

**Kinetische Untersuchungen zur  
Hochtemperaturpyrolyse und -oxidation  
von Cyclopentadien und Cyclopentadienyl  
mit Hilfe der Stoßwellentechnik**

von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Karin Roy**

aus Frankfurt am Main

Hauptberichter:	Prof. Dr. Th. Just
Mitberichter:	Prof. Dr. M. Hauser
Tag der mündlichen Prüfung:	23.07.1999

Institut für Verbrennungstechnik, DLR Stuttgart

**1999**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	Einleitung	1
<b>2</b>	Experimenteller Aufbau	5
2.1	Stoßrohranlage . . . . .	5
2.2	ARAS/MRAS-Anlage . . . . .	8
2.3	Datenaufnahme und -auswertung . . . . .	10
2.4	Eichung der Absorptionswellenlängen . . . . .	11
2.4.1	H-Eichung . . . . .	11
2.4.2	I-Eichung . . . . .	14
2.4.3	O-Eichung . . . . .	15
2.4.4	CO-Eichung . . . . .	17
<b>3</b>	Pyrolyse von Cyclopentadien	19
3.1	$C_5H_6$ -Zerfall . . . . .	19
3.1.1	Einleitung . . . . .	19
3.1.2	H-Absorptionsprofile . . . . .	24
3.1.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	28
3.1.4	Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten aus Experiment und Fall-off-Analyse . . . . .	33
3.2	$C_5H_6 + H$ . . . . .	36
3.2.1	Einleitung . . . . .	36
3.2.2	H-Absorptionsprofile . . . . .	37
3.2.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	37
<b>4</b>	Pyrolyse von Cyclopentadienyl	42
4.1	$C_5H_5I$ -Zerfall . . . . .	43
4.1.1	Einleitung . . . . .	43
4.1.2	I-Absorptionsprofile . . . . .	44
4.1.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	46
4.2	$C_5H_5$ -Zerfall und Rekombination: $C_5H_5 + C_5H_5$ . . . . .	50
4.2.1	Einleitung . . . . .	50
4.2.2	H- und I-Absorptionsprofile . . . . .	51
4.2.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	54
4.3	Rekombination: $C_5H_5 + H$ . . . . .	68
4.3.1	Einleitung . . . . .	68
4.3.2	H-Absorptionsprofile . . . . .	69
4.3.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	69

<b>5</b>	Oxidation von Cyclopentadien	74
5.1	Einleitung	74
5.2	Absorptionsprofile	75
5.3	Ergebnisse und Diskussion	79
<b>6</b>	Theoretische Betrachtung	94
6.1	Diskussion verschiedener Zerfallswege des $C_5H_5$ -Radikals	94
6.2	Beschreibung der Fall-off-Analyse für die Reaktion $C_5H_6 \rightleftharpoons C_5H_5 + H$	100
6.3	Thermodynamische Daten von $C_5H_5$	106
6.4	Gesamtmechanismus zur Modellierung der experimentellen Ergebnisse	111
<b>7</b>	Zusammenfassung	115
<b>8</b>	Anhang	119
8.1	Grundlagen für das Experiment und die Auswertung	119
8.1.1	Beschreibung von Reaktionen	119
8.1.2	Die Gleichgewichtskonstante	121
8.1.3	Die Stoßwellenausbreitung im idealen Gas	122
8.2	Herstellung der Mischungen	125
8.2.1	Mischungen für den $C_5H_6$ -Zerfall	125
8.2.2	Mischungen für den $C_5H_5$ - und $C_5H_5$ -Zerfall	126
8.2.3	Mischungen für die Rekombination: $C_5H_5 + H$	128
8.2.4	Mischungen für die Oxidation von Cyclopentadien	129
8.3	Allgemeine Reaktionskinetik	130
8.3.1	Unimolekulare Reaktionen	130
8.3.2	Bimolekulare Reaktionen	132
8.3.3	Die Gleichgewichtskonstante	132
8.4	Geschwindigkeitskoeffizienten im Fall-off-Bereich	134
8.4.1	Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten $k_\infty$ im Hochdruckbereich	134
8.4.2	Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten $k_0$ im Niederdruckbereich	135
8.4.3	Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten $k$ im Fall-off-Bereich	136
8.5	Thermodynamische Daten	141
	Literatur	144

## Abkürzungsverzeichnis

$a$ :	Schallgeschwindigkeit
$C_p$ :	Wärmekapazität bei konstantem Druck
$C_v$ :	Wärmekapazität bei konstantem Volumen
$E_a$ :	Aktivierungsenergie
$G$ :	Gibbs-Energie
$H$ :	freie Enthalpie
$K_c$ :	Gleichgewichtskonstante
$k$ :	Geschwindigkeitskonstante
$k_f, k_r$ :	Geschwindigkeitskonstante der Hin- bzw. Rückreaktion
$k^{sc}, k^{wc}$ :	Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung im Niederdruckbereich für starke bzw. schwache Stöße
$k_\infty$ :	Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung im Hochdruckbereich
$k(M)$ :	Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung im Falloff-Bereich
$k(RRKM)$ :	Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung im Falloff-Bereich, nach der RRKM-Theorie
$k_B$ :	Boltzmann-Konstante
$N_a$ :	Avogadro-Konstante
$Q$ :	Zustandssumme
$Q_{el}$ :	elektronische Zustandssumme
$Q_{trans}$ :	translatorische Zustandssumme
$Q_{vib}$ :	Vibrations-Zustandssumme
$Q_{rot}$ :	Rotations-Zustandssumme
$R$ :	Gaskonstante
$\sigma$ :	Absorptionsquerschnitt
$v$ :	Geschwindigkeit

# 1 Einleitung

Technische Verbrennungsprozesse, wie die zur Bereitstellung von Nutzenergie durch Verbrennung fossiler Brennstoffe, sind in den Industrienationen von großer Bedeutung. Besonders die Reduktion von Schadstoffemissionen nimmt dabei aus ökologischen Gesichtspunkten einen hohen Stellenwert ein. Entstehende Schadstoffe wie NO, N<sub>2</sub>O, polyaromatische Kohlenwasserstoffe sowie Ruß sollten möglichst geringe Konzentrationen im Abgas aufweisen. Dies sollte außerdem unter gleichzeitiger Steigerung der Effizienz der Verbrennungsvorgänge geschehen. Detaillierte mathematische Simulationsmodelle werden dabei zur Unterstützung für den Entwurf von Feuerungsanlagen, Motoren und Gasturbinen-Brennkammern, insbesondere bei der Optimierung von Flammenprozessen benötigt. Solche Modelle beschreiben das Zusammenwirken von chemisch-kinetischen und strömungsmechanischen Prozessen in technischen Flammen.

Im Bereich der Entwicklung chemisch-kinetischer Reaktionssysteme für aliphatische Kohlenwasserstoffe wurden bereits erhebliche Fortschritte erzielt [1]. Im Gegensatz dazu ist die Beschreibung der Reaktionsmechanismen ringförmiger Kohlenwasserstoffe noch lückenhaft. Aromatische Kohlenwasserstoffe, die aufgrund ihrer hohen Energiedichte und als Antiklopfmittel [2] eingesetzt werden, führen den großen Nachteil mit sich, daß sie bei nicht optimaler Verbrennungsführung einen wesentlichen Beitrag zur Bildung von Ruß leisten [3]. Zur Modellierung der Rußbildung und Verbrennung von Brennstoffen wie Benzin und Kerosinen, werden umfangreiche Reaktionsmodelle mit zugeordneten Reaktionsgeschwindigkeiten gebraucht. Theoretische Verfahren zur ab-initio-Berechnung von Reaktionskoeffizienten und -kanälen sind noch nicht für alle Anwendungen und für Substanzen mit Kohlenstoffzahlen  $\geq 6$  im Molekül ausgereift, sodaß experimentelle Verfahren mit hoher Genauigkeit notwendig sind. Dazu gehören die Untersuchung von Hochtemperaturreaktionen unter verbren-

nungsrelevanten Bedingungen mit Hilfe der Stoßwellenmethode und z.B. der UV-Spektroskopie.

Die Bildung des ersten aromatischen Rings ist ein wichtiger Vorgang bei der Entstehung von Rußpartikeln, bisher ist er jedoch noch nicht eindeutig aufgeklärt. Er kann über verschiedene Pfade verlaufen. Nach Frenklach et al. [4] kann Benzol in Acetylenflammen durch Addition von Acetylen an  $C_4$ -Spezies und darauffolgenden Ringschluß gebildet werden. In den Modellierungen einer Acetylenflamme zeigten Miller und Melius [5] dagegen, daß die Benzol-Produktion nicht durch Reaktionen von  $C_4$ -Radikalen erfolgt, da diese Spezies in zu geringen Konzentrationen vorhanden sind. Stattdessen entwickelten sie einen Mechanismus, worin Benzol durch Rekombination von zwei Propargyl-Radikalen in mehreren Schritten gebildet wird. Melius et al. [6] schlagen als weiteren Pfad zur Benzolbildung die Rekombination von Methyl mit Cyclopentadienyl vor. Das entstandene Methylcyclopentadienyl isomerisiert unter Ringerweiterung und bildet nach H-Eliminierung Benzol.

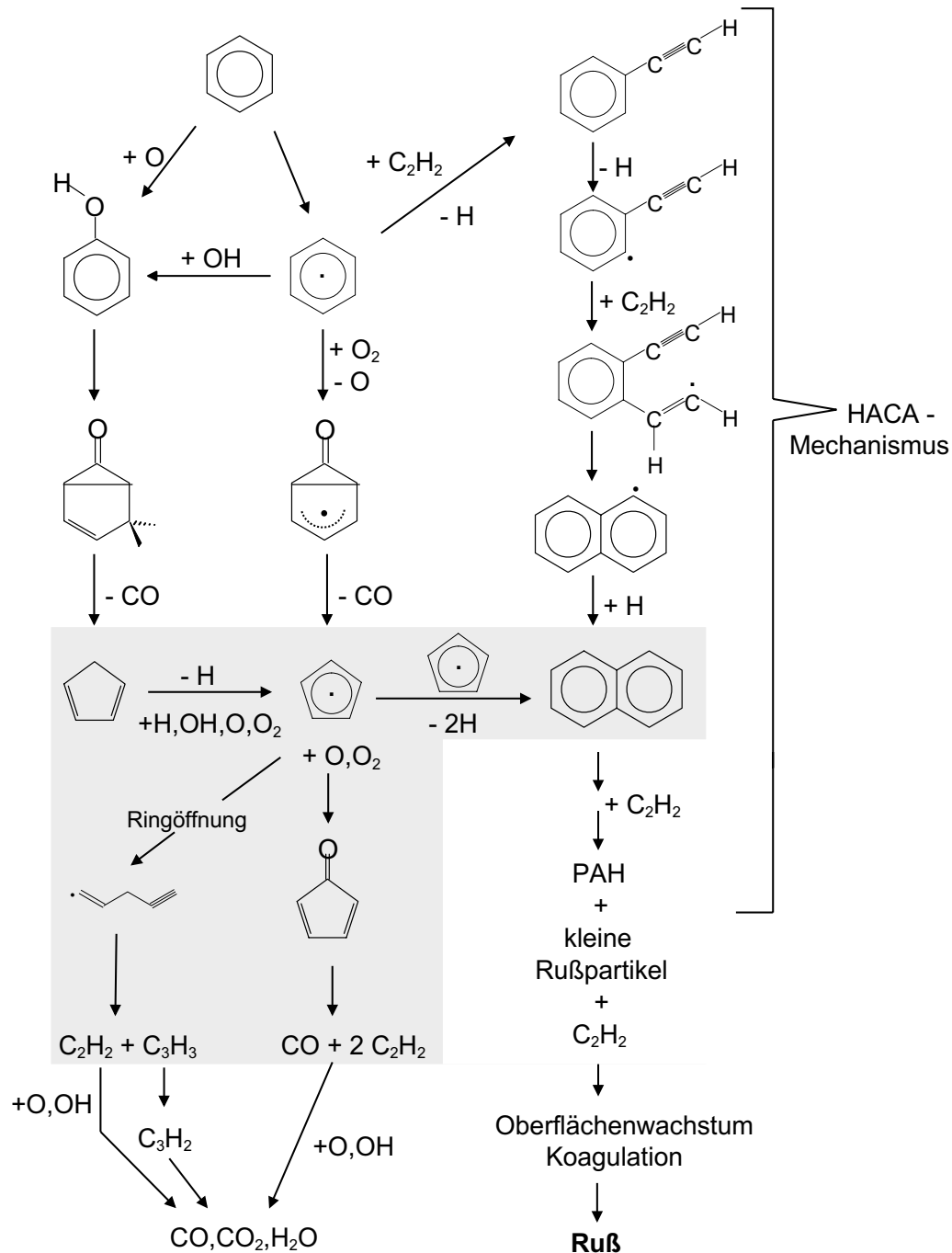
Nach der Bildung des ersten aromatischen Rings können dann über den folgenden Prozess höhere Kohlenwasserstoffe entstehen: Für den Aufbau polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH's) vom Benzol aus ist nach Frenklach et al. [4], [7] der sogenannte HACA-Mechanismus verantwortlich (s. Abbildung 1). Dabei wird zunächst ein Wasserstoffatom vom Benzol abstrahiert und anschließend Acetylen addiert. Diese Reaktionsfolge wiederholt sich und unter Zyklisierung kommt es zur Bildung des nächsten Rings. Dieser Prozeß führt zu mehrkernigen Kohlenwasserstoffen wie Naphthalin (zweikernig), Phenanthren (dreikernig), Pyren (vierkernig) und höheren Aromaten.

Nach Colket et al. [8], die die Toluol-Pyrolyse im single-pulse-Stoßrohr untersuchten, ist die Bildung polyaromatischer Kohlenwasserstoffe über den HACA-Mechanismus nicht schnell genug. Sie stellten einen Mechanismus auf, in dem die PAH-Bildung durch die Reaktion von Propargyl mit Benzyl eingeleitet wird.

Marinov et al. [9] und Melius et al. [6] bestimmten Temperaturprofile und Konzentrationen stabiler Kohlenwasserstoffe in einer laminaren, atmosphärischen Methan- bzw. Ethan-Flamme. Zur Modellierung der Messungen schlugen sie einen Mechanismus vor, der die Bildung von Naphthalin aus der Selbstreaktion zweier Cyclopentadienyl-Radikale beschreibt. Dies könnte ein wichtiger Parallelpfad zur Rußbildung nach dem HACA-Mechanismus sein.

In der Abbildung 1 ist u.a. die Entstehung von  $C_5$ -Kohlenwasserstoffen dargestellt. Sie verläuft über Hochtemperaturprozesse wie die Pyrolyse und Oxidation von Aromaten unter Abspaltung von Kohlenmonoxid. Die Abbildung zeigt auch den Weg der Rußbildung über den oben beschriebenen HACA-Mechanismus. Aus dem Schema ist ersichtlich, daß jedoch auch das Cyclopentadienylradikal wie oben erwähnt eine wesentliche Rolle in der Rußbildung spielen könnte. Es ist daher von großem Interesse, die Zerfalls- und Oxidationsreaktionen von Cyclopentadien und Cyclopentadienyl zu verstehen.

In dieser Arbeit wurden daher experimentelle und theoretische Untersuchungen zu den Hochtemperaturreaktionen von Cyclopentadien ( $C_5H_6$ ) und Cyclopentadienyl ( $C_5H_5$ ) durchgeführt. Es wurden Reaktionsgeschwindigkeiten zum Zerfall des  $C_5H_6$  und zu dessen Reaktion mit Wasserstoffatomen bestimmt. Reaktionen von  $C_5H_5$  wurden untersucht, wobei zunächst ein geeigneter Radikalvorläufer gefunden werden mußte. Aus Experimenten zu den Oxidationsreaktionen von Cyclopentadien mit molekularem Sauerstoff wurde ein Reaktionsmechanismus abgeleitet. Die Messungen wurden durch theoretische Überlegungen unterstützt.



