text{-}C_6H_7$ | $9.4\cdot10^{30}$ | -7.3 | 45.1 | [Fre97] |
| | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_7 \leftrightarrow A1 + H$ | $8.4\cdot10^{21}$ | -4.2 | 47.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_7 \leftrightarrow A1 + H$ | $8.8\cdot10^{24}$ | -4.9 | 56.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_7 \leftrightarrow A1 + H$ | $3.2\cdot10^{26}$ | -5.0 | 64.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 10.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_7 \leftrightarrow A1 + H$ | $5.3\cdot10^{25}$ | -4.4 | 72.3 | [Fre97] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_7 + H \leftrightarrow i\text{-}C_6H_7 + H$ | $4.0\cdot10^{41}$ | -8.1 | 80.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_7 + H \leftrightarrow i\text{-}C_6H_7 + H$ | $1.6\cdot10^{42}$ | -8.2 | 91.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar t | | | | |
| $n\text{-}C_6H_7 + H \leftrightarrow i\text{-}C_6H_7 + H$ | $2.4\cdot10^{49}$ | -10.7 | 63.1 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $i\text{-}C_6H_7 + H \leftrightarrow C_6H_8$ | $1.2\cdot10^{60}$ | -13.9 | 88.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $i\text{-}C_6H_7 + H \leftrightarrow C_6H_8$ | $1.4\cdot10^{55}$ | -12.3 | 80.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $i\text{-}C_6H_7 + H \leftrightarrow C_6H_8$ | $1.8\cdot10^{39}$ | -7.6 | 46.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $C_6H_8 > n\text{-}C6H7+H$ | $5.0\cdot10^{15}$ | 0.0 | 303.5 | [Fre97] |
| $n\text{-}C_6H_7 + H \leftrightarrow C_6H_8$ | $8.7\cdot10^{69}$ | -17.0 | 100.3 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_7 + H \leftrightarrow C_6H_8$ | $6.7\cdot10^{65}$ | -15.6 | 97.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $n\text{-}C_6H_7 + H \leftrightarrow C_6H_8$ | $5.6\cdot10^{48}$ | -10.5 | 61.4 | [Fre97] |
| $n\text{-}C_6H_7 + H \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_6 + H_2$ | $1.5\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $i\text{-}C_6H_7 + H \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_6 + H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $n\text{-}C_6H_7 + OH \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_6 + H_2O$ | $2.5\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $i\text{-}C_6H_7 + OH \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_6 + H_2O$ | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| $n\text{-}C_6H_7 + O_2 > C_4H_6 + CO + HCO$ | $4.2\cdot10^{10}$ | 0.00 | 10.5 | [Fre97] |
| $i\text{-}C_6H_7 + O_2 > CH_2CO + CH_2CO+C_2H_3$ | $7.9\cdot10^{16}$ | -1.8 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_6H_8 + H \leftrightarrow n\text{-}C_6H_7 + H_2$ | $1.3\cdot10^{06}$ | 2.53 | 51.2 | [Fre97] |
| $C_6H_8 + H \leftrightarrow i\text{-}C_6H_7 + H_2$ | $6.7\cdot10^{05}$ | 2.53 | 38.6 | [Fre97] |
| $C_6H_8 + OH \leftrightarrow n\text{-}C_6H_7 + H_2O$ | $6.2\cdot10^{06}$ | 2.00 | 14.2 | [Fre97] |
| $C_6H_8 + OH \leftrightarrow i\text{-}C_6H_7 + H_2O$ | $3.1\cdot10^{06}$ | 2.00 | 1.8 | [Fre97] |
| $1\text{-}C_6H_9 + H \leftrightarrow C_6H_8 + H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97][40] |
| $1\text{-}C_6H_9 + OH \leftrightarrow C_6H_8 + H_2O$ | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97][40] |
| $2\text{-}C_6H_9 + H \leftrightarrow C_6H_8 + H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97][40] |
| $2\text{-}C_6H_9 + OH \leftrightarrow C_6H_8 + H_2O$ | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97][40] |
| $C_6H_{10} + H \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_9 + H_2$ | $2.6\cdot10^{06}$ | 2.53 | 51.2 | [Fre97][40] |
| $C_6H_{10} + OH \leftrightarrow 2\text{-}C_6H_9 + H_2O$ | $1.2\cdot10^{07}$ | 2.00 | 14.2 | [Fre97][40] |
| $C_6H_{10} + H \leftrightarrow 1\text{-}C_6H_9 + H_2$ | $2.6\cdot10^{06}$ | 2.53 | 51.2 | [Fre97][40] |
| $C_6H_{10} + OH \leftrightarrow 2\text{-}C_6H_9 + H_2O$ | $1.2\cdot10^{07}$ | 2.00 | 14.2 | [Fre97][40] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| <u>Reaktionen von Benzol and Phenyl</u> | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| A1 + H ↔ c-$C_6H_7$ | $3.2\cdot10^{51}$ | -12.6 | 56.4 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| A1 + H ↔ c-$C_6H_7$ | $1.7\cdot10^{52}$ | -12.5 | 62.7 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| A1 + H ↔ c-C6H7 | $1.4\cdot10^{51}$ | -11.9 | 67.3 | [Fre97] |
| A1 + H ↔ A1- + $H_2$ | $4.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 33.0 | [Nic84] |
| A1 + OH ↔ A1- + $H_2O$ | $1.6\cdot10^{08}$ | 1.4 | 6.1 | [Fre97] |
| Die folgende Reaktion wird gemäß dem Troe-Formalismus beschrieben: | | | | |
| A1- + H+ M1↔ A1 + M1 | $1.0\cdot10^{14}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| | $6.6\cdot10^{75}$ | -16.3 | 29.0 | |
| | 0.0 0.1 1.0 584.9 | | | |
| <u>Reaktionen zur Benzol-Oxidation</u> | | | | |
| A1 + O ↔ $C_6H_5O$ + H | $2.2\cdot10^{13}$ | 0.0 | 8.9 | [Fre97] |
| A1 + OH ↔ $C_6H_5OH$ + H | $1.3\cdot10^{13}$ | 0.0 | 44.3 | [Fre97] |
| A1- + $O_2$ ↔ $C_6H_5O$ + O | $2.1\cdot10^{12}$ | 0.0 | 31.2 | [Fre97] |
| $C_6H_5O$ ↔ CO + $C_5H_5$ | $2.5\cdot10^{11}$ | 0.0 | 183.5 | [Fre97] |
| $C_6H_5O$ + H ↔ CO + $C_5H_6$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_6H_5O$ + O↔ HCO+$C_2H_2$ + $C_2H_2$ + CO | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| Die folgende Reaktion wird gemäß dem Troe-Formalismus beschrieben: | | | | |
| $C_6H_5O$ + H+ M1↔ $C_6H_5OH$ + M1 | $2.5\cdot10^{14}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| | $1.0\cdot10^{94}$ | -21.8 | 58.0 | |
| | 0.957 304.2 0.043 60000 | | | |
| $C_6H_5OH$ + H ↔ $C_6H_5O$ + $H_2$ | $1.2\cdot10^{14}$ | 0.0 | 51.8 | [Fre97] |
| $C_6H_5OH$ + O ↔ $C_6H_5O$ + OH | $2.8\cdot10^{13}$ | 0.0 | 30.7 | [Fre97] |
| $C_6H_5OH$ + OH ↔ $C_6H_5O$ + $H_2O$ | $6.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| Die folgende Reaktion wird gemäß dem Troe-Formalismus beschrieben: | | | | |
| $C_5H_5$ + H+ M1↔ $C_6H_5OH$ + M1 | $1.0\cdot10^{14}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| | $4.4\cdot10^{80}$ | -18.3 | 54.3 | |
| | 0.932 400.7 0.068 4135.8 | | | |
| $C_5H_5$ + O ↔ n-$C_4H_5$ + CO | $1.0\cdot10^{14}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_5H_5$ + OH ↔ $C_5H_4OH$ + H | $5.0\cdot10^{12}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_5H_5$ + $HO_2$ ↔ $C_5H_5O$ + OH | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| $C_5H_6$ + H ↔ $C_5H_5$ + $H_2$ | $2.2\cdot10^{08}$ | 1.77 | 12.5 | [Fre97] |
| $C_5H_6$ + O ↔ $C_5H_5$ + OH | $1.8\cdot10^{13}$ | 0.0 | 12.9 | [Fre97] |
| $C_5H_6$ + OH ↔ $C_5H_5$ + $H_2O$ | $3.4\cdot10^{09}$ | 1.18 | 1.9 | [Fre97] |
| $C_5H_5O$ ↔ n-$C_4H_5$ + CO | $2.5\cdot10^{11}$ | 0.0 | 183.5 | [Fre97] |
| $C_5H_5O$ + H ↔ $CH_2O$ + $C_2H_2$ +$C_2H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_5H_5O$ + O ↔ $CO_2$ + n-$C_4H_5$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_5H_4OH$ ↔ $C_5H_4O$ + H | $2.1\cdot10^{13}$ | 0.0 | 200.6 | [Fre97] |
| $C_5H_4OH$ + H ↔ $CH_2O$ + $C_2H_2$ +$C_2H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_5H_4OH$ + O ↔ $CO_2$ + n-$C_4H_5$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| $C_5H_4O$ ↔ CO + $C_2H_2$ + $C_2H_2$ | $1.0\cdot10^{15}$ | 0.0 | 326.4 | [Fre97] |
| $C_5H_4O$ + O ↔ $CO_2$ + $C_2H_2$ +$C_2H_2$ | $3.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| <u>Bildung und Reaktionen von Phenylanthrazen</u> | | | | |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| n-$C_4H_3$ + $C_4H_2$ ↔ A1$C_2$H- | $2.3\cdot10^{68}$ | -17.7 | 102.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| n-$C_4H_3$ + $C_4H_2$ ↔ A1$C_2$H- | $9.8\cdot10^{68}$ | -17.6 | 110.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| n-$C_4H_3$ + $C_4H_2$ ↔ A1$C_2$H- | $1.9\cdot10^{63}$ | -15.3 | 127.9 | [Fre97] |
| A1 + $C_2H$ ↔ A1$C_2$H + H | $5.0\cdot10^{13}$ | 0.0 | 0.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| A1- + $C_2H_2$ ↔ n-A1$C_2H_2$ | $7.7\cdot10^{40}$ | -9.2 | 56.0 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| A1- + $C_2H_2$ ↔ n-A1$C_2H_2$ | $9.8\cdot10^{41}$ | -9.3 | 65.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| A1- + $C_2H_2$ ↔ n-A1$C_2H_2$ | $7.0\cdot10^{38}$ | -8.0 | 68.6 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| A1- + $C_2H_2$ ↔ A1$C_2$H + H | $7.5\cdot10^{26}$ | -4.0 | 71.5 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| A1- + $C_2H_2$ ↔ A1$C_2$H + H | $9.9\cdot10^{30}$ | -5.1 | 88.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| A1- + $C_2H_2$ ↔ A1$C_2$H + H | $3.3\cdot10^{33}$ | -5.7 | 106.7 | [Fre97] |