**Abbildung 1:** Schema zur Rußbildung und Darstellung des Reaktionssystems, das in dieser Arbeit untersucht wurde (grau unterlegt)



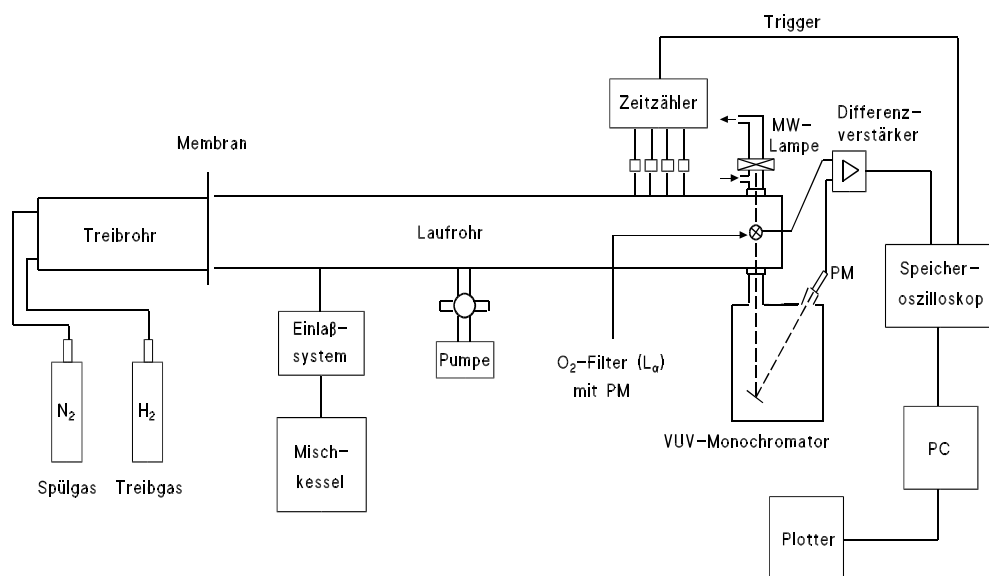
## 2 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau beschrieben. Zunächst wird das Stoßrohr schematisch gezeigt. Anschließend wird die Resonanzabsorptionsspektroskopie von Atomen (ARAS) bzw. Molekülen (MRAS) vorgestellt. Die Auswertung der Meßdaten wird erklärt, und abschließend wird die Aufnahme der Eichkurven für die Umrechnung der gemessenen Absorptionen in Teilchendichten dargestellt. Die Berechnung von Stoßwellendaten wird in Kapitel 8.1.3 erläutert.

### 2.1 Stoßrohranlage

#### Stoßrohr

In der Schemazeichnung 2 ist die Stoßrohranlage dargestellt, mit deren Hilfe die für den Flammenbereich typischen Temperaturen und Drücke erzeugt werden.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der Stoßrohranlage

Das Stoßrohr ist aus Edelstahl gefertigt und besteht aus einem 4 m langen Hochdruckteil, dem Treibrohr, und einem 6.3 m langen Niederdruckteil, dem Laufrohr. Das Stoßrohr hat einen Innendurchmesser von 7.2 cm. Diese Konstruktion und Längenverhältnisse gewährleisten konstante Meßbedingungen hinter der reflektierten Stoßwelle von mindestens 800  $\mu\text{s}$ . Treib- und Laufrohr werden vor jedem Experiment mit einer Drehschieberpumpe vorabgesaugt. Anschließend wird das Laufrohr mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Eine Kaltkathodenröhre (IKR 050, Fa. Balzers) dient zur Bestimmung des erreichten Enddrucks, der jeweils bei kleiner  $10^{-6}$  mbar lag. Das Laufrohr kann auf Temperaturen bis 500 K ausgeheizt werden. Zwischen Treib- und Laufrohr ist eine Aluminiumfolie eingespannt. Es wurden Folien mit Dicken zwischen 40 und 120  $\mu\text{m}$  verwendet, sodaß durch Variation der Stoßstärke Drücke hinter der reflektierten Stoßwelle zwischen 0.7 und 6 bar bei Temperaturen von 700 bis 2000 K erreicht wurden. Das Gas wird dabei sehr schnell - innerhalb  $10^{-6}$  s - und homogen aufgeheizt. Die Geschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle wird aus Laufzeitmessungen mit Hilfe von vier nahe des Endflansches montierten Platinmeßstreifen bestimmt (s. auch [12]).

Als Treibgas wird Wasserstoff der Reinheit 99.9999% verwendet. Die Testgasmischungen werden wie unten beschrieben im Mischkessel hergestellt und über das Einlaßsystem eingefüllt. Das Stoßrohr besitzt noch einen weiteren Zugang am Laufrohr in Höhe des Membranflansches. Über diesen ist ebenfalls das Einfüllen von Gasmischungen aus anderen Mischgefäßen direkt möglich. Über ein Ventil im Endflansch können vor dem Experiment Gasproben aus dem Laufrohr entnommen werden. Der Edelstahl-Endflansch wird zum Ausblasen von Folienresten nach jedem Experiment herausgenommen. Zum Belüften und Ausblasen von Folienresten dient Stickstoff der Reinheit 99.99%.

### Mischkessel

Der Mischkessel zur Aufbewahrung der Testgasmischungen besteht aus Edelstahl und umfaßt 55.1 l. Er kann auf 500 K temperiert werden. Das Abpumpen des Kessels erfolgt mit einer Turbomolekularpumpe (Fa. Balzers) auf Drücke  $< 10^{-7}$  mbar bei Leckraten  $< 10^{-6}$  mbar · l · s<sup>-1</sup>. Die Testsubstanzen werden mit Argon (99.9999%) verdünnt, wobei der Druck mit einem Druckaufnehmer mit einem Arbeitsbereich von 0-1 bar gemessen wird. Die Konzentrationen der zu untersuchenden Substanzen in den Mischungen lagen zwischen 0.5 - 250 ppm. Für die Herstellung der Mischungen wurde bei leichtflüchtigen Verbindungen die Partialdruckmethode angewendet. Für schwerflüchtige Verbindungen wurde die Konzentration durch Einwaage bestimmt.

### Partialdruckmethode

Gasförmige Substanzen wie Acetylen oder Sauerstoff wurden mit der Partialdruckmethode eingefüllt. Dazu wurde das Probekvolumen, das dem Mischkessel vorgeschaltet ist und ein Volumen von 28.5 ml besitzt, auf Drücke von  $10^{-2}$  mbar abgesaugt. Man läßt die Substanz bis zum gewünschten Druck einströmen und dann in den Kessel expandieren. Anschließend wird die Mischung mit Argon verdünnt. Mit dieser Methode kann in kurzer Zeit sehr genau eine hochverdünnte Gasmischung erzeugt werden.

### Einwaage von Substanzen

Die Konzentration von schwerer flüchtigen Verbindungen wie Cyclopentadien wurde durch Einwaage eingestellt. Dabei wurde die Substanz zunächst in einen 'Glasfinger' mit ca. 3 ml Volumen eingewogen und mit dem direkt am Mischkessel angebrachten Flansch verbunden. Die Verbindungsstücke wurden vor dem Einfüllen abgesaugt und die Substanz anschließend in den Kessel expandiert.

Durch den Glasfinger oder die Kühlfalle wurde von der dem Mischkessel abgewandten Öffnung her mit Argon nachgespült, sodaß die Substanz vollständig in den Kessel getragen wurde. Der Mischkessel wurde auf 70-80°C geheizt. Damit sollte Adsorption der Substanz an der Innenwand vermieden werden. Zur Überprüfung wurden Proben aus dem Mischkessel und zum Vergleich am Endflansch des Stoßrohrs gezogen. Die Gasproben wurden mit Gaschromatographie und Flammenionisationsdetektor analysiert. Die Methode ist ausführlich im Kapitel 8.2 beschrieben. Aus der Differenz der bestimmten Konzentrationen ließ sich die Größe der Adsorption ermitteln, die bei  $\leq 5\%$  lag. Die Methode dient außerdem zur Ermittlung der Ausgangskonzentration der eingesetzten Stoffe (s. Kap. 8.2).

### Einlaßsystem

Die im Mischkessel hergestellte Gasmischung wurde über das Einlaßsystem in das Laufrohr eingefüllt. Das Einlaßsystem besteht ebenfalls aus Edelstahl und ist auf 500 K temperierbar. Es wird mit einer Turbomolekularpumpe (Fa. Balzers) auf Drücke  $< 10^{-6}$  mbar evakuiert. Der Druck wird mit einer Kaltkathodenröhre (IKR 050, Fa. Balzers) verfolgt. Während des Einfüllens der Gasmischung in das Laufrohr wird der Druck mit einem Druckaufnehmer gemessen.

## 2.2 ARAS/MRAS-Anlage

Während der Reaktion unter verbrennungsrelevanten Bedingungen entstehen Radikale, die sehr schnell weiterreagieren. Um den Reaktionsablauf verfolgen zu können, wurde zur optischen Detektion der Teilchen, die bei der Reaktion entstehen oder verbraucht werden die Resonanzabsorptionspektroskopie für Atome (ARAS für H-, O- und I-Atome) [13] bzw. für Moleküle (MRAS) wie CO [18] eingesetzt. Damit ist es möglich, zeitabhängige Konzentrationen verschiedener Spezies zu messen. Die Methoden haben eine hohe Nachweisempfindlichkeit.

Daher können Gasmischungen mit sehr geringen Konzentrationen der jeweiligen Substanz untersucht werden. Dies bietet den Vorteil, daß bei kleiner Ausgangskonzentration die Zahl der Folgereaktionen drastisch reduziert ist. So wird es möglich, daß Meßdaten zum Teil mit nur einer einzigen Reaktion beschrieben werden können. Außerdem hat man bei geringen Konzentrationen keine Wärmetönung zu beachten, weshalb die Temperatur für den Reaktionsprozess als konstant anzusehen ist. Wegen der hohen Nachweisempfindlichkeit der Absorptionsspektroskopie müssen die Gasmischungen eine hohe Reinheit aufweisen, weshalb zum Verdünnen nur Argon mit 99.9999% verwendet wurde.

Die Konstruktion der Lichtquellen, die senkrecht zueinander angeordnet sind, erlauben die simultane Detektion zweier Spezies. Als Lichtquellen dienen Mikrowellenentladungslampen (in der Abbildung MW) mit unterschiedlichen Lampengasen (s. Tabelle 1).

Teilchen	$\lambda$ [nm]	Nachweisgrenzen [Teilchen/cm <sup>3</sup> ]	Lampengas
H-Atome	121.6	$5 \cdot 10^{11} - 2 \cdot 10^{13}$	1% H <sub>2</sub> /He
I-Atome	164.2	$2 \cdot 10^{12} - 6 \cdot 10^{13}$	0.1% CH <sub>3</sub> I/He
O-Atome	130.2	$1 \cdot 10^{12} - 8 \cdot 10^{13}$	1% O <sub>2</sub> /He
CO-Moleküle	151.0	$3 \cdot 10^{13} - 8 \cdot 10^{14}$	0.3% CO <sub>2</sub> /He

**Tabelle 1:** Nachgewiesene Teilchen mit deren jeweiligen Nachweiswellenlängen und -grenzen

Für die Detektion von H-Atomen auf 121.6 nm ( $L_{\alpha}$ ) wurde zur spektralen Selektion ein Sauerstoff-Filter kombiniert mit einem Interferenzfilter [14] verwendet. Sauerstoff besitzt bei dieser Wellenlänge ein Absorptionsminimum. Durch Fluten der Filterkammer mit 250 mbar O<sub>2</sub> werden alle weiteren VUV-

Linien der Entladungslampe absorbiert. Die Wellenlängen für den Nachweis von Iod- und Sauerstoffatomen bzw. CO- Molekülen wurden mit einem 1m-VUV-Monochromator (McPherson, Typ 225, Blazewellenlänge des Gitters 130 nm, reziproke lineare Dispersion  $9 \text{ \AA/mm}$ ) selektiert. Die Zeitauflösung des Systems, das sich aus dem Verhältnis von Fensterdurchmesser (9 mm) zur Geschwindigkeit der reflektierten Stoßwelle ( $\approx 700 \text{ m/s}$ ) ergibt, liegt bei etwa  $10 \mu\text{s}$ . Nachdem der Lichtstrahl den  $\text{O}_2$ - Filter bzw. den Monochromator durchlaufen hat, fällt er auf sonnenblinde Photomultiplier (PM). Deren Signal wird verstärkt mit Hilfe von Differenzverstärkern (Stanford Research SR 560, batteriebetrieben) und dann zu einem Zweikanalspeicheroszilloskop (Nicolet 210) geleitet. Die Weiterverarbeitung des Signals wird im nächsten Kapitel erläutert.

### 2.3 Datenaufnahme und -auswertung

Vor dem Experiment wird zunächst die Maximalintensität (0% Absorption) und die Nullintensität bei geschlossenem Lichteintrittsfenster (100% Absorption) aufgenommen. Damit ist der maximale Spannungsbereich des Meßsystems festgelegt. Die Aufnahmezeit betrug jeweils  $1200 \mu\text{s}$  mit einer elektronischen Auflösung von  $1 \mu\text{s}$ . Wird das Experiment gestartet und die Stoßwelle durchläuft das Laufrohr, dann wird das Speicheroszilloskop von der letzten Platinmeßsonde getriggert. Dadurch hat man vor Eintreffen der reflektierten Stoßwelle ca.  $400 \mu\text{s}$  Aufnahmezeit zur Messung der Grundlinie. In das Speicheroszilloskop wird das Photomultipliersignal eingelesen. Durch das verrauschte Signal wird mit einem Rechnerprogramm eine Interpolationskurve gelegt, und die zeitabhängigen Spannungswerte werden in zeitabhängige Absorptionen umgerechnet. Für die Zuordnung von Absorptionen in Teilchenkonzentrationen dienen Eichkurven für die jeweilige Wellenlänge.

## 2.4 Eichung der Absorptionswellenlängen

Die Eichkurven wurden hier nicht theoretisch berechnet, sondern experimentell bestimmt. Für eine theoretische Ermittlung der Eichung müßte das Linienprofil der Lampe genau bekannt sein. Dieses ist jedoch durch Linienverbreiterung (Doppler- und Stoßverbreiterung) und durch Absorption nicht angeregter Atome in kalten Schichten des Plasmas, in dem inhomogene Temperaturverteilung herrscht, nicht berechenbar [13]. Das Lambert-Beersche Gesetz,

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma \cdot l \cdot c}$$

durch das die Schichtdicke  $l$ , die Konzentration  $c$  und der Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  mit der Absorption verknüpft werden, gilt nur, wenn die Absorptionslinie breit ist gegenüber der Emissionslinie der Lichtquelle. Dies ist jedoch nicht der Fall für schmalbandige Absorber wie H-, I-, O-Atome und CO-Moleküle, die in dieser Arbeit detektiert wurden. Aus den genannten Gründen müssen deshalb die Eichkurven für die Atom- bzw. Molekülkonzentrationen experimentell bestimmt werden. Die Einstellungen der Lampe wie Lampengasdruck, eingestrahlte Mikrowellenleistung sowie Justage der Antenne müssen über den Meßzeitraum konstant gehalten werden, da eine Veränderung des Emissionsprofils zu einer Verschiebung der Eichkurve führen kann.

### 2.4.1 H-Eichung

Für die Eichung der Wasserstoffatome wurde das Reaktionssystem von H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O verwendet [13] mit einem Überschuß an Wasserstoff (193ppm H<sub>2</sub>/2.1ppm N<sub>2</sub>O in Ar). Die wichtigsten Reaktionen unter diesen Bedingungen und deren Arrheniusparameter [15] sind in der Tabelle zusammengestellt.

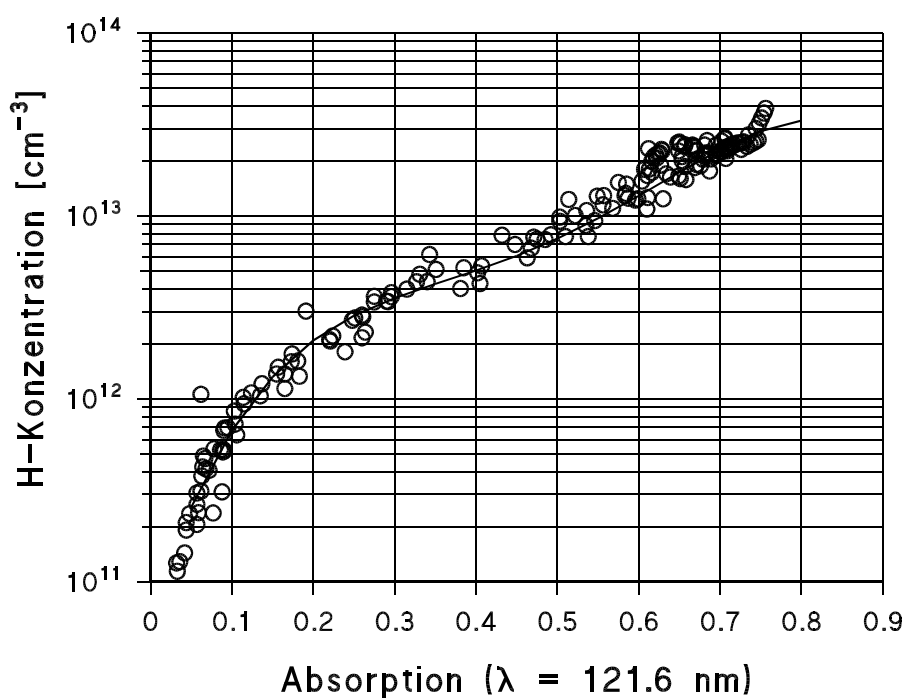
#	Reaktion	A	n	$E_a/R$ [K]
R1	$N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M$	$9.3 \cdot 10^{14}$	0	30061
R2	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$1.8 \cdot 10^{14}$	0	7008
R3	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$4.7 \cdot 10^{13}$	0	3081

Oberhalb 2100 K dissoziieren die  $N_2O$ -Moleküle sehr schnell in  $N_2$  und O-Atome. Jedes  $N_2O$ -Molekül liefert dann nach R2 und R3 zwei H-Atome. Unterhalb 2100 K stellen sich keine stationären H-Konzentrationen ein. Daher wurden mehrere Experimente durchgeführt über einen Temperaturbereich von 1500-2200 K. Mit Hilfe des Reaktionsmechanismus werden die jeweiligen H-Teilchendichten berechnet und können dann mit den gemessenen Absorptionen korreliert werden. Aus der Unsicherheit der experimentellen Daten und der Geschwindigkeitskoeffizienten läßt sich die Genauigkeit der Eichkurve mit 25% angeben. Die Abbildung 3 zeigt die aufgenommene Eichkurve.

Die Umrechnung der gemessenen Absorptionen  $x$  in Teilchenkonzentrationen  $y$  erfolgt mit folgendem Polynom:

$$\log y = 10.82 + 13.62 \cdot x - 41.48 \cdot x^2 + 60.04 \cdot x^3 - 30.25 \cdot x^4$$

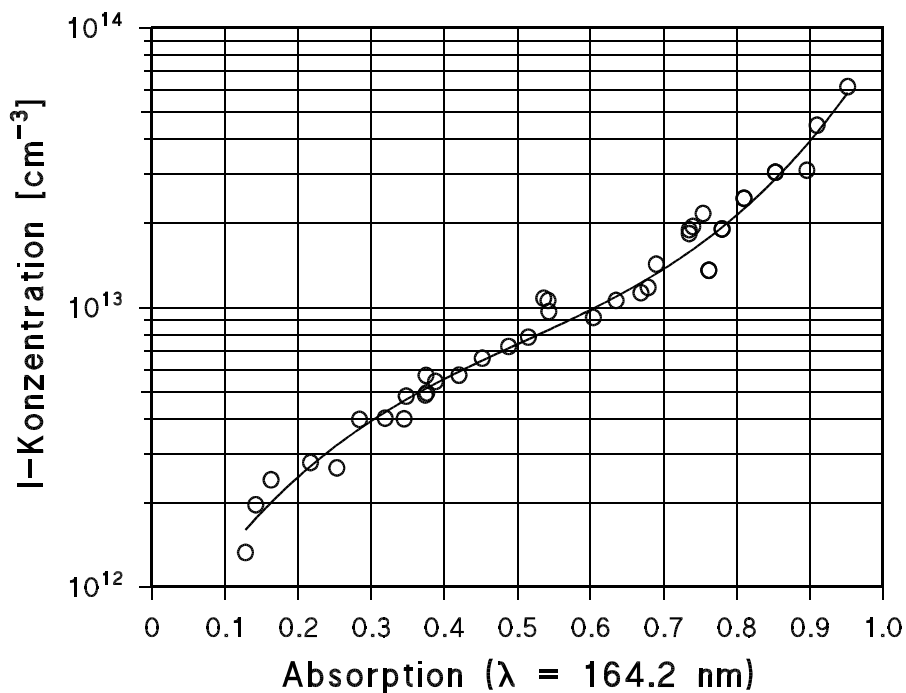




**Abbildung 3:** H-Atomeichkurve für  $\lambda = 121.6 \text{ nm}$  ( $L_{\alpha}$ ); Eichmischung mit 2.1 ppm  $\text{N}_2\text{O}$ , 193 ppm  $\text{H}_2$  in Argon;  $T = 1500\text{-}2200 \text{ K}$ ;  $p = 2.0\text{-}2.5 \text{ bar}$

### 2.4.2 I-Eichung

Die Eichkurve für Iod-Atome wurde von Herzler [16] aus dem Zerfall von Methyljodid in  $\text{CH}_3$  und I-Atome erstellt. Sie wurde in dieser Arbeit mit einer Mischung von 1-2 ppm  $\text{CH}_3\text{I}$ , bei Temperaturen von 1450-1540 K um 2 bar überprüft (s. Abb. 4). Die Messungen zeigten im Rahmen der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung mit der früheren Eichkurve. Sowohl die Unsicherheit in der Bestimmung des experimentellen Drucks und der Temperatur als auch die Konzentrationsbestimmung führen zu einer Genauigkeit von 25%.



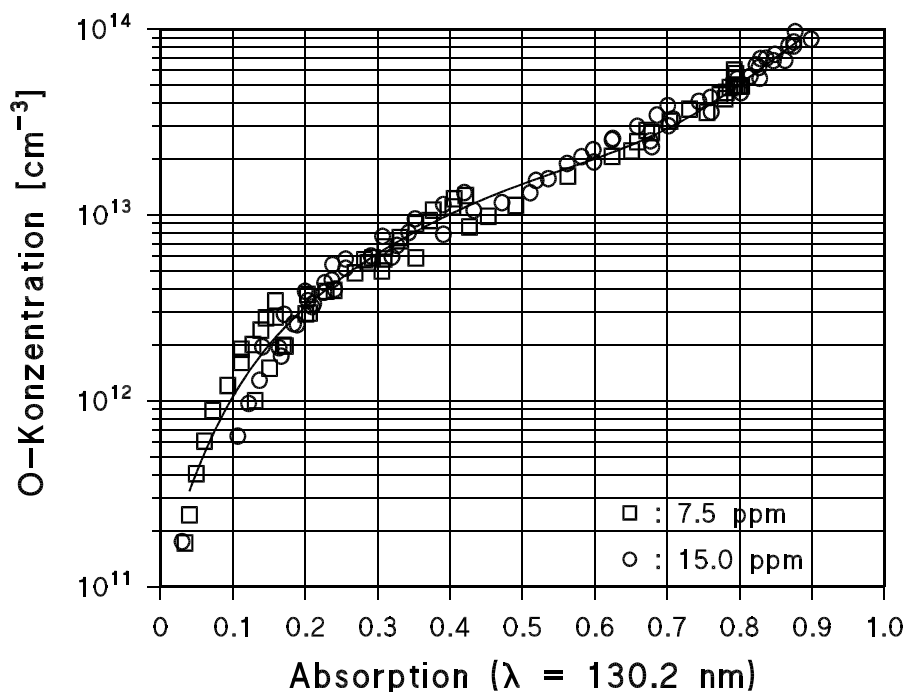
**Abbildung 4:** I-Atomeichkurve für  $\lambda = 164.2 \text{ nm}$ ;  
 $[\text{CH}_3\text{I}]_0 = 0.25\text{-}5.8 \text{ ppm}$  in Argon;  
 $T = 1320\text{-}3000 \text{ K}$ ;  $p = 1.9\text{-}2.3 \text{ bar}$

Die gemessenen Absorptionen  $x$  werden in Teilchenkonzentrationen  $y$  mit folgendem Polynom umgerechnet:

$$\log y = 11.83 + 3.41 \cdot x - 3.01 \cdot x^2 - 0.21 \cdot x^3 + 1.97 \cdot x^4$$

### 2.4.3 O-Eichung

Die O-Atomeichkurve wurde mit Mischungen von in Argon verdünntem  $N_2O$  erstellt. Dafür wurden Mischungen von 7.5 und 15 ppm  $N_2O$  in Argon, hergestellt. Die Experimente wurden zwischen 1500-2200 K, um 2 bar durchgeführt. Als Nachweislinie können die Linie bei 130.22 nm oder das Dublett bei 130.6 nm verwendet werden [13]. Hier wurde die Linie bei 130.22 nm wegen der höheren Nachweisempfindlichkeit verwendet. Dabei wurde der Absorptionskoeffizient von  $N_2O$  bei  $\lambda = 130.2$  nm mit  $\sigma = 7.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  berücksichtigt. Die gemessene Absorption wurde mit der berechneten O-Konzentration aus der Dissoziation von  $N_2O$  korreliert. Es wurde keine Temperatur- oder Druckabhängigkeit der Eichkurve (Abbildung 5) gefunden. Die Unsicherheit im Geschwindigkeitskoeffizienten für den  $N_2O$ -Zerfall begrenzen die Genauigkeit der Eichkurve auf 25%.



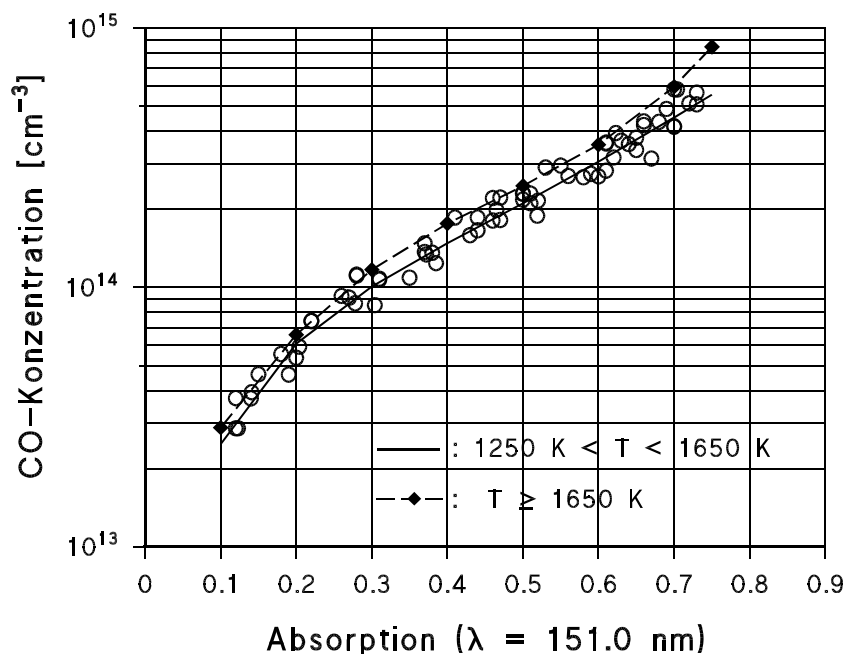
**Abbildung 5:** O-Atomeichkurve für  $\lambda = 130.2$  nm; Eichmischung mit 7.5 und 15.0 ppm  $N_2O$  in Argon;  $T = 1500-2200$  K;  $p = 2.1-2.5$  bar

Die Teilchenkonzentrationen  $y$  wurden aus den gemessenen Absorptionen  $x$  mit folgendem Polynom berechnet:

$$\log y = 10.99 + 14.29 \cdot x - 48.75 \cdot x^2 + 95.20 \cdot x^3 - 93.23 \cdot x^4 + 36.62 \cdot x^5 - 0.30 \cdot x^6$$

## 2.4.4 CO-Eichung

Die CO-Eichkurve wurde mit CO/Ar-Mischungen erstellt mit Konzentrationen an CO von 5-50 ppm [17]. Zum Nachweis stehen die Banden bei 151.0 nm und 154.5 nm zur Verfügung. Da die CO-Absorption auf der 151.0 nm-Bande um einen Faktor zwei höher liegt, wurde diese Bande verwendet. Der Übergang ist der von  $X^1 \Sigma^+ (v' = 0) \rightarrow A^1 \Pi (v'' = 1)$  [18]. Um die Relaxation der CO-Moleküle zu berücksichtigen, wurde die Absorption zu späten Zeiten des Beobachtungszeitraums für die Eichung verwendet (s. auch Kap. 5.2). Es wurde eine Temperaturabhängigkeit in der Eichkurve festgestellt. Deshalb müssen für mehrere Temperaturbereiche Kalibrierungskurven erstellt werden. Auch hier beträgt die Genauigkeit der Eichkurve aufgrund der Unsicherheiten in Druck, Temperatur etwa 20%. Die Abbildung 6 zeigt die Eichkurve.



**Abbildung 6:** CO-Eichkurve für  $\lambda = 151.0 \text{ nm}$ ; Eichmischung mit 5-50 ppm CO in Argon;  $T = 1250\text{-}1650 \text{ K}$ ;  $p = 2.0\text{-}2.4 \text{ bar}$

Für die Berechnung der CO-Konzentrationen  $y$  aus den gemessenen Absorptionen  $x$  wurde für  $1250 \text{ K} < T < 1650 \text{ K}$  folgende Gleichung verwendet:

$$\ln y = 29.81 + 14.07 \cdot x - 28.75 \cdot x^2 + 33.50 \cdot x^3 - 13.83 \cdot x^4$$

Für  $T \geq 1650 \text{ K}$  gilt:

$$\ln y = 29.62 + 16.55 \cdot x - 34.88 \cdot x^2 + 39.81 \cdot x^3 - 16.14 \cdot x^4$$

Für diese Arbeit wurden bei Verwendung höherer Ausgangskonzentrationen an Edukten, im allgemeinen  $>10\text{ppm}$ , die gemessenen Absorptionssignale direkt modelliert. Bei hohen Konzentrationen ist damit zu rechnen, daß sich die Untergrundabsorption der Edukte durch Verarmung mit der Zeit ändert. Um die Gesamtabsorption zu korrigieren, wurden dann die Absorptionsquerschnitte relevanter Spezies bei der Berechnung miteinbezogen. Bei kleinen Ausgangskonzentrationen der Reaktanden konnte die Teilchendichte, die aus der Eichkurve bestimmt wurde, ohne weitere Korrekturen modelliert werden.

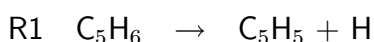
### 3 Pyrolyse von Cyclopentadien

Die Pyrolyse von Cyclopentadien spielt im oxidativen Abbau von Aromaten eine wesentliche Rolle (s. Abb. 1). Im Folgenden werden zunächst die Untersuchungen zum Zerfall von Cyclopentadien dargestellt, wobei auch auf die Ergebnisse aus der Fall-off-Analyse eingegangen wird. Danach werden die Experimente und die Ergebnisse der Modellierung der Reaktion von Cyclopentadien mit Wasserstoffatomen beschrieben.