| | A | n | $E_a$ | Ref |
|---|---|---|---|---|
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $A1C_2H + H \leftrightarrow n\text{-}A1C_2H_2$ | $1.0\cdot10^{54}$ | -12.8 | 71.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $A1C_2H + H \leftrightarrow n\text{-}A1C_2H_2$ | $1.2\cdot10^{51}$ | -11.7 | 72.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $A1C_2H\text{-} + H \leftrightarrow n\text{-}A1C_2H_2$ | $3.0\cdot10^{43}$ | -9.2 | 63.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.0263 bar | | | | |
| $A1C_2H + H \leftrightarrow i\text{-}A1C_2H_2$ | $1.0\cdot10^{54}$ | -12.8 | 71.8 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 0.118 bar | | | | |
| $A1C_2H + H \leftrightarrow i\text{-}A1C_2H_2$ | $1.2\cdot10^{51}$ | -11.7 | 72.2 | [Fre97] |
| Nächste Reaktion für 1.0 bar | | | | |
| $A1C_2H\text{-} + H \leftrightarrow i\text{-}A1C_2H_2$ | $3.0\cdot10^{43}$ | -9.2 | 63.8 | [Fre97] |
| $A1C_2H + H \leftrightarrow A1C_2H^* + H_2$ | $2.5\cdot10^{14}$ | 0.0 | 66.9 | [Fre97] |
| $A1C_2H + H \leftrightarrow A1C_2H\text{-} + H_2$ | $2.5\cdot10^{14}$ | 0.0 | 66.9 | [Fre97] |
| $A1C_2H + OH \leftrightarrow A1C_2H^* + H_2O$ | $1.6\cdot10^{08}$ | 1.4 | 6.1 | [Fre97] |
| $A1C_2H + OH \leftrightarrow A1C_2H\text{-} + H_2O$ | $1.6\cdot10^{08}$ | 1.4 | 6.1 | [Fre97] |
| Die folgende Reaktion wird gemäß dem Troe-Formalismus beschrieben: | | | | |
| $A1C_2H\text{-} + H + M1 \leftrightarrow A1C_2H + M1$ | $1.0\cdot10^{14}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| | $6.6\cdot10^{75}$ | -16.3 | 29.0 | |
| | 0.0 0.1 1.0 584.9 | | | |
| Die folgende Reaktion wird gemäß dem Troe-Formalismus beschrieben: | | | | |
| $A1C_2H^* + H + M1 \leftrightarrow A1C_2H + M1$ | $1.0\cdot10^{14}$ | 0.00 | 0.0 | [Fre97] |
| | $6.6\cdot10^{75}$ | -16.3 | 29.0 | |
| | 0.0 0.1 1.0 584.9 | | | |