#### 3.1 C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Zerfall

##### 3.1.1 Einleitung

In der Literatur finden sich einige theoretische Arbeiten zum C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Zerfall. Dean [20] entwickelte ein kinetisches Modell zur Beschreibung der Pyrolyse von Methan. Dabei berechnete er die Reaktionsgeschwindigkeiten für Reaktionen von chemisch aktivierten Komplexen mit einer Quanten-Rice-Ramsberger-Kassel Theorie (QRRK) und verglich diese mit experimentellen Ergebnissen aus der Literatur (Chen et al. [21]) bei 0.58 atm und 1038 K. Diese Experimente wurden in einem Quarzzylinder durchgeführt, und die Produktkonzentrationen von molekularem Wasserstoff, Ethan, Ethen und Acetylen gemessen. Dean fand in seiner Analyse, daß die Bildung von Cyclopentadien in der Methan-Pyrolyse über die Addition von Allyl-Radikalen an Acetylen eine dominierende Rolle in dem Reaktionssystem spielt. In seinem Mechanismus gibt er für den Zerfall von Cyclopentadien



eine berechnete Reaktionsgeschwindigkeit an (s. Tabelle 2).

Emdee et al. [2] entwickelten ein kinetisches Modell zur Beschreibung der Hochtemperatur-Oxidation von Benzol und Toluol. Sie verglichen ihren Reak-

tionsmechanismus mit experimentellen Daten aus Strömungsreaktormessungen bei 1100-1190 K und 1 atm für die Oxidation von Benzol (Lovell et al. [22]) und die von Toluol (Brezinsky et al. [23]). In dem Mechanismus wird das Cyclopentadienyl-Radikal,  $C_5H_5$ , aus dem Zerfall von Phenoxy gebildet. Emdee et al. nahmen an, daß dieses Radikal resonanzstabilisiert ist und sehr schnelle Radikal-Radikal-Reaktionen eingehen kann. Durch Rekombination von H-Atomen mit  $C_5H_5$  wird Cyclopentadien gebildet. Da  $C_5H_6$  ein schwach gebundenes Wasserstoffatom besitzt mit einer Bindungsenergie, die bei Emdee et al. mit 74.4 kcal/mol angegeben wird, gingen sie davon aus, daß hauptsächlich H-Atom-Abstraktionen als Reaktionen von Cyclopentadien mit anderen Spezies und nicht Additionsreaktionen an den Ring auftreten. Für den Zerfall des  $C_5H_6$  in  $C_5H_5$  und H-Atome, in diesem Mechanismus als Rückreaktion der Cyclopentadien-Bildung, schätzten sie den in Tabelle 2 angegebene Wert ab.

Zhong und Bozzelli [24] veröffentlichten eine thermochemische und kinetische Analyse der Assoziationsreaktionen des Cyclopentadienyl-Radikals für Temperaturen zwischen 900 und 1300 K. Die Geschwindigkeitskoeffizienten für den Hochdruckbereich wurden dabei abgeschätzt und die druckabhängigen k-Werte mit der bimolekularen QRRK-Methode berechnet. Sie validierten ihren Mechanismus mit Experimenten aus der Literatur (Lovell et al. [22]), bei denen Konzentrationen von Benzol, Kohlenmonoxid und Cyclopentadien gemessen wurden. Zhong und Bozzelli fanden, daß das Cyclopentadienylradikal ein wichtiges Zwischenprodukt in dem stufenweisen Abbau von Benzol ist, über die Folge  $C_6 \rightarrow C_5 \rightarrow C_4$ . Der k-Wert für den  $C_5H_6$ -Zerfall ist in der Tabelle 2 angegeben.

Experimentelle Arbeiten zum Zerfall von  $C_5H_6$  sind nur wenige aus der Literatur bekannt. Gey et al. [25] führten ab-initio Berechnungen durch, die durch Experimente in einem Quarzreaktor validiert wurden. Dabei untersuchten sie die Pyrolyse des  $C_5H_6$  bei Temperaturen zwischen 870 und 1070 K und Konzentrationen der eingesetzten Gase von 1-19 Massenprozent. Sie bestimmten für den



C-H-Bindungsbruch, der zu H-Atomen und Cyclopentadienylradikalen führt, eine Reaktionsenthalpie von  $\Delta H_{f,298} = 84.4$  kcal/mol. Als Kettenabbruchreaktion nahmen sie die Rekombination der Cyclopentadienylradikale unter Bildung von Kohlenwasserstoffen der Formel C<sub>10</sub>H<sub>10</sub> an und deren anschließende Umlagerung und Dehydrierung in mehrkernige Aromaten wie z.B. Naphthalin.

Butler und Bruinsma et al. [26], [27] untersuchten den Zerfall im Strömungsreaktor. Dabei fand Butler [26] in seiner qualitativen Untersuchung, daß Cyclopentadien ein sehr leicht abstrahierbares H-Atom besitzt, mit einer C-H-Bindungsenergie von 74.1 kcal/mol. Die Ringöffnung des Cyclopentadienyl stellt den Übergang zur Aliphatenchemie her, die relativ gut bekannt ist. Bruinsma et al. [27] führten Experimente mit Gaskonzentrationen um 500 ppm aus, wobei sie Produktverteilungen untersuchten. Sie postulierten als Einleitungsschritt für die Cyclopentadien-Pyrolyse ebenfalls die C-H-Bindungsspaltung und bestimmten den in der Tabelle 2 angegebenen Arrhenius-Ausdruck für den untersuchten Temperaturbereich von 970 - 1070 K.

Zwei Studien, die die Untersuchungen zum Cyclopentadien-Zerfall im single-pulse Stoßrohr behandeln, sind die von Colket [28] und von Burcat und Dvinyaninov [29]. Colket führte Experimente durch für Temperaturen von 1100-2000 K und 10-13 atm, wobei er relativ hohe Ausgangskonzentrationen verwendete, die im Prozentbereich lagen. Die Zerfallsprodukte wurden mit GC-FID und GC-MS analysiert und quantifiziert. Die experimentellen Bedingungen bei Burcat und Dvinyaninov lagen bei 1080-1550 K, 1.7-9.6 atm, bei Anfangskonzentrationen an Cyclopentadien von 0.5-2.0 %. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte mit Gas-Chromatographie in Verbindung mit einem Flammen-Ionisationsdetektor (GC-FID) nach 2 ms Reaktionszeit. Für die H- Abspaltung von C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> fanden sie die in der Tabelle 2 angegebenen Werte.

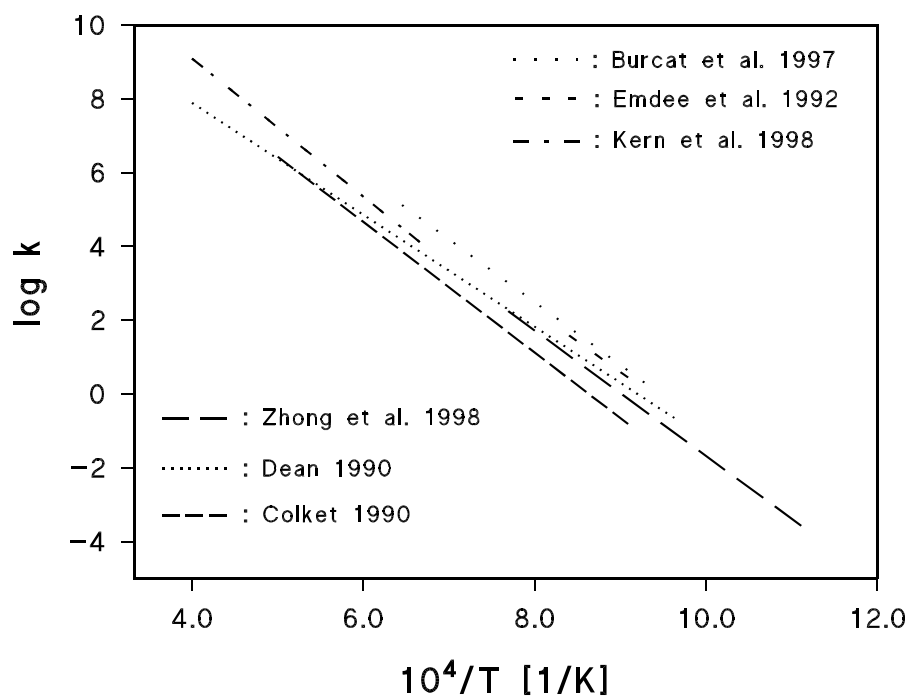
Eine weitere Untersuchung zum Cyclopentadien-Zerfall in Stoßwellen ist die von Kern et al. [30]. Sie führten Experimente mit Laser- Schlieren-Densitometrie

und mit dem Flug-Zeit-Massenspektrometer (TOF) durch, wobei sie als Produkt u.a. Acetylen nachwies. Die experimentellen Temperaturen lagen bei 1500-2500 K und die Drücke zwischen 100 und 450 torr. Daraus bestimmten sie einen Geschwindigkeitskoeffizienten für den  $C_5H_6$ -Zerfall (s. Tabelle 2).

A	n	$E_a/R$ [K]	Referenz
$1.1 \cdot 10^{19}$	-0.66	44300	Kern et al. [30]
$2.2 \cdot 10^{15}$	0	39200	Zhong et al. [24]
$8.7 \cdot 10^{10}$	0	28900	Bruinsma [27]
$2.0 \cdot 10^{15}$	0	40800	Colket [28]
$1.7 \cdot 10^{16}$	0	39600	Burcat et al. [29]
$8.1 \cdot 10^{24}$	-2.98	39600	Dean [20]
$3.7 \cdot 10^{13}$	0.56	37530	Emdee et al. [2]

**Tabelle 2:** Gegenüberstellung von k-Werten zum Zerfall  
 $R1 C_5H_6 \rightarrow C_5H_5 + H$  aus der Literatur;  
 Einheit  $s^{-1}$

In der Abbildung 7 sind die k-Werte aus der Tabelle 2 gegenübergestellt.



**Abbildung 7:** Arrhenius-Diagramm für die Reaktion  
R1 C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> → C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> + H: Gegenüberstellung der  
k-Werte aus der Literatur

### 3.1.2 H-Absorptionsprofile

In der vorliegenden Arbeit wurden zum  $C_5H_6$ -Zerfall Absorptionsprofile von H-Atomen über das  $O_2$ -Filtersystem bei 121.6 nm aufgenommen. Der Absorptionskoeffizient von  $C_5H_6$  auf dieser Wellenlänge wurde zunächst bestimmt, um eine eventuelle Untergrundabsorption berücksichtigen zu können. Dazu wurden Mischungen von  $C_5H_6/Ar \geq 20$  ppm hergestellt. Der Zerfall von  $C_5H_6$  setzt meßbar oberhalb von 1300 K ein. Deshalb wurden experimentelle Temperaturen zwischen 900-1000 K gewählt, wo der  $C_5H_6$ -Zerfall noch keine Rolle spielt. Für  $C_5H_6$  wurde ein temperaturunabhängiger Absorptionskoeffizient von

$$\sigma_{121.6nm}^{C_5H_6} = (8.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-17} cm^2$$

abgeleitet.

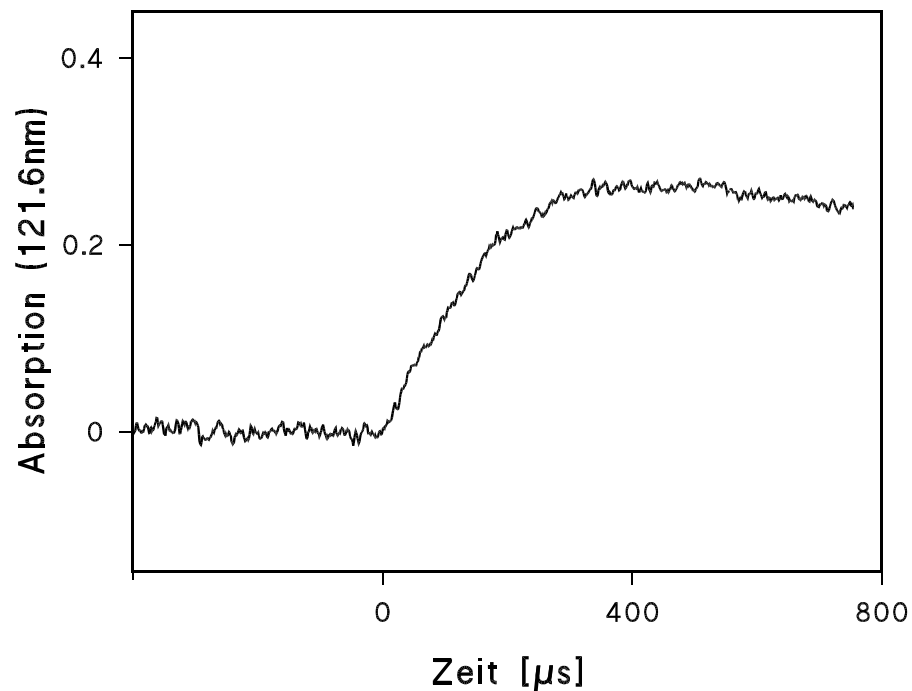
Der Zerfall von  $C_5H_6$  wurde zunächst bei den experimentellen Bedingungen, die in der Tabelle 3 zusammengestellt sind, durchgeführt.

$[C_5H_6]_0$ [ppm]	Temperatur [K]	Druck [bar]
0.5-10.0	1300-1600	0.7-6.0

**Tabelle 3:** Experimentelle Bedingungen für den  $C_5H_6$ -Zerfall

Die Abbildung 8 zeigt ein typisches H-Absorptionsprofil.

Die Absorptionsprofile lassen keine Einleitungs- oder Verzögerungsphase beim Anstieg der H-Atomkonzentration erkennen. Nach etwa 200  $\mu s$  flacht die gemessene Kurve ab. Bei höheren Anfangskonzentrationen wird das Abflachen des Absorptionsprofils durch H-Verbrauchsreaktionen mit dem Muttermolekül und durch die Rekombination von H-Atomen mit Cyclopentadienyl (Rückreaktion von R 1) verursacht. Die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser beiden Reaktionen

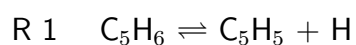


**Abbildung 8:** H-ARAS-Profil beim thermischen Cyclopentadien-Zerfall.  $T = 1339 \text{ K}$ ,  $p = 1.9 \text{ bar}$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_6]_0 = 10.3 \text{ ppm}$

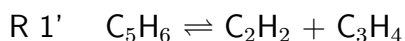
wurden in separaten Versuchsserien bestimmt. In den Kapiteln 3.2 und 4.3 wird ausführlich auf diese Untersuchungen eingegangen.

Bei kleinen Anfangskonzentrationen von 0.5-1 ppm entspricht die H-Konzentration nach Reaktionszeiten von 400-500  $\mu\text{s}$  etwa der Ausgangskonzentration an C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, sodaß man davon ausgehen kann, daß hierbei das Abflachen der Absorptionskurve allein durch die Verarmung an C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> verursacht wird.

Cyclopentadien weist an der CH<sub>2</sub>-Gruppe eine schwache Wasserstoff-Kohlenstoffbindung auf. Obwohl deren Wert für die Bindungsenergie in der Literatur zwischen 74 kcal/mol [2] und mehr als 84 kcal/mol [31] differiert, ist es sehr wahrscheinlich, daß die dominierende Startreaktion die H-Eliminierung

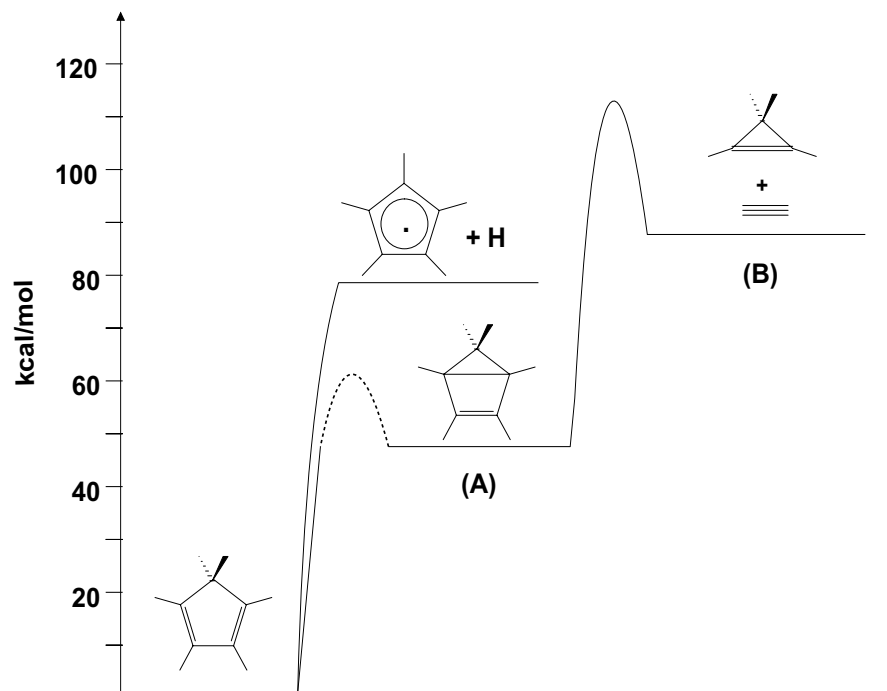


ist. Es wurde jedoch auch ein zweiter Zerfallspfad des  $C_5H_6$  zu Acetylen und Cyclopropen (Reaktion R 1') in Erwägung gezogen.



Für diese Reaktion beträgt die Reaktionsenthalpie ca. 90 kcal/mol. Die zu erwartende Energiebarriere wurde aus der Rückreaktion abgeschätzt. Die Abschätzung erfolgte in Analogie zur Reaktion von Cyclopentadien mit Acetylen zu Norbornadien aus der Studie von Walsh et al. [32], die über einen ähnlichen Zwischenzustand in Form eines Dreirings verläuft, wie er in der Abbildung 9 dargestellt ist. Die Barriere hat etwa eine Höhe von 24 kcal/mol für die Rückreaktion. Die Abbildung zeigt das Energiediagramm, in dem die beiden Zerfallskanäle gegenübergestellt sind. Daraus ist ersichtlich, daß die Barriere für den Zerfall zu Acetylen (R 1') sehr hoch ist (ca. 112 kcal/mol), sodaß diese Reaktion vernachlässigt wurde.

Zur experimentellen Klärung dieser Frage wurde in einer separaten experimentellen Serie der Zerfall mit Mischungen zwischen 98 und 120 ppm  $C_5H_6$  in Argon bei Temperaturen zwischen 1260 und 1560 K untersucht (s. Horn [17]). Dabei wurden zu verschiedenen Reaktionszeiten Absorptionsprofile mit einem Optical Multichannel Analyzer aufgenommen in einem Wellenlängenbereich von 145-185 nm. Acetylen hat bei 151.7 nm einen hohen Absorptionsquerschnitt, somit kann dessen Bildung nachgewiesen werden. Da  $C_2H_2$  nach diesen Experimenten erst bei  $T \geq 1560$  K und nach 200  $\mu s$  gebildet wird, konnte mit diesen Messungen ein direkter Zerfallskanal des  $C_5H_6$  zu Acetylen und  $C_3H_4$  ausgeschlossen werden. Die gemessene  $C_2H_2$ -Produktion stammt hauptsächlich aus Abbaureaktionen des zyklischen  $C_5H_5$ -Radikals. Acetylenbildung aus anderen Reaktionsprodukten kann ebenfalls als unwahrscheinlich angenommen werden, da die Produktkonzentrationen unter diesen experimentellen Bedingungen zu klein sind, um einen Effekt zu zeigen. Diese Beobachtungen wurden durch ab-initio Be-

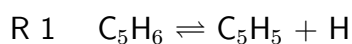


**Abbildung 9:** Energiediagramm für mögliche Zerfallskanäle des Cyclopentadienylradikals;  $\Delta H_{f,298}$  der Substanzen s. Tab. 26

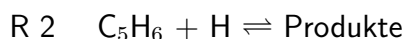
rechnungen (PUMP2-Level: Projected (spins and energies) Unrestricted Møller-Plesset-Rechnungen zweiter Ordnung) von Slutsky [33] (s. Kap. 6) unterstützt. Demnach verläuft der Zerfall des Cyclopentadienylradikals zunächst über eine H-Migration im Ring und anschließender Ringöffnung in die zwei kettenförmigen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- Isomere Allenylvinyl- (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-La) und Propinylvinyl-Radikal (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Lb). Diese zerfallen dann weiter in Propargylradikale und Acetylen. Auf diesen Zerfall wird in Kapitel 6 näher eingegangen.

### 3.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde ein unimolekularer Geschwindigkeitskoeffizient aus der Tangentensteigung der H-Konzentrationsprofile zu Beginn der Reaktion bestimmt. Dieser wurde als Ausgangswert für die Modellierung der gemessenen Profile verwendet und dann individuell an die einzelnen Messungen angepaßt. In dem untersuchten Temperaturbereich bei Anfangskonzentrationen  $\leq 5$  ppm konnten die Absorptionsprofile ausschließlich mit der Zerfallsreaktion



und der Reaktion des Muttermoleküls mit H-Atomen

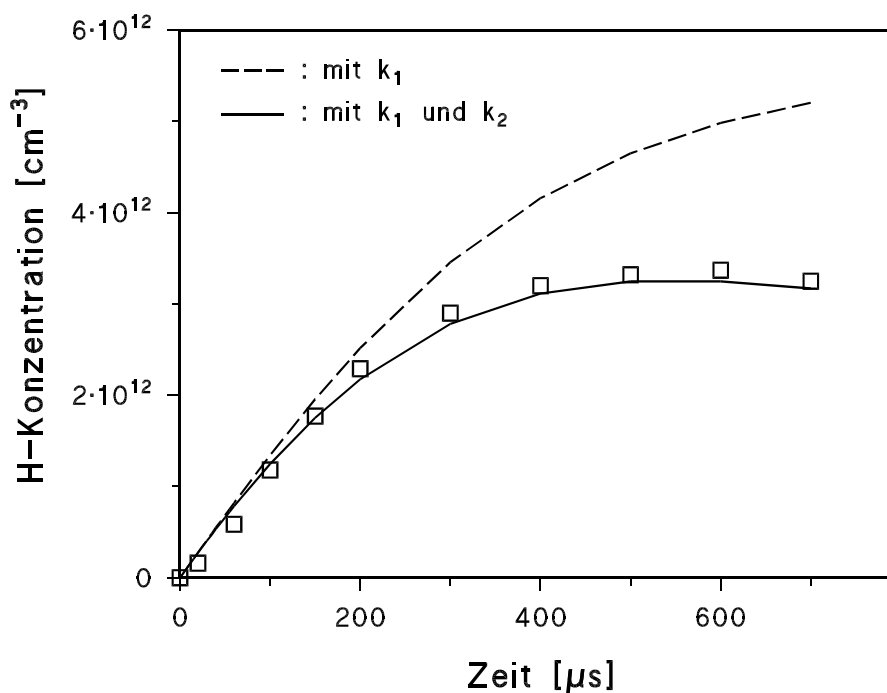


simuliert werden, wie aus Abbildung 10 ersichtlich.

In Abbildung 11 ist die Sensitivität der Absorptionsprofile auf den Geschwindigkeitskoeffizienten gezeigt, dafür wurden Simulationsrechnungen durchgeführt, bei denen der ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient um  $\pm 50\%$  verändert wurde. Man sieht, daß besonders am Anfang des Beobachtungszeitraums das Absorptionsprofil sehr stark vom Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1$  abhängt, so daß eine genaue Anpassung und Bestimmung des Wertes möglich ist. Aus den Simulationsrechnungen wird deutlich, daß ab etwa  $200 \mu\text{s}$  die H-Verbrauchsreaktion mit  $\text{C}_5\text{H}_6$  einen zunehmenden Einfluß ausübt. Diese wurde in einer separaten Meßreihe untersucht (s. Kap. 3.2). Es zeigte sich außerdem, daß die Dissoziation von Cyclopentadien im Bereich bis etwa  $150 \mu\text{s}$  unabhängig von der Rückreaktion  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}$  ist. Der Geschwindigkeitskoeffizient für R 1 kann also direkt bestimmt werden.

Die so für den experimentellen Temperaturbereich ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten sind im Arrheniusdiagramm in Abbildung 13 aufgetragen. Der Druckbereich wurde um einen Faktor neun variiert. Innerhalb der Streuung der





**Abbildung 10:** Modellierung der H-Teilchenkonzentration ausschließlich mit  $k_1$ , und mit  $k_1$  und  $k_2$ ; exp. Bedingungen:  $T = 1389$  K,  $p = 1.9$  bar,  $[C_5H_6]_0 = 4.7$  ppm

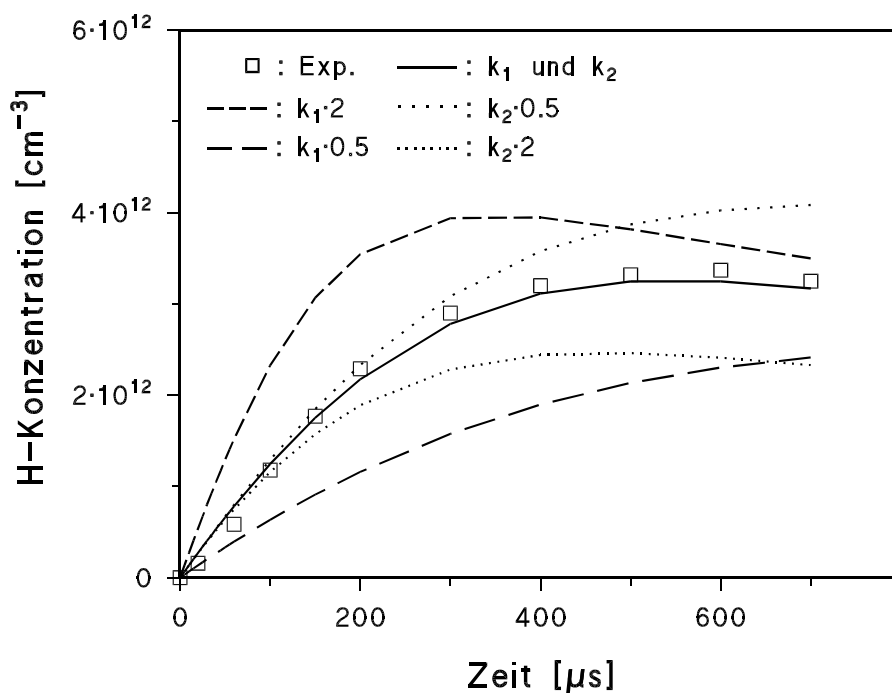
Experimente ist keine Druckabhängigkeit zu erkennen, sodaß man davon ausgehen kann, daß der für den Geschwindigkeitskoeffizienten bestimmte Wert nahe dem Hochdruckwert liegt. Für die Zerfallsreaktion im untersuchten Temperaturbereich wurde der Wert

$$k_1 = 10^{14.60 \pm 0.31} \cdot \exp(-38760 \pm 5500/T) s^{-1}$$

für  $1300 \text{ K} < T < 1600 \text{ K}$  und  $0.7\text{-}6.0$  bar abgeleitet.

In Tabelle 4 ist der Mechanismus zusammengestellt, mit dem die H-Absorptionsprofile beim Cyclopentadien-Zerfall modelliert wurden.

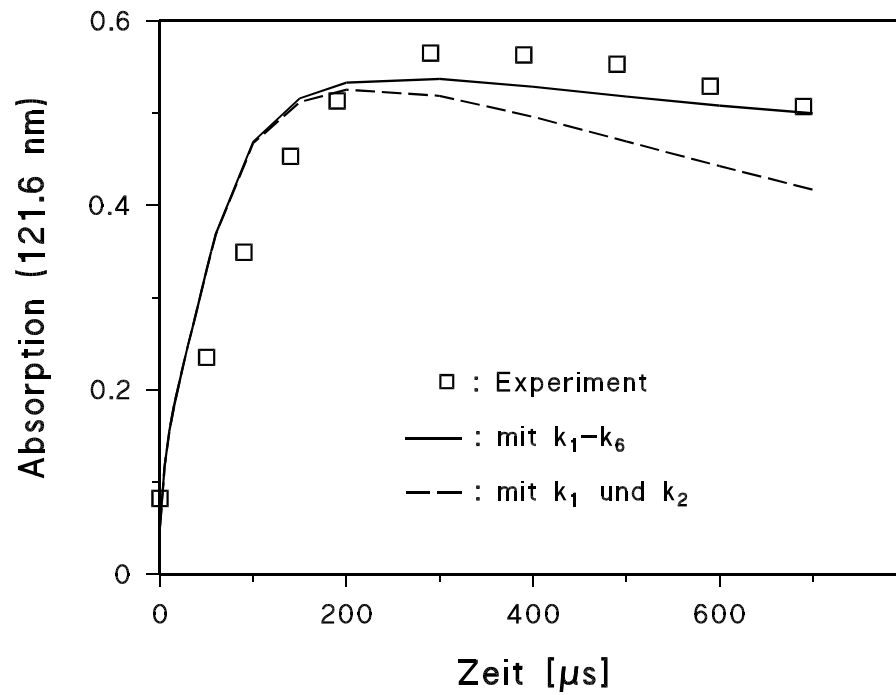
Für Konzentrationen  $> 5$  ppm müssen die Reaktionen R 3-R 6 berücksichtigt werden. Die Abbildung 12 zeigt die Modellierung eines Absorptionsprofils auf der 121.6 nm-Linie für 10 ppm. Es wurde hierbei wegen der hohen Anfangskonzen-



**Abbildung 11:** Sensitivität des H-Absorptionsprofils auf die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen  
 R 1  $C_5H_6 \rightarrow C_5H_5 + H$  und  
 R 2  $C_5H_6 + H \rightarrow \text{Produkte}$ ;  
 exp. Bedingungen:  $T = 1389 \text{ K}$ ,  $p = 1.9 \text{ bar}$ ,  
 $[C_5H_6]_0 = 4.7 \text{ ppm}$

tration direkt das Absorptionsprofil simuliert, wobei der Absorptionsquerschnitt für Cyclopentadien in die Berechnung einbezogen wurde. Bei den höheren Konzentrationen zeigt sich, daß der Anstieg der berechneten Konzentrationen bis ca.  $150 \mu\text{s}$  im Vergleich zum Experiment zu steil verläuft. Man sieht außerdem, daß die Reaktionen R 3-R 6 erst zu späten Zeiten des Beobachtungszeitraums (ab etwa  $300 \mu\text{s}$ ) einen Einfluß auf das H-Atom-Profil ausüben. Bei Vernachlässigung dieser Reaktionen werden zu wenig H-Atome gebildet. Besonders die Reaktionen R 3 und R 4, durch die Cyclopentadienyl abgebaut wird, fördern die Wasserstoffatombildung, indem sie das Gleichgewicht des  $C_5H_6$ -Zerfalls (R 1) auf die Seite der Zerfallsprodukte verschieben. Der Einfluß der Reaktion R 5 ist wesentlich ge-

ringer, er steigt erst mit höherer Konzentration und am Ende des Meßzeitraums.