1) siehe S. 209
2) siehe S. 210
3) siehe S. 209
4) siehe S. 210
5) siehe S. 211
6) siehe S. 211
7) siehe S. 211
8) siehe S. 212
9) siehe S. 213
10) siehe S. 213
11) siehe S. 213
12) siehe S. 213
13) siehe S. 213
14) siehe S. 214
15) siehe S. 215
16) siehe S. 215
17) siehe S. 216
18) siehe S. 216
19) siehe S. 216
20) siehe S. 216
21) siehe S. 216
22) siehe S. 216
23) siehe S. 218
24) siehe S. 218
25) siehe S. 217
27) siehe S. 217
28) siehe S. 217
29) siehe S. 217
30) siehe S. 217
31) siehe S. 217
32) siehe S. 218
33) siehe S. 218
34) siehe S. 219
35) siehe S. 219
36) siehe S. 218
37) siehe S. 219
38) siehe S. 219
39) siehe S. 219
40) siehe S. 220

## 8.3 IR-Eichfaktoren und Integrationsgrenzen

| Stoff | Integrationsgrenzen/$cm^{-1}$ | Eichfaktor[229] $\varepsilon'$ / mbar |
|---|---|---|
| Acetaldehyd | | 18,96 |
| Aceton | 1235 - 1195 | 67,02 |
| Butanal | 2720 - 2680 | 47,4 |
| Diethylketon | 1130 - 1110 | 290,0 |
| Dipropylketon | 1150 - 1120 | 14,3 |
| Ethan | 2945 - 2915 | 36,5 |
| Ethyliodid | 1243 - 1206 | 40,3 |
| Ethylmethylketon | 1223 - 1138 | 55,9 |
| Formaldehyd | 1748 - 1743 | 11,2 |
| Isobutanal | 2734 - 2670 | 59,5 |
| Methyliodid | 1280 - 1220 | 16,9 |
| Neopentan | 2967 - 2951 | 29,5 |
| n-Hexan (1bar) | 2900 - 2850 | 53,5 |
| Pivaldehyd | 2716 - 2668 | 30,4 |
| Propan | 2883 - 2860 | 3,62 |
| Propen | 965 - 870 | 51,2 |
| Propionaldehyd | 2725 - 2650 | 49,33 |

[229] Der Eichfaktor $\varepsilon'$ ist apparaturspezifisch; es ist sicherzustellen, dass die Weglänge des IR-Strahls durch die Messzelle für Eichung und Experiment übereinstimmt. $\varepsilon'$ gilt des Weiteren für einen Druck von 4 mbar und eine Temperatur von 295 K.

# 9. Literaturverzeichnis

Aders, W.K.; Wagner, H.G.
Untersuchungen zur Reaktion von Wasserstoffatomen mit Aethanol und tert. Butanol, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77, 712 (1973).

Ahmed, S.; Zeuch, T.; Amnéus, P.; Blurock, E.; Soyhan, H.; Mauß, F.
Validation of the iso-Octane/n-Heptane Mechanism PL 2.0 in HCCI and Shock Tube Calculations, Planet D4 report, The European Community, 2002.

Alfassi, Z. B. (Hrsg.)
The Chemistry of Free Radicals: Peroxyl Radicals, Wiley, 1997.

Amnéus, P.
Homogeneous Ignition – Chemical Kinetic Studies for IC-Engine Applications, Dissertation, Lunds Tekniska Högskola, 2002.

Ancia,R.; Vandooren,J.; Van Tiggelen,P.J.
Experimental Study of the Structure of Rich Ethane Flames, Proc. Combust. Inst. 26, 1009-1016 (1996).

Aoyama, T.; Hattori, Y. Mizuta, J.; Sato, Y.
An Experimental Study on Premixed-Charge Compression Ignition Gasoline Engine, SAE 960081.

Atkinson, R.
Rate Constants for the Reaction of OH Radicals with a Series of Alkenes and Dialkenes at 295 ± 1 K, Int. J. Chem. Kinet. 16, 1175 (1984).

Atkinson, R.
Estimations of OH Radical Rate Constants from H-Atom Abstraction from C-H and O-H bonds over the Temperature Range 250-1000 K, Int. J. Chem. Kinet. 18, 555 (1986).

Atkinson, D.B.; Hudgens, J.W.
Chemical Kinetic Studies Using Ultraviolet Cavity Ring-Down Spectroscopic Detection: Self Reaction of Ethyl and Ethylperoxy Radicals and the Reaction $O_2 + C_2H_5 = C_2H_5O_2$, J. Phys. Chem. A,101, 3901 (1997).

Atakan, B.; Hartlieb, A.T.; Brand, J; Kohse-Höinghaus, K.
An Experimental Investigation of Premixed Fuel-rich Low-Pressure Propene/Oxygen/Argon Flames by Laser Spectroscopy and Molecular Beam Mass Spectrometry, Proc. Combust. Inst. 27, 435 (1998).

Atakan, B.; Lamprecht, A.; Kohse-Höinghaus, K.
An Experimental Study of Fuel-Rich 1,3-Pentadiene and Acetylene/Propene Flames, Combust. Flame, 2003 (in press).

Baker, J.A.; Skinner, G.B.
Shock Tube Studies and the Ignition of Ethylene-Oxygen-Argon Mixtures, Combust. Flame 19, 347 (1972).

Baldwin, R.R.; Hisham, M.W.M.; Walker, R. W.
Elementary Reactions Involved in the Oxidation of Propene: Arrhenius Parameters for the Reaction $HO_2 + C_3H_6 = C_3H_6O + OH$, Proc. Combust. Inst. 20, 743 (1984).

Bartels, M.; Hoyermann, K.; Sievert, R.
Elementary Reactions of OH Radicals with Ethylene and the Reaction of $C_2H_4OH$ radicals with H-Atoms, Proc. Combust. Inst. 19, 61 (1982).

Batt, L.
The Gas-Phase Decomposition of Alkoxy Radicals
Int. J. Chem. Kinet. 11, 977 (1979).

Benson, S.W.
The Mechanism of the Reversible Reaction: $2\ C_2H_2$ = Vinyl Acetylene and the Pyrolysis of Butadiene, Int. J. Chem. Kinet. 21, 233 (1989).

Benson, S.W.; Dobis, O.
Existence of Negative Activation Energies in Simple Bimolecular Metathesis Reactions and Some Observations on Too-Fast Raection, J. Phys. Chem. A, 102, 5175 (1998).

Berg, P.A.; Hill, D.A.; Noble, A. R.; Smith, G.P.; Jeffries, J. B.; Crosley, D.R.
Absolute CH Concentration Measurements in Low-Pressure Methane Flames, Comparison with Model Results, Combust. Flame. 121, 223 (2000).

Berman, M.R. Lin, M.C.
Kinetics and Mechanisms of the Reactions of CH with $CH_4$, $C_2H_6$ and n-$C_4H_{10}$ Chem. Phys. 82, 435 (1983).

Bockhorn, H.; Fetting, F.; Wenz, H.W.
Investigation of the Formation of Higher Molecular Hydrocarbons and Soot in Premixed Hydrocarbon-Oxygen Flames, Ber. Bunsenges. Phy. Chem. 87, 1067 (1983).

Bozzelli, J.W., Dean, A.M.
Hydrocarbon Radical Reactions with $O_2$: Comparison of Allyl, Formyl and Vinyl to Ethyl., J. Phys. Chem. 97, 4427 (1993).

Burcat, A.; Dvinyaninov,M..
Detailed Kinetics of Cyclopentadiene Decomposition Studied in a Shock Tube, Int. J. Chem. Kinet. 29, 505 (1997).

Burcat, A.; Lifshitz, A.; Scheller, K.; Skinner, G.B.
Shock Tube Investigation of Ignition in Propane-Oxygene-Argon-Mixtures, Proc. Combust. Inst. 13, 745 (1970).

Burcat, A.; Radhakrishnan, K.
High Temperature Oxidation of Propene. Combust. Flame 60, 157-69, (1985).

Burcat, A.; Scheller, K.; Lifshitz, A.
Shock Tube Investigation of Comparative Ignition Delay Times for C1-C5 Alkanes, Combust. Flame 16, 29 (1971).

Baulch,D.L.; Cobos,C.J.; Cox,R.A.; Esser,C.;Frank,P.;Just,Th.;Kerr,J.A.;Pilling,M.J.; Troe,J.; Walker,R.W.; Warnatz,J.
Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling, J. Phys. Chem. Ref. Data 21, 411 (1992).

Baulch,D.L.; Cobos,C.J.; Cox,R.A.; Frank,P.; Hayman,G.; Just,Th.; Kerr,J.A.; Murrells,T.; Pilling,M.J.; Troe,J.; Walker,R.W.; Warnatz,J.
Evaluated Kinetic Data for Combusion Modelling. Supplement II. Phys. Chem. Ref. Data 23, 847 (1994).

Chakir, A.; Cathonnet, K.; Boettner, J.C.; Gaillard, F.
Kinetic Study of n-Butane Oxidation. Combust. Sci. Technol. 64, 207 (1989)

Chevalier, C.
Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen bei Hoch- und Niedertemperaturbedingungen, Dissertation, Universität Stuttgart, 1993.

Choo, K.Y, Benson, S.W.
Int J. Chem. Kinet. 13, 2483 (1981).

Clifford, E.P.; Farrell, J.T.; DeSain, J.D. und Taatjes, C.A.
Infrared Frequency-Modulation Probing of Product Formation in Alkyl + $O_2$ Reactions: I. The Reaction of $C_2H_5$ with $O_2$ between 295 and 698 K, J. Phys. Chem. *A* 104, 11549 (2000).

Clyne,M.A.A.; Cruse,H.W.
Rates of Elementary Reactions Involving the BrO (X2«PI») and IO (X2«PI») Radicals, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 66, 2227 (1970).

Crossley, R.W., Dorko, E.A., Scheller, K., und Burcat, A.
Ignition Delays in $CH_4$-$C_2H_6$ mixtures. Combust. Flame 19, 373 (1972).