**Abbildung 12:** Sensitivität des H-Absorptionsprofils auf die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen R 3-R 6. Simulation mit R 1-R 6 und zum Vergleich nur mit R 1 und R 2.  
exp. Bedingungen:  $T = 1456$  K,  $p = 1.7$  bar,  $[C_5H_6]_0 = 10$  ppm

#	Reaktion	A	n	$E_a/R$	Referenz
R 1	$C_5H_6 \rightarrow C_5H_5 + H$	$4.00 \cdot 10^{14}$	0	38760	d.A.
R -1	$C_5H_5 + H \rightarrow C_5H_6$	$2.60 \cdot 10^{14}$	0	0	d.A.
R 2	$C_5H_6 + H \rightarrow \text{Produkte}$	$7.20 \cdot 10^{13}$	0	1781	d.A.
R 3	$C_5H_5 \rightarrow C_5H_5-L$	$4.00 \cdot 10^{11}$	1.0	38800	d.A./ [17]
R 4	$C_5H_5-L \rightarrow C_2H_2 + C_3H_3$	$1.40 \cdot 10^{15}$	0	17000	d.A./ [17]
R 5	$2C_5H_5 \rightarrow C_{10}H_8 + 2H$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	2010	[6]
R 6	$C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_4$	$2.5 \cdot 10^{13}$	0	0	d.A.

**Tabelle 4:** Reaktionsmechanismus zur Modellierung des  $C_5H_6$ -Zerfalls; d.A.: diese Arbeit; -L: linear, Aufteilung von R 2 in zwei Kanäle s. Kap. 3.2.3

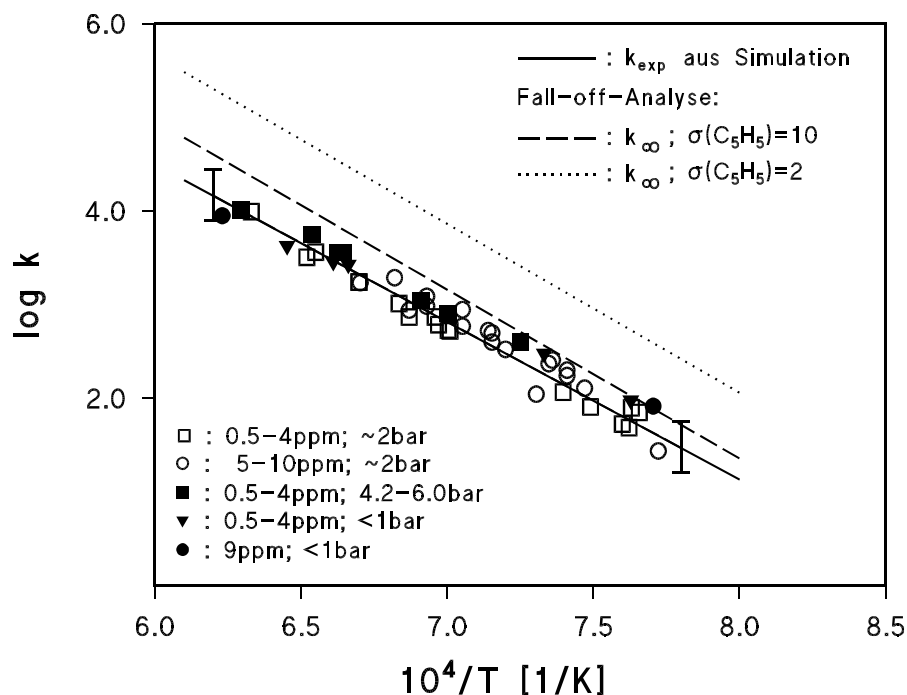
### 3.1.4 Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten aus Experiment und Fall-off-Analyse

In der Abbildung 13 sind auch die Geschwindigkeitskoeffizienten für den C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Zerfall an der Hochdruckgrenze ( $k_{\infty}$ ) aus der Fall-off-Analyse für zwei verschiedene Symmetrien des zyklischen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Radikals eingezeichnet. Die Beschreibung der Fall-off-Analyse und eine Diskussion sind in Kapitel 6.2 zu finden. Die Ergebnisse wurden auf der Grundlage der Frequenzen von Burcat et al. [62] erzielt. In Kap. 6.3 wird eine Fall-off-Analyse der Vorwärts- wie der Rückreaktion vorgestellt. Nach dieser Analyse zeigte es sich, daß alle experimentellen Befunde besser mit einer Symmetriezahl  $\sigma=10$  für das C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Radikal und nicht  $\sigma=2$  erklärt werden können. Im untersuchten Temperaturbereich kann das Produkt C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> daher besser mit einer D<sub>5h</sub>- anstelle einer C<sub>2v</sub>-Symmetrie charakterisiert werden. Für die Hochdruckgrenze erhält man einen Wert von:

$$k_{\infty} = 6 \cdot 10^{15} \exp(-41500/T) s^{-1} .$$

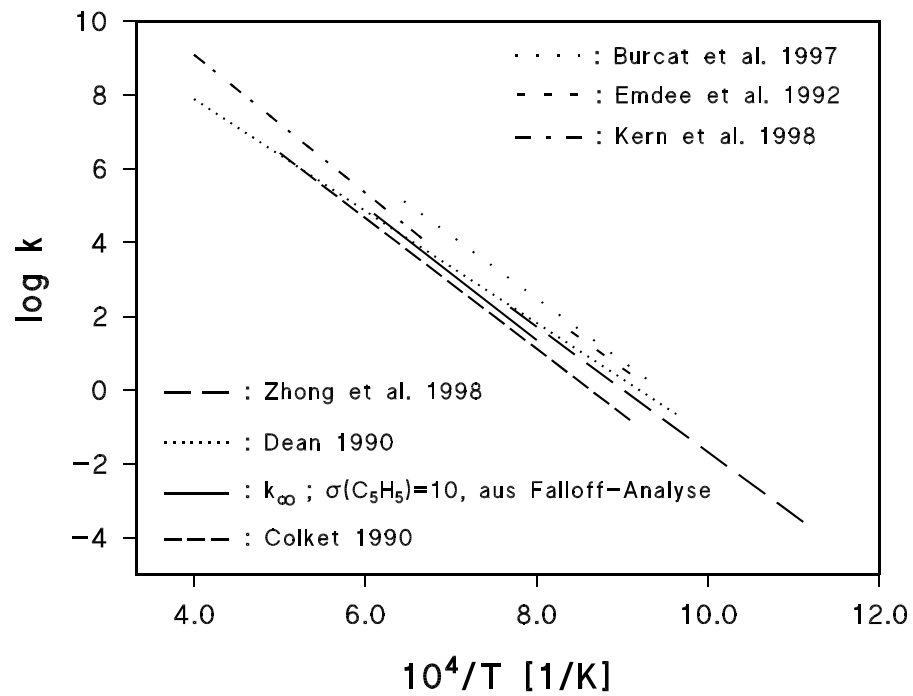
Damit liegt der experimentell bestimmte Geschwindigkeitskoeffizient am unteren Ende des untersuchten Temperaturbereichs bei etwa 80% des Hochdruckwertes, bei der oberen Temperaturgrenze jedoch nur bei 40%.

Die Abbildung 14 zeigt eine Gegenüberstellung der Literaturdaten mit dem aus der Fall-off-Analyse ermittelten Wert für  $k_{\infty}$ . Bis auf die Daten von Burcat et al. [29] und Emdee et al. [2], weichen die Werte um etwa einen Faktor  $\pm 2-3$  von dem in dieser Arbeit bestimmten Hochdruckwert ab. Im untersuchten Temperaturbereich ist der Wert von Colket [28] in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert. Colket detektierte Wasserstoff und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe mit Hilfe des GC/MS, mit einem Fehler von 3%, was eine relativ hohe Genauigkeit des daraus abgeleiteten Reaktionsmechanismus erwarten läßt.



**Abbildung 13:** Arrhenius-Diagramm für die Reaktion  
 R 1  $\text{C}_5\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}$ .  
 Offene Symbole:  $p \sim 2$  bar,  $[\text{C}_5\text{H}_6]_0 = 0.5\text{-}10$  ppm; gefüllte Symbole:  $p \neq 2$  bar,  $[\text{C}_5\text{H}_6]_0 = 0.5\text{-}9$  ppm. Durchgezogene Linie zeigt den  $k$ -Wert aus der Simulation, nicht durchgezogene Linien aus der Fall-off-Analyse.

Der Wert von Emdee et al. [2] wurde aus einem umfangreichen Mechanismus zur Toluol- und Benzol-Oxidation ermittelt, weshalb er eine hohe Ungenauigkeit aufweisen kann. Burcat et al. [29] fanden in einer single-pulse Studie einen Geschwindigkeitskoeffizienten, der am unteren Temperaturende sogar um einen Faktor 13 höher liegt. Dies ist durch den Einsatz sehr hoher Ausgangskonzentrationen begründet, wodurch der Einfluß von Folgereaktionen sehr groß wird. Bei seinen Untersuchungen erstellte er nach der Analyse der Endprodukte einen Reaktionsmechanismus und ermittelte daraus einzelne Geschwindigkeitskoeffizienten, deren genaue Bestimmung jedoch, insbesondere für den Einleitungsschritt,



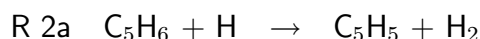
**Abbildung 14:** Arrhenius-Diagramm für die Reaktion  
 R 1  $\text{C}_5\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}$ : Gegenüberstellung  
 von Literaturwerten für  $k_{1,\infty}$ , durchgezogene  
 Linie gibt den  $k$ -Wert dieser Arbeit an.

schwierig ist. Im Gegensatz dazu kann man mit ARAS-Messungen durch die Aufnahme der zeitabhängigen Absorptionen der primären Radikale (hier: H-Atome) den Zerfallsschritt direkt und genau beobachten.

## 3.2 C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> + H

### 3.2.1 Einleitung

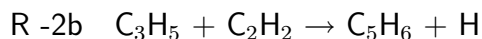
Zur Reaktion von C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> mit H-Atomen gibt Dean [20] in seinem theoretisch abgeleiteten Mechanismus einen abgeschätzten Wert für die Reaktion



an von:

$$k_{2a}(\text{Dean}) = 4.0 \cdot 10^{13} \exp(-1500/T) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Für die Bildungsreaktion von Cyclopentadien



berechnete er mit der QRRK-Theorie einen Wert von  $k = 2.95 \cdot 10^{32} \cdot T^{-5.83} \exp(-12950/T) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Aus diesem Wert kann man den Geschwindigkeitskoeffizienten für die Rückreaktion - also einen zweiten Kanal für die H-Verbrauchsreaktion durch Cyclopentadien - über die Gleichgewichtskonstante mit Hilfe der thermodynamischen Daten der beteiligten Spezies (s. Tab. 26) berechnen zu

$$k_{2b} = 9.59 \cdot 10^{41} \cdot T^{-7.3} \exp(-19290/T) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

In der Arbeit von Emdee et al. [2] findet man für den Kanal R 2a

$$k_{2a}(\text{Emdee}) = 2.19 \cdot 10^8 \cdot T^{1.77} \exp(-1510/T) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1},$$

den sie aus der Anpassung an experimentelle Profile von C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> ableiteten.



### 3.2.2 H-Absorptionsprofile

Für die experimentellen Untersuchungen wurden Mischungen mit C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> und Ethyliodid hergestellt. Die experimentellen Bedingungen sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

[C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> ] <sub>0</sub> [ppm]	[H] <sub>0</sub> [ppm]	Temperatur [K]	Druck [bar]
4-13	0.5-1.3	1100-1280	~ 2

**Tabelle 5:** Experimentelle Bedingungen für die Reaktion  
C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> + H → Produkte

Ethyliodid wurde als thermische Quelle für H-Atome eingesetzt, da es bei Temperaturen  $T \geq 1150$  K sehr schnell H-Atome liefert. Aus den H-Absorptionsprofilen konnte die Anfangskonzentration an H-Atomen durch Extrapolation des Signals auf  $t=0$  bestimmt werden.

Die Obergrenze für die Temperaturen im Experiment lag bei 1280 K, wo der Einfluß des C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Zerfalls vernachlässigbar ist. Die Abbildung 15 zeigt die Simulation der gemessenen Absorption und die Sensitivität auf die Reaktion C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> + H für ein typisches Experiment.

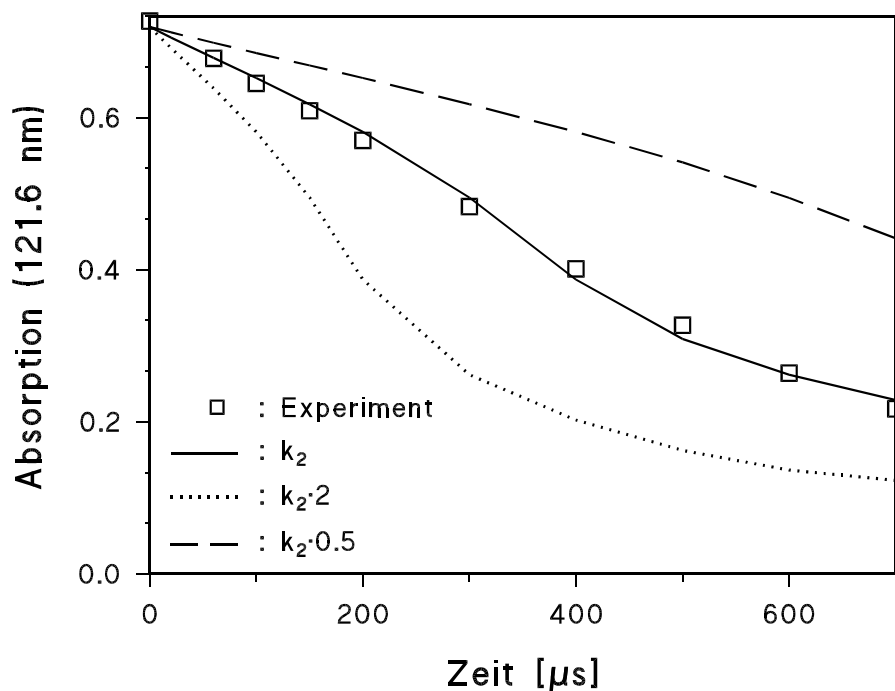
### 3.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Aus den Experimenten kann ein Gesamtkanal für den H-Verbrauch durch Cyclopentadien bestimmt werden zu

$$k_2 = 10^{13.87 \pm 0.19} \cdot \exp(-1781 \pm 536/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

für  $1100 \text{ K} < T < 1280 \text{ K}$ .

Da es mit dieser experimentellen Anordnung nicht möglich ist, Produkte zu identifizieren, wurde vorläufig ein Verzweigungsverhältnis für die Reaktion aus



**Abbildung 15:** Modellierung des H-Absorptionsprofils ausschließlich mit  $k_2$  und Variation um Faktor 2; exp. Bedingungen:  $T = 1123 \text{ K}$ ,  $p = 2.67 \text{ bar}$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_6]_0 = 13 \text{ ppm}$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_0 = 1.2 \text{ ppm}$

der Literatur entnommen. Aus den Werten von Emdee et al. [2] für die Bildung der Produkte  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}_2$  ( $k_{2a}$ ) und von Dean [20] für die Bildung von  $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2$  ( $k_{2b}$ ) ermittelt man ein Verzweigungsverhältnis bei z.B.  $T = 1280 \text{ K}$  von  $\alpha = k_{2a}/(k_{2a}+k_{2b}) = 0.79$ . Verwendet man nur von Dean die Werte für R 2a und R 2b, so errechnet man ein Verzweigungsverhältnis von  $\alpha = k_{2a}/(k_{2a}+k_{2b}) = 0.69$  bei  $1280 \text{ K}$ . Aus dem Verhältnis von Dean und dem Geschwindigkeitskoeffizienten für den Gesamtkanal aus der Simulation der gemessenen Profile konnten für die beiden Kanäle die in der Tabelle 6 aufgelisteten Werte bestimmt werden.

Bei der Simulation stellte sich heraus, daß der Kanal R 2a zum  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}_2$  der dominierende H-Verbrauchskanal ist. Man sieht aus der Abbildung 15, daß

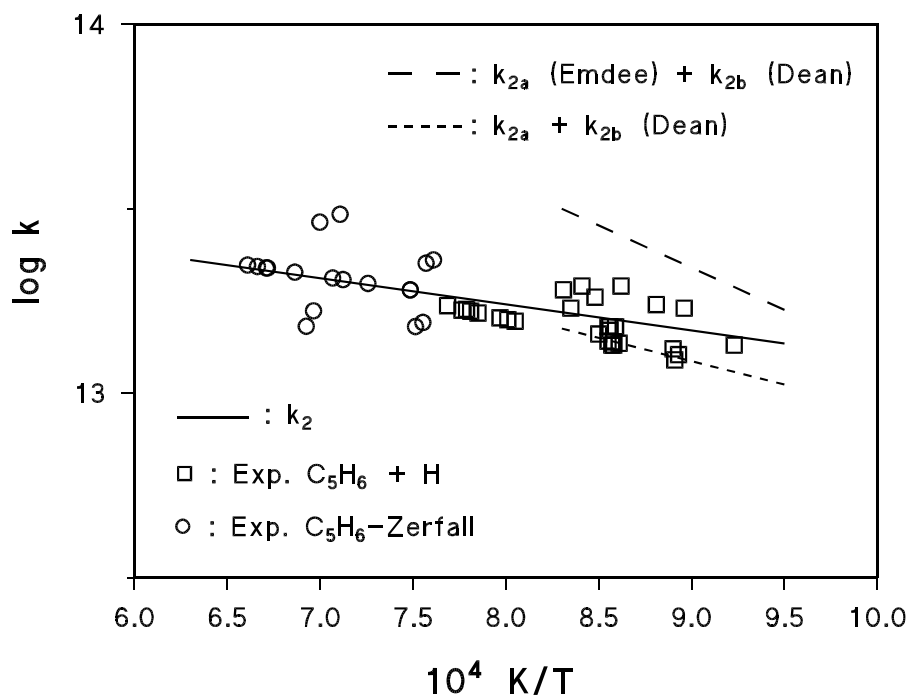
#	Reaktion	A	n	E <sub>a</sub> /R
R 2a	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> + H → C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub>	2.8 · 10 <sup>13</sup>	0	1137
R 2b	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> + H → C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	6.6 · 10 <sup>14</sup>	0	6213

**Tabelle 6:** Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Reaktion R2 C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> + H → Produkte

die H-Atom-Profile ausschließlich mit der Gesamtreaktion R 2 sehr gut modelliert werden können. Auch für die C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Zerfalls-Experimente wird mit diesem Wert eine gute Übereinstimmung gefunden, wie schon aus Abbildung 11 hervorgeht.

Im Arrhenius-Diagramm 16 ist der in dieser Arbeit bestimmte Wert eingezeichnet und im Vergleich dazu die Summen der Werte k<sub>2a</sub> und k<sub>2b</sub> von Dean [20] und Emdee et al. [2] und nur von Dean für die beiden H-Verbrauchsreaktionen R 2a und R 2b. Der Wert von R 2, der mit Hilfe des Geschwindigkeitskoeffizienten für R 2a von Emdee ermittelt wurde, weist eine große Differenz zu dem k-Wert dieser Arbeit auf. Besonders mit zunehmender Temperatur (>1200 K) rührt diese Diskrepanz wohl daher, daß der Wert von Emdee et al. aus der Modellierung mit einem relativ großen Mechanismus entstammt und daher mit einer größeren Unsicherheit behaftet ist. Der Wert für R 2 von Dean dagegen, der aus einem weniger umfangreichen Mechanismus entnommen wurde, zeigt in dem experimentellen Temperaturbereich (die Quadrate stehen für die Experimente der Reaktion C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> + H → Produkte) gute Übereinstimmung zu dem in dieser Arbeit bestimmten Wert.

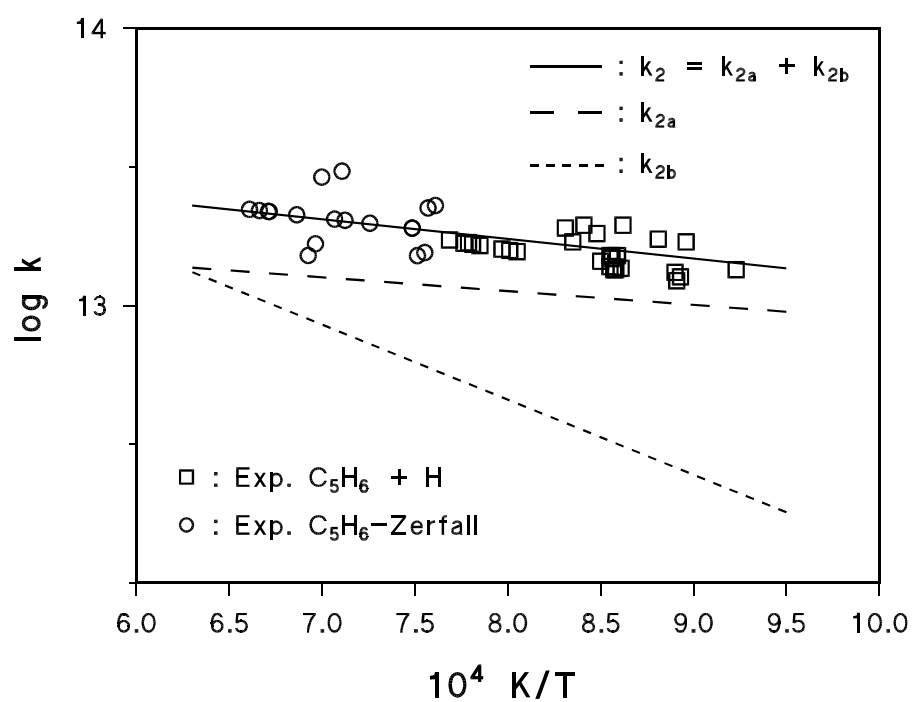
Die Abbildung 17 zeigt das Arrhenius-Diagramm, in dem der Wert für den Gesamtkanal des Wasserstoff-Verbrauchs durch Cyclopentadien eingezeichnet ist. Hier sind auch die Werte für k<sub>2</sub> eingetragen, die aus der Simulation der C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Zerfalls-Experimente bestimmt wurden. Die Aufteilung des Geschwindigkeits-



**Abbildung 16:** Arrhenius-Diagramm für die Reaktion  
 $R 2: C_5H_6 + H \rightarrow \text{Produkte}$

koeffizienten in zwei H-Atom-Verbrauchskanäle, die anhand des berechneten Verzweungsverhältnisses aus den Daten von Dean [20] erfolgte, ist ebenfalls abgebildet.

Das Verzweungsverhältnis der beiden Kanäle R 2a zu R 2b könnte durch Messungen der Rückreaktion R -2a, also der Reaktion von Cyclopentadienyl mit molekularem Wasserstoff abgesichert werden. Dabei beträgt die Reaktionsenthalpie etwa 20 kcal/mol. Die Messungen sind jedoch nur in einem kleinen Temperaturbereich möglich, da die Temperaturen so niedrig gewählt werden müssen ( $< 1350 \text{ K}$ ), daß das  $C_5H_5$  noch nicht nennenswert zerfällt.



**Abbildung 17:** Arrhenius-Diagramm für die Reaktion  
R 2  $C_5H_6 + H \rightarrow$  Produkte und Darstellung  
der Werte der einzelnen Verbrauchskanäle  $k_{2a}$   
und  $k_{2b}$

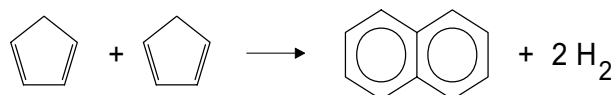
## 4 Pyrolyse von Cyclopentadienyl

Bei der Untersuchung der  $C_5H_5$ -Pyrolyse ist besonders die Frage interessant, ob hierbei direkt mehrkernige Aromaten gebildet werden. In der Literatur werden verschiedene Pfade für die PAH-Bildung vorgeschlagen:

Frenklach et al. [4], [7] erklären die PAH-Bildung ausgehend vom ersten aromatischen Ring über den HACA-Mechanismus, der Wasserstoff-Abstraktion und Kohlenstoff-Addition, die unter anschließender Zyklisierung zum nächsten Ring führt.

In der Arbeit von Colket et al. [8] wurde die Toluol-Pyrolyse im single-pulse-Stoßrohr zwischen 1200 und 1800 K bei 10 atm untersucht. Dabei wurden Konzentrationen der Pyrolyse-Produkte Methan bis hin zu Polyaromaten wie Pyren bestimmt. Unter anderem wurde die Bildung von Acetylen, Cyclopentadien und Naphthalin verfolgt. Nach ihren Ergebnissen ist die Bildung polyaromatischer Kohlenwasserstoffe über den HACA-Mechanismus zu langsam. Für die Modellierung der gemessenen Substanz-Konzentrationen stellten sie einen Mechanismus auf, in dem die PAH-Bildung durch die Reaktion von Propargyl mit Benzyl eingeleitet wird.

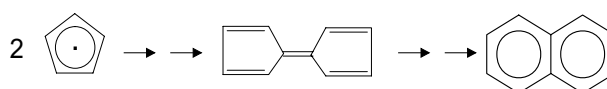
Manion und Louw [34] fanden beim thermischen Zerfall von Phenol, den sie zwischen 920 und 1175 K bei atmosphärischem Druck untersuchten als primäre Produkte CO und Cyclopentadien. Als sekundäre Produkte fanden sie unter anderem Naphthalin und Inden, deren Bildung sie aus der Reaktion zweier  $C_5$ -Spezies erklärten.



Marinov et al. [9] entwickelten einen Mechanismus zur Beschreibung der PAH-Bildung, wonach die Naphthalin-Bildung aus der Rekombination zweier Cyclopentadienyl-Radikale erfolgt. Die berechneten Spezies-Konzentrationen

verglichen sie mit GC/MS-Messungen an einer laminaren Methan- und Ethan-Flamme bei atmosphärischem Druck. Sie bestimmten Temperaturprofile und Konzentrationen von stabilen Spezies wie Cyclopentadien und Naphthalin. Diese Ergebnisse wurden unterstützt durch quantenchemische BAC-MP2-Berechnungen, die von Melius et al. [6] durchgeführt wurden. Melius et al. berechneten für die Naphthalin-Bildung aus der Selbst-Kombination von Cyclopentadienyl die Bildungsenthalpien der beteiligten Spezies.

Auch Gey et al. [25] zeigten in ihrer Arbeit schon früher einen Weg zur Rekombination von zwei C<sub>5</sub>-Spezies auf, wobei nach Dehydrierung das Fulvalen gebildet wird. Nach Melius et al. [6] kann dieses Molekül mit H-Atomen reagieren und unter Umlagerung letztlich dann auch Naphthalin bilden.



## 4.1 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>I-Zerfall

### 4.1.1 Einleitung

Für die Untersuchungen zur C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Pyrolyse mußte zunächst ein Vorläufermolekül gefunden werden, das über den thermischen Zerfall das Cyclopentadienyl-Radikal liefert. Es wurde daher versucht Iodcyclopentadien herzustellen, da sich das I-Atom wie bei Ethyliodid schnell abspalten kann. Die Herstellung und Untersuchung des Zerfalls von Iodcyclopentadien wird in den nächsten Kapiteln beschrieben. Anschließend daran werden die Experimente und der aufgestellte Mechanismus zum Zerfall und zur Rekombination erläutert.

Die Herstellung des Iodcyclopentadien ist ein sehr aufwendiger Prozeß. Eine besondere Schwierigkeit liegt in der Abtrennung von Verunreinigungen und vom Lösungsmittel, das während der Synthese eingesetzt werden muß. Eine genaue

Beschreibung der Synthesevorschrift und die Eichung der Substanz ist im Anhang zu finden (s. Kapitel 8.2).

Im Folgenden werden zunächst die Experimente zum Zerfall des Iodcyclopentadien dargestellt. Es mußte untersucht werden, ab welcher Temperatur die plötzliche und vollständige Entstehung des  $C_5H_5$ -Radikals einsetzt. Dies konnte über die Abspaltung der Iod-Atome mit der Aufnahme von I-ARAS verfolgt werden. Außerdem mußte festgestellt werden, ob die sich abspaltenden I-Atome die weitere Reaktion beeinflussen.

#### 4.1.2 I-Absorptionsprofile

Die I-ARAS-Profile beim Zerfall des Iodcyclopentadien wurden mittels der 164.2 nm Linie der Entladungslampe mit dem McPherson-Monochromator gemessen. Die experimentellen Bedingungen bei den Untersuchungen zum  $C_5H_5I$ -Zerfall sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

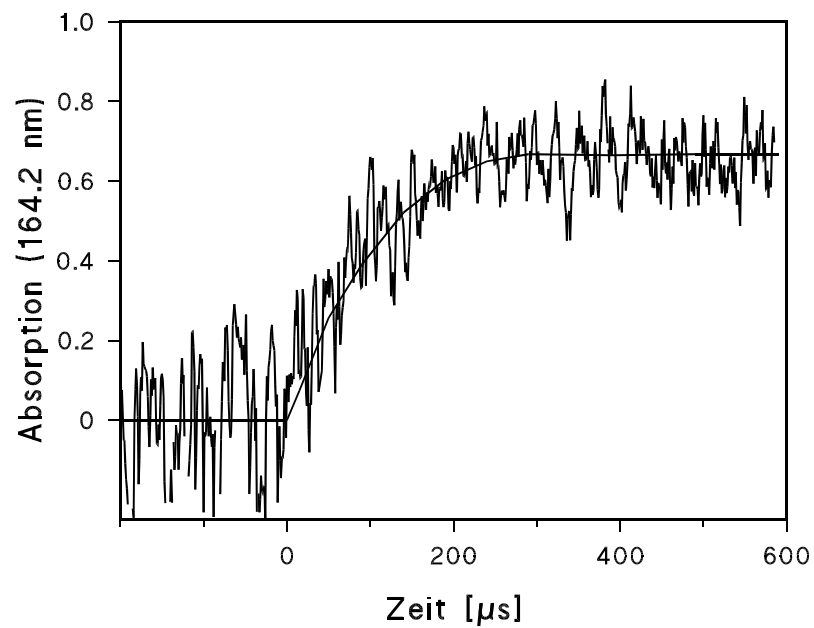
$[C_5H_5I]_0$ [ppm]	Temperatur [K]	Druck [bar]
0.8-1.2	715-1700	~ 2

**Tabelle 7:** Experimentelle Bedingungen für den  $C_5H_5I$ -Zerfall

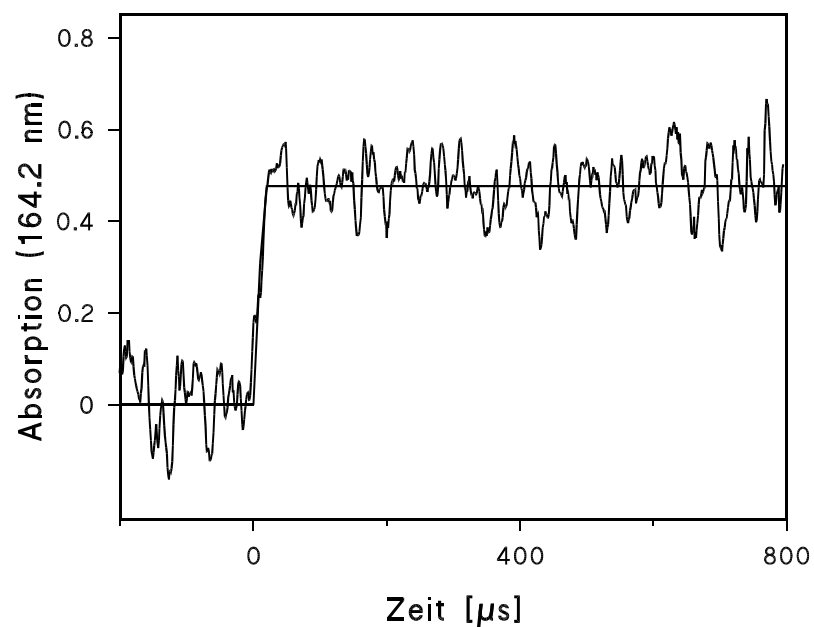
Die Abbildungen 18 und 19 zeigen zwei Iod-Absorptionsprofile bei verschiedenen Temperaturen für den thermischen Zerfall von  $C_5H_5I$ . Eingezeichnet sind auch die Interpolationskurven.