Davis, S.G., Law, C.L.
Comb. Sci. Technol., 140, 427 (1998).

Davis, S.G., Law, C.L., Wang, H.
Propene Pyrolysis and Oxidation Kinetics in Flow Reactor and Laminar Flames, Combust. Flame 119, 375 (1999).

DeMore,W.B.; Sander,S.P.; Golden,D.M.; Hampson,R.F.; Kurylo,M.J.; Howard,C.J.; Ravishankara,A.R.; Kolb,C.E.; Molina,M.J.
Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation number 12, JPL Publication 97 (1997).

Dean,A.M.
Predictions of Pressure and Temperature Effects Upon Radical Addition and Recombination Reactions, J. Phys. Chem. 89, 4600 (1985).

Dean, A.M.; Westmoreland, P.R.
Bimolecular QRRK analyss of methyl radical reactions, Int. J. Chem. Kinet. 19, 207 (1987).

Dombrowsky,Ch.; Wagner,H.Gg.
Investigation of the $^3CH_2 + O_2$ Reaction in Shock Waves, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96, 1048 (1992).

Dobé, S., Boehland, T., Temps, F., Wagner, H.Gg.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 432 (1985).

Duran, R.P.; Amorebieta, V.T.; Colussi, A.J.
Is the Homogeneous Thermal Dimerization of Acetylene a Free-Radical Chain Reaction? Kinetic and Thermochemical Analysis, J. Phys. Chem. 92, 636 (1988)

Dyke. J., Ellis, A., Jonathan, N. Morris, A..
Vacuum Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Transient Species, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 81, 1573, (1985).

Egolfopoulos, F.N.; Zhu, D.L., Law, C.K.
Experimental and Numerical Determination of Laminar Flame Speeds: Mixtures of C2-Hydrocarbons with Oxygen and Nitrogen, Proc. Combust. Inst. 23, 471 (1990).

Fahr,A.; Laufer,A.H.
Direct Rate Measurements of the Combination and Disproportionation of Vinyl Radicals, J. Phys. Chem. 94, 726 (1990).

Fittschen, C.; Hippler, H.; Viskolcz, B.
The β-C-C bond Scission in Alkoxy Radicals: Thermal Unimolecular Decomposition of *t*-Butoxy Radicals, Phys. Chem. Chem. Phys., 2 1677 (2000).

Fockenberg, C.; Hall, G.E.; Preses, J.M.; Sears, T.J.; Muckerman, J.T
A Kinetics and Product Study of the Reaction of $CH_3$ Radicals with $O(^3P)$ Atoms using Time Resolved Time-of-Flight Mass Spectrometry, J. Phys. Chem. 103, 5722 (1999).

Fockenberg, C.; Flynn, W.G.
A Measurement of the Yield of Carbon Monoxide from the Reaction of Methyl Radicals and Oxygen Atoms J. Phys. Chem. A 104, 6758 (2000).

Forster, O.
Analysis 3, Integralrechnung im $R^n$ mit Anwendungen, 3. Aufl., 1996.

Frank, P.; Bhaskaran, K.A.; Just, Th.
Acetylene oxidation: The reaction $C_2H_2$ + O at High Temperatures, Proc. Combust. Inst. 22, 885 (1988).

Frank, P.; Just, Th.
High Temperature Thermal Decomposition of Acetylene and Diacetylene at Low Relative Concentrations, Combust. Flame 38, 231 (1980).

Frenklach, M. and Bornside, D.E.
Shock-Initiated Ignition in Methane-Propane Mixtures, Combust. Flame 56, 1 (1984).

Frenklach, M. and Wang H.
A Detailed Kinetic Modeling of Aromatics Formation in Premixed Acetylene and Ethylene Flames, Combust. Flame 110, 173 (1997).

Friedrichs, G.; Herbon, J.T.;Davidson, D.F.; Hanson, R.K.
Quantitative Detection of HCO behind Shock Waves: The Thermal Decomposition of HCO, Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 5778 (2002).

Gilbert, R.G.; Luther, K.; Troe, J.
Theory of Thermal Unimolcular Reactions in the Fall-Off Range. II. Weak Collision Rate Constants. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 169 (1983).

Gibbs, G.J.; Calcote, H.F.
Effect of Molecular Structure on Burning Velocity. Journal of Chemical and Engineering Data 4(3) 226 (1959).

Gilles, M.K., Turnipseed, A.A., Talukkdar, R.K., Rudich, Y., Villalta, P.W., Huey, L.G., Burkholder, J.B., and Ravishankara,A.R.
Reactions of O(P-3) with Alkyliodides - Rate Coefficients and Reaction Products., J. Phys. Chem. 100, 14005 (1996).

Gray, P.; Herod, A.A.
Methyl Radical Reactions with Ethanol and Deuterated Ethanols, Trans. Faraday Soc. 64, 1568 (1968).

Griffiths, J.F.; Barnard, J.A.;
Flame and Combustion, 3. ed., Blackie Academic and Professional (London),1995.

Grotheer, N.H.; Nesbitt, F.L.; Klemm, R.B.
Absolute Rate Constant for the Reaction of Oxygen(3P) with Ethanol, J. Phys. Chem. 90, 2512 (1986).

Günzler, H.; Heise, M..:
IR-Spektroskopie: Eine Einführung, 3. (überarbeitete) Auflage, 1996.

Hack, W.; Hoyermann, K.; Olzmann, M.; Zeuch, T.
Mechanisms and Rates of the Reactions $C_2H_5$ + O and 1-$C_3H_7$ + O. Proc. Combust. Inst. 29, 1247 (2002).

Hall, G.E.; Metzler, H.W.; Muckerman, J.T.; Preses, J.M.; Weston, R.W. Jr.
Studies of the 193-nm Photolysis of Diethyl Ketone and Acetone Using Time-Resolved Fourier Transform Emission Spectroscopy, J. Chem. Phys. 102 (17), 6660 (1995).

Harwood, M.H.; Burkholder,J.B.; Hunter,M.; Fox,R.W.; Ravishankara,A.R.
Absorption Cross Sections and Self-Reaction Kinetics of the IO radical, J. Phys.Chem. A: 101, 853 (1997).

Herron, J.T.
Evaluated Chemical Kinetic Data for the Reactions of Atomic oxygen O(3P) with Saturated Organic Compounds in the Gas Phase, J. Phys. Chem. Ref. Data 17, 967 (1988).

Hidaka, Y.; Nakamura, T.; Miyauchi, A.; Shiraishi, T.; Kawano, H.
Thermal Decomposition of Propyne and Allene in Shock Waves .Int. J. Chem. Kinet. 21, 643 (1989).

Hidaka,Y.; Nakamura,T.; Tanaka,H.; Jinno,A.; Kawano,H.
Shock-Tube and Modeling Study of Propene Pyrolysis, Int. J. Chem. Kinet. 24, 761 (1992).

Hippler, H.; Striebel, F.; Viskolz, B.
A Detailed Experimental and Theoretical Study on the Decomposition of Methoxy Radicals, Phys.Chem.Chem.Phys. 2450, 3, (2001).

Hirasawa, T; Law; C.K.; Sung, C.J.; Wang, H.; Yang, Z.
Determination of Laminar Flame Speeds of Ethylene/n-Butane/Air Flames using Digital Particle Image Velocimetry, 2nd Joint Meeting of the U.S. Section of the Combustion Institute, Oakland, March 25-28 (2001).

Hirschfelder, J.O., Curtis, C.F.
Theory of Propagation of Flames Part I:General Equations, Third Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena, 121 (1949).

Hold, M.
Erzeugung von Radikalen aus teilhalogenierten Methan-, Alkohol- und Ethanderivaten und deren Reaktionen sowie thermische und chemische Aktivierung von 1-Ethinyl-1-methylcyclopropan in der Gasphase, Dissertation, Universität Göttingen, 2001.

Homann, K.H.; Wellmann, Ch..
Arrhenius Parameters for the Reactions of O Atoms with some Alkynes in the Range 300-1300K, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 527 (1983).

Hoyermann, K.;
Primärprodukte von Elementarreaktionen aus der Kohlenwasserstoffoxidation, Habilitation, Universität Göttingen, 1979.

Hoyermann, K.; Preuss, A.W.; Wagner, H.G.
Die Reaktionen von Atomarem Wasserstoff mit Cyclohexen, Cyclohexadien-1,3 und Benzol Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 156 (1975).

Hoyermann, K.; Sievert, R.
The Reactions of Alkyl Radicals with Oxygen Atoms: Identification of Primary Products at Low Pressure, Proc. Combust. Inst. 17, 517 (1978).

Hoyermann, K. Olzmann, M., Seeba, J., Viskolcz, B.
Decompostion Pathways of the Intermediate $C_2H_5O$ Radical, J. Phys. Chem. 103, 5692 (1999).

James, J.F.
A Student´s Guide to Fourier Transforms, Cambridge University Press, 1995.

Just, T.; Roth, P.; Damm, R.
Production of Hydrogen Atoms During the Thermal Dissociation of Ethylene Between 1700 and 2200°C., Proc. Combust. Inst. 16, 961 (1976).

Karbach, V.
Validierung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen, Diplomarbeit, IWR Heidelberg, 1997.

Kanamori, H. Tiemann, E., and Hirota, E.
Infrared Diode Laser Spectroscopy of SO in the $a\ ^1\Delta$ State Generated by the Photolysis of $Cl_2SO$ at 193 nm, J. Chem. Phys. 89, 621 (1988).

Kersten, C.
Reaktionen von Neopentan und Neopentylradikalen in der Gasphase, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1995.

Knyazev,V.D.; Stollarov,S.I.; Slagle,I.R.
Kinetics of the Reaction of Vinyl Radicals with Acetylene, Proc. Combust. Inst. 26, 513 (1996).

Lamprecht, A., Atakan, B., Kohse-Höinghaus, K.
Fuel-rich Propene and Acetylene Flames: A Comparison of their Flame Chemistries, Combust. Flame 122, 483 (2000).

Lindner, J; Loomis, R.A.; Klaasen, J.J.; Leone, S.R.
A Laser Photolysis/Time-Resolved Fourier Transform Infrared Emission Study of OH ( $X^2\Pi, v$ ) Produced in the Reaction of Alkyl Radicals with O( $^3P$), J. Chem. Phys., 108, 1944 (1998).

Maas, U.
Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen, Dissertation, Universität Heidelberg, 1988.

Maas, U., Warnatz, J.
Ignition Processes in Hydrogen-Oxygen Mixtures. Combust. Flame 74, 53 (1988).

Maas, U., Warnatz, J.
Ignition Processes in Carbon-Monoxid-Hysrgen-Mixtures. Proc. Combust. Inst., 22, 1695 (1988).

Marinov, N.M., Castaldi, M.J., Melius, C.F., Tsang, W.
Combust. Sci. and Tech. 128, 295 (1997).

Markus,M.W.; Woiki,D.; Roth,P.
Two-Channel Thermal Decomposition of $CH_3$, Proc. Combust. Inst. 24, 581 (1992).

Méreau, R. ; Rayez, M. T. ; Caralp, F. ; Rayez, J. C.
Theoretical Study of Alkoxyl Radical Decomposition Reactions: Structure Activity Relationships, Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 3765 (2000).

Méreau, R. ; Rayez, M. T. ; Caralp, F. ; Rayez, J. C.
Theoretical Study on the Comparative Fate of the 1-Butoxy and β-Hydroxy-1-Butoxy-Radicals, Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 1919 (2000).

Miller, J.A.; Bowman, C.T.
Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion. Prog. Energy Combust. Sci. 15, 287 (1989).

Miller, J.A.; C.F Melius, C.F
Kinetic and Thermodynamic Issues in the Formation of Aromatic Compounds in Flames of Aliphatic Fuels, Combust. Flame 91, 21 (1992).

Miller, J.A.; Mitchell, R.E.;Smooke, M.D.; Kee, R.J.
Toward a Comprehensive Chemical Kinetic Mechanism for the Oxidation of Acetylene: Comparison of Model Predictions with Results from Flame and Shock Tube Experiments. Proc. Combust. Inst. 19, 181 (1982).

Mulenko, S.A.
The Application of an Intracavity Laser Spectroscopy Method for Elementary Processes Study in Gas-Phase Reactions, Rev. Roum. Phys. 32, 173 (1987).

Nicovich, J.M.; Ravishankara, A.R.
Reaction of Hydrogen Atom with Benzene: Kinetics and Mechanism, J. Phys. Chem. 88, 2534 (1984).

Nothdurft, J.
Die Oxidation des Cyclopentylradikals in der Gasphase, Examensarbeit, Universität Göttingen, 2002.

Nilsson, D.
Automatic Analysis and Reduction of Reaction Mechanisms for Complex Fuel Combustion, Dissertation, Lunds Tekniska Högskola, 2001.

Perry, R.A.:
Absolute Rate Measurements for the Reaction of the OH Radical with Diacetylene over the Temperature Range of 296-688K, Combust. Flame 58, 221 (1984).

Peeters, J., Vinckier, C.
Production of Chemi-Ions and Formation of CH and $CH_2$ Radicals in Ethan-Oxygen and Ethylene-Oxygen Flames., Proc. Combust. Inst., 15, 969 (1974).

Pilgrim,J.S.; McIlroy,A.; Taatjes,C.A.
Kinetics of Cl Atom Reactions with Methane, Ethane, and Propane from 292 to 800 K, J. Phys. Chem. A 101, 1873 (1997).

Pilling, M. J.; Seakins, P.W.
Reaction Kinetics; Oxford University Press; Oxford 1995.

Reid, J.P.; Marcy, T.P.; Kuehn, S.; Leone, S.R.
The Direct Production of CO(v=1-9) in the Reaction of O(3P) with the Ethyl Radical. Journal of Chemical Physics, 113, 4572 (2000).

Ruscic, B., Berkowitz, J, Curtiss, L.A.; Pople, J. A.
The Ethyl Radical - Photoionization
and Theoretical-Studies, J. Chem. Phys. 91, 114, (1989).

Schmidt, V.; Zhu, G.Y.; Becker, K.H.; Fink, E.H.
Study of OH Reactions at High Pressures by Excimer Laser Photolysis - Dye Laser Fluorescence, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 321 (1985).

Schultz, J.C.; Houle, F.A.; Beauchamp, J.L.
Photoelectron Spectroscopy of Isomeric $C_4H_7$ Radicals. Implications for the Thermochemistry and Structures of the Radicals and Their Corresponding Carbonium Ions., J. Am. Chem. Soc. 91, 106, 3917 (1984).

Seeba, J.
Mechanismus und Geschwindigkeit der Elementarreaktionen von Kohlenwasserstoffradikalen in der Gasphase, Dissertation, Universität Göttingen, 1994.

Sehested,J.; Ellermann,T.; Nielsen,O.J.
A Spectrokinetic Study of $CH_2I$ and $CH_2IO_2$ Radicals, Int. J. Chem. Kinet. 26, 259 (1994).

Seinfeld, J.H.; Pandis, S.N.
Atmospheric Chemistry and Physics, Wiley-Interscience (New York), 1998.

Sillesen,A.; Ratajczak,E.; Pagsberg,P.
Kinetics of the Reactions $H+C_2H_4=C_2H_5$, $H+C_2H_5 = 2\ CH_3$ and $CH_3+C_2H_5$ = Products Studied by Pulse Radiolysis Combined With Infrared Diode Laser Spectroscopy, Chem. Phys. Lett. 201, 171 (1993).

Spindler, K.; Wagner, H. Gg.
Zum thermischen unimolekularen Zerfall von Methanol. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86, 2 (1982).

Slagle, I.R.; Sarzynski, D.; Gutman, D.; Miller, J.A.; Melius, C.F.
Kinetics of the Reaction between Oxygen Atoms and Ethyl Radicals, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 84(5), 491 (1988).

Slagle,I.R.; Bencsura,A.; Xing,S-B.; Gutman,D.
Kinetics and Thermochemistry of the Oxidation of Unsaturated Radicals: $C_4H_5 + O_2$, Proc. Combust. Inst. 24, 653 (1992).

Sloane, T.M.; Thomson, M.
Ignition and Flame Propagation Modeling with an Improved Methan Oxidation Mechanism. Combust. Sci. Technol 63 (4-6), 287 (1989).

Steen, H. (Hrsg.)
Handbuch des Explosionsschutzes, Wiley, 2000.

Takahashi, K.; Gardiner, W.C.
The Addition Effects of Methyl Halides on Ethane Ignition Behind Reflected Shock Waves, S. Bull. Chem. Soc. Jpn. 62, 2138 (1989).

Tanzawa,T.; Gardiner,W.C.,Jr.
Thermal decomposition of acetylene, Proc. Combust. Inst., 17, 563-572 (1978)

Thorne, L.R.; Branch, M.C.; Chandler, D.W.; Kee, R.J.; Miller, J.A.
Hydrocarbon/Nitric Oxide Interactions in Low-Pressure Flames, Proc. Combust. Inst., 21, 965 (1986).

Troe, J.
Theory of Thermal Unimolcular Reactions in the Fall-Off Range. I. Strong Collision Rate Constants. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 116 (1983).

Tsang, W.
Thermal Stability of Alcohols, Int. J. Chem. Kinet. 8, 173 (1976).

Tsang, W.; Hampson, R.F.
Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds, J. Phys. Chem. Ref. Data 15, 1087 (1986).

Tsang, W.
Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 3. Propane, J. Phys. Chem. Ref. Data 17, 887 (1988).

Tsang,W.
Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part V. Propene, J. Phys. Chem. Ref. Data 20, 221 (1991).

Tyndall, G.S.; Cox, R.A.; Granier, C.; Lesclaux, R.; Moortgat, G.K; Pilling, M.J; Ravishankara, A.R.; Wallington, T.J.
Atmospheric Chemistry of Small Organic Peroxy Radicals , J. Geophys. Res. D, 106, 12,157 - 12, 182 (2001).

Vagelopoulos, C.N.; Egolfopoulos, F.N.
Direct Experimental Determination of Laminar Flame Speeds, Proc. Combust. Inst., 27, 513 (1998).

Wang, H.; Frenklach, M.
Enthalpies of Formation of Benzenoid Aromatic Molecules and Radicals, J.Phys.Chem. 97, 3867 (1993)

Wang, H.; Frenklach, M.
Calculations of Rate Coefficients for Chemically Activated Reactions of Acetylene with Vinylic and Aromatic radicals, J.Phys.Chem. 98, 11465 (1994)

Warnatz, J.
The Structure of Laminar Alkane-, Alkene-, and Acetylene Flames, Proc. Combust. Inst., 18, 517 (1980).

Warnatz, J.
The Mechanism of High Temperature Combustion of Propane and Butane. Combustion Sci. and Tech. 34 (1-6), 177 (1983).

Warnatz, J.
Rate Coefficients in the C/H/O System. In: Gardiner, W.C.Jr. (Hrsg.), Combustion Chemistry, Kapitel 5, 197-360. Springer Verlag, New York 1984.

Washida, N; Bayes, K.D.
Rate Constants for Reactions of Alkyl Radicals with Atomic Oxygen, 16th Int. Symp. on Gas Kinetics, Cambridge (GB), P[C6] (2000).

Wedler, G.
Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 3. Aufl.; VCH Verlag, Weinheim 1987.

Wehmeyer, J.
Erzeugung, Nachweis und Reaktionen reiner, teiloxidierter und substituierter Kohlenwasserstoffradikale in der Gasphase, Dissertation; Universität Göttingen 2002.

Westbrook, C.K.; Dryer, F.L.
Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion, Prog. Energy Combust. Sci. 10(1), 1 (1984).

Westbrook, C.K.; Warnatz, J.; Pitz, W.J.
A detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism for the Oxidation of iso-Octane and n-Heptane over an Extended Temperature Range and Its Application to Analysis of Engine Knock., Proc. Combust. Inst. 22, 893 (1988).

Westmoreland, P.R.; Dean, A.M.; Howard, J.B.; Longwell, J.P.
Forming Benzene in Flames by Chemically Activated Isomerization, J. Phys. Chem. 93, 8171 (1989).

Weyrauch, V.
Untersuchung zum Verbrennungsablauf in Methanol-Sauerstoff-Stickstoff-Flammen unter Berücksichtigung der Stickstoffmonoxidbildung, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1986.

Woodbridge, E.L.
Studies of Molecular Photodissociation and Laser-Initiated Chemical Reactions by Time-resolved Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Ph.D. Thesis, Boulder, 1991.

Wu, C.H.; Kern, R.D.
Shock-Tube Study of Allene Pyrolysis J. Phys. Chem. 91, 6291 (1987).

Yetter,R.A.; Dryer,F.L.
Inhibition of Moist Carbon Monoxide Oxidation by Trace Amounts of Hydrocarbons, Proc. Combust. Inst., 24, 757 (1992).

Yi, A. C.; Knuth, E.L.
Probe-Induced Concentration Distortions in Molecular-Beam Mass-Spectrometer-Sampling, Combust. Flame 63, 369 (1986).

Zabarnick, S.; Heicklen, J.: Technical Report, Report, at the 186th Am. Chem. Soc. Nat. Meeting, Washington DC (1983).

# LEBENSLAUF

Am 20. November 1972 wurde ich, Thomas Zeuch, als zweites Kind des Bäckergesellen Karl-Heinz Zeuch und seiner Ehefrau, der Fernmeldehauptsekretärin Brigitte Zeuch, geb. Tresp, in Eschwege geboren. Ich besitze die deutsche Staatsangehörigkeit.

Von 1979 bis 1983 besuchte ich die Alexander von Humboldt-Grundschule in Eschwege, danach von 1983 bis 1989 die Leuchtbergschule (Gymnasium) ebenfalls in Eschwege. Anschließend besuchte ich von 1989 bis 1992 das Oberstufengymnasium in Eschwege, wo ich im Mai 1992 die allgemeine Hochschulreife erwarb.

Von Oktober 1992 bis September 1993 leistete ich meinen Wehrdienst als Wehrpflichtiger bei der Marine in Eckernförde, Flensburg und Kiel. Ich arbeitete auf der Position eines Fernmelde-Unteroffiziers auf einem U-Boot.

Zum Wintersemester 1993/1994 immatrikulierte ich mich an der Georg-August-Universität Göttingen, um das Studium des Lehramtes an Gymnasien in der Fächerkombination Chemie und Sport aufzunehmen. Ab dem Wintersemester 1994/1995 kam das Fach Mathematik hinzu. Im Wintersemester 1995/96 bestand ich die Zwischenprüfung im Fach Mathematik, im Sommersemester 1996 im Fach Chemie.

Meine Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien fertigte ich im Fach Chemie zu dem Thema "Reaktionen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Fluor und O-Atomen in der Gasphase" unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Hoyermann im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen an. Im Mai 1999 bestand ich die erste Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien in der Fächerkombination Chemie/Mathematik.

Seit 1999 beschäftige ich mich im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 357 "Molekulare Mechanismen unimolekularer Prozesse" mit Reaktionen von Kohlenwasserstoffradikalen in der Gasphase.

Von November bis Dezember 2000 hatte ich einen Forschungsaufenthalt an der Akademie der Wissenschaften (Semenov-Institut) in Moskau.

Von Februar 2002 bis Dezember 2002 arbeitete ich als Stipendiat der Europäischen Kommission im Rahmen des „Marie Curie Programms“ an der Technischen Hochschule in Lund, Schweden. Ich beschäftigte mich während dieser Zeit mit der Simulation der Kohlenwasserstoffoxidation mit detaillierten Reaktionsmechanismen.