Bei der tieferen Temperatur läßt sich die Kinetik des  $C_5H_5I$ -Zerfalls erkennen, was aus dem langsamen Anstieg im Absorptionsprofil hervorgeht. Nach etwa 300  $\mu s$  geht die Absorption in ein Plateau über. Oberhalb von 780 K setzt dann die sehr schnelle Iod-Abspaltung ein. Abbildung 19 zeigt, daß bei der höheren Temperatur das Iod-Signal schon nach 20  $\mu s$  den Endwert des Plateaus erreicht.





**Abbildung 18:** I-ARAS-Profil für den thermischen Zerfall von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>I, T = 746 K, p = 2.2 bar, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>I]<sub>0</sub> = 1 ppm; mit Interpolationskurve

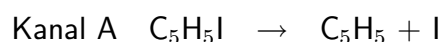


**Abbildung 19:** I-ARAS-Profil für den thermischen Zerfall von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>I, T = 1695 K, p = 1.8 bar, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>I]<sub>0</sub> = 1 ppm; mit Interpolationskurve

### 4.1.3 Ergebnisse und Diskussion

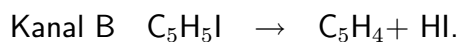
Die gemessenen Iod-Profile oberhalb 780 K zeigten alle den steilen Signalanstieg innerhalb  $\leq 30 \mu\text{s}$  und ein darauffolgendes Plateau. Die Iod-Atome werden also bezüglich der Zeitauflösung des Systems praktisch in-situ gebildet. Der konstante Verlauf des I-ARAS-Signals ab  $t > 30 \mu\text{s}$  läßt darauf schließen, daß die I-Atome nicht weiterreagieren und den Reaktionsablauf nicht beeinflussen.

Aus den Iod-Absorptionsprofilen bei  $710 \text{ K} \leq T \leq 750 \text{ K}$  konnte ein erster, noch mit großen Unsicherheiten behafteter Geschwindigkeitsausdruck für die I-Abspaltung abgeleitet werden. Die Schwierigkeit in der Bestimmung dieses Geschwindigkeitskoeffizienten besteht darin, daß die Messungen nur in einem sehr engen Temperaturfenster durchgeführt werden können. Die obere Temperaturgrenze von 780 K wird durch den schnellen Zerfall in  $\text{C}_5\text{H}_5$  und Iod-Atome oberhalb dieser Temperatur festgelegt. Der untere Temperaturwert ist durch die Stabilität der Stoßwelle bestimmt, die unterhalb von 700 K nicht mehr gewährleistet ist. Der Geschwindigkeitskoeffizient wurde unter Einbeziehung der R-I-Bindungsenergie (ca. 40 kcal/mol; R steht für den organischen Rest) bestimmt zu:



$$k_7 = 10^{15.30 \pm 1.5} \exp(-20000 \pm 2000/T) \text{ s}^{-1}$$

Ein zweiter möglicher Zerfallskanal wäre:



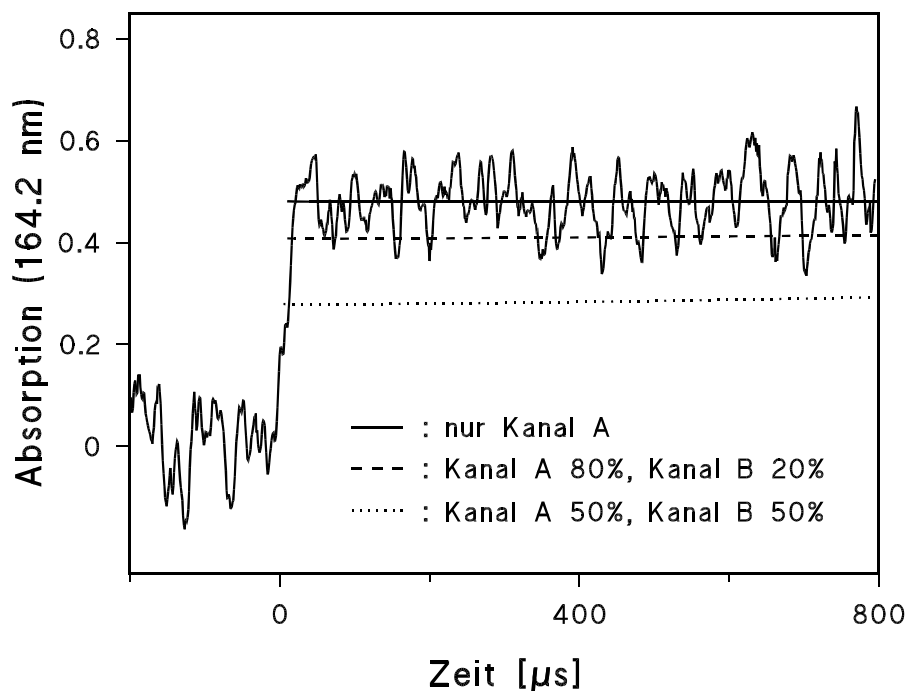
Bei Auftreten dieses zweiten Kanals würde auch HI gebildet und damit wären Folgereaktionen mit Wasserstoffatomen möglich, die z.B. beim Zerfall des  $\text{C}_5\text{H}_5$  aus Folgeprodukten entstehen. Die Tabelle 8 zeigt den Mechanismus, der für die Modellierung der Iod-Signale verwendet wurde.

Diese Reaktionen, besonders R 10, müßten einen Einfluß auf die I- Absorptionsprofile ausüben. Bei hohem Anteil des zweiten Zerfallskanals des Iodcyclopentadien müßte man ein Ansteigen des Iod-Profils erkennen können, da die Reaktion R 10 von H mit HI sehr schnell verläuft. Aus dem Zerfall von HI oder I<sub>2</sub> werden unter den experimentellen Bedingungen kaum Iod-Atome gebildet, da diese Reaktionen eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie besitzen.

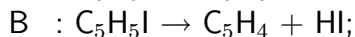
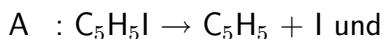
#	Reaktion	A	n	E <sub>a</sub> /R	Referenz
R 7	H + I + Ar → HI + Ar	2.05 · 10 <sup>10</sup>	0.5	22000	[36]
R 8	I + I + Ar → I <sub>2</sub> + Ar	2.36 · 10 <sup>14</sup>	0	-754	[37]
R 9	HI + Ar → H + I + Ar	5.00 · 10 <sup>15</sup>	0	41000	[36]
R 10	H + HI → H <sub>2</sub> + I	4.50 · 10 <sup>13</sup>	0	290	[38]
R 11	I <sub>2</sub> + Ar → I + I + Ar	8.2 · 10 <sup>13</sup>	0	15250	[37]

**Tabelle 8:** Mechanismus zur Modellierung der I-ARAS-Profile mit variierendem Verzweigungsverhältnis für den C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>I-Zerfall

Um den Einfluß des H-I-Systems auf die I-Absorptionsprofile zu ermitteln, wurden Simulationsrechnungen mit variierendem Verzweigungsverhältnis für die beiden C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>I-Zerfallskanäle durchgeführt. Da Iodcyclopentadien bei T > 780 K sofort zerfällt, sind die absoluten k-Werte jedoch von geringer Bedeutung. Daher wurde das Verzweigungsverhältnis variiert, indem entsprechende Konzentrationen an Wasserstoff- und Iod-Atomen und HI-Molekülen für die Modellierungen eingesetzt wurden. In der Abbildung 20 ist ein gemessenes Iod-Profil gezeigt und die Sensitivität des Profils auf verschiedene berechnete Verzweigungsverhältnisse.



**Abbildung 20:** Modellierung des I-ARAS-Signals mit variierendem Verzweungsverhältnis für die beiden Kanäle:



$$T = 1695 \text{ K, } p = 1.8 \text{ bar, } [C_5H_5I]_0 = 1 \text{ ppm}$$

Aus dem berechneten Iod-Absorptions-Profil, das einen leichten Anstieg zeigt, wird deutlich, daß schon bei einem Verzweungsverhältnis von 80% zu 20% von Kanal A zu Kanal B das Iod-Signal nicht mehr modelliert werden kann. Obwohl die Reaktion von H mit HI sehr schnell I-Atome liefert, wird die Iod-Konzentration nicht erreicht, da die Konzentrationen an H und HI zu gering sind. Die Bildung von I-Atomen aus dem Zerfall von HI verläuft zu langsam, da die Reaktionsenthalpie sehr hoch ist (71.2 kcal/mol [39]). Daraus kann das gemessene Profil ebenfalls nicht erklärt werden. Der Beitrag des Kanals B muß aus diesen Gründen zumindest kleiner als 20% sein. Eine weitere Einschränkung kann wegen der Unsicherheit in der Ausgangskonzentration des Iodcyclopentadien nicht

getroffen werden. Das bedeutet für den thermischen Zerfall des Iodcyclopentadien, daß diese Substanz hinreichend schnell zerfällt und damit eine geeignete Quelle für Cyclopentadienyl-Radikale darstellt. Ein zweiter Zerfallskanal muß nicht berücksichtigt werden, und Reaktionen der sofort entstehenden Iod-Atome können vernachlässigt werden.

Da der Zerfall von Iodcyclopentadien in C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> und Iod-Atome oberhalb 780 K sehr schnell ist und die Iod-Atome keine meßbaren Reaktionen zeigen, wurde für die Simulationen der Experimente direkt die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Anfangskonzentration eingesetzt. Ausgehend von den zum C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>I-Zerfall gefundenen Ergebnissen wurde anschließend der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Zerfall untersucht.

## 4.2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Zerfall und Rekombination: C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>

### 4.2.1 Einleitung

Bisher sind keine Messungen zum Zerfall des Cyclopentadienyl-Radikals oder zu dessen Selbstreaktion bekannt. In dieser Arbeit sollte geklärt werden, welche Produkte bei der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Pyrolyse bei hohen Temperaturen direkt entstehen.

In der Literatur findet man aus quantenchemischen Rechnungen oder Abschätzungen zur Modellierung größerer Systeme Geschwindigkeitskoeffizienten für die beiden möglichen Reaktionspfade des Zerfalls und der Rekombination.

Bei Colket et al. [8] wird für die Globalreaktion - den C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Zerfall in Acetylen und Propargyl -



ein Geschwindigkeitskoeffizient von

$$k = 1.0 \cdot 10^{15} \exp(-35700/T) \text{s}^{-1}$$

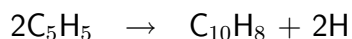
verwendet.

Kern et al. [30] schätzten für diesen Zerfall einen Geschwindigkeitskoeffizienten für den Hochdruckbereich ab von

$$k = 6.4 \cdot 10^{13} \cdot T^{-0.08} \exp(-31360/T) \text{s}^{-1} ,$$

den sie mit RRKM-Rechnungen modellierten. Die notwendige 1,2-Migration eines Wasserstoffatoms innerhalb des Cyclopentadienyl, die Voraussetzung für eine Ringöffnung ist, soll dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein.

Aus Messungen von Produktkonzentrationen an einer laminaren Methan- und Ethan-Flamme bestimmten Marinov et al. [9] für die Rekombination von Cyclopentadienyl zu Naphthalin und atomarem Wasserstoff:



einen Wert von  $k = 2.0 \cdot 10^{13} \exp(-2010/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Im Folgenden werden zunächst die Experimente zur Pyrolyse des Cyclopentadienyl beschrieben. Daran anschließend werden die Modellierungen der Meßdaten gezeigt und der Mechanismus mit den wichtigsten Reaktionen dargestellt.

#### 4.2.2 H- und I-Absorptionsprofile

Wie bereits beschrieben, wird bei der Pyrolyse von Cyclopentadienyl u.a. vermutlich auch Naphthalin gebildet. Es mußte zunächst geprüft werden, ob nachweisbare Mengen an Naphthalin entstehen, wie sie in der Literatur gefunden wurden [9], und ob Reaktionen dieses Produkts in den Reaktionsmechanismus aufgenommen werden müssen. Aus diesem Grund wurde eine Restgasanalyse durchgeführt, d.h. eine Analyse des Gases im Stoßrohr nach einem Experiment. Dafür wurden Experimente mit einer Anfangskonzentration von 80 ppm C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> durchgeführt. Am Endflansch des Stoßrohrs wurde nach Durchgang der Stoßwelle eine Probe von 300 mbar in ein 6 l-Probenahmegefäß gezogen. Die Probe wurde durch Anreicherung, die im Kapitel 8.2.2 beschrieben wird, konzentriert und anschließend mit GC/MS analysiert. Diese Methode kann natürlich nur eine qualitative Aussage über den Reaktionsprozess und die Produkte geben, da keine definierte Reaktionszeit vorliegt und die reflektierte Stoßwelle nur partiell gequert wird, während beispielsweise bei der Anwendung von single-pulse-Stoßrohren eine rasche Abkühlung des Reaktionsgemisches mit einer Geschwindigkeit von 10<sup>5</sup> grad/s erfolgt. Bei der Analyse wurden Cyclopentadien und Naphthalin als stabile Produkte gefunden. Es müssen also Naphthalin und Wasserstoffatome bei der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Rekombination entstehen. Die H-Atome rekombinieren mit C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> zu Cyclopentadien. Dieser Befund bestätigt die Annahme, daß die Naphthalinbildung bei der Pyrolyse von Cyclopentadienyl einbezogen werden muß.

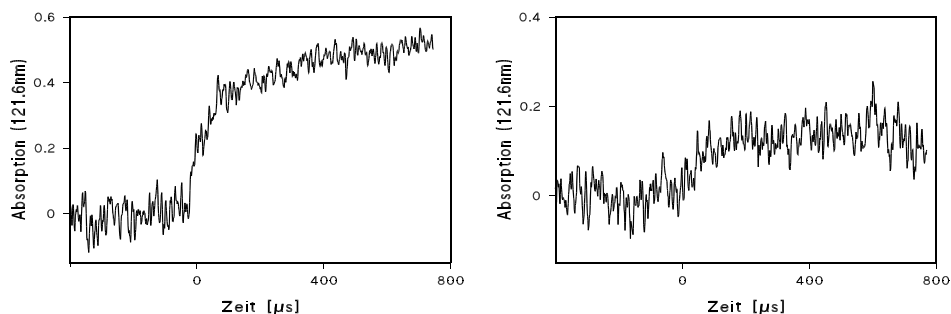
Bei den Experimenten zum C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Zerfall wurden H-, und I-Absorptionsprofile aufgenommen. In der Tabelle 9 sind die experimentellen Bedingungen zusam-

mengestellt.

$[C_5H_5]_0$ [ppm]	Temperatur [K]	Druck [bar]
1.0-5.0	1350-1700	$\sim 2$

**Tabelle 9:** Experimentelle Bedingungen für den  $C_5H_5$ -Zerfall

Die Temperaturen wurden in diesem Bereich gewählt, da eine merkliche und auswertbare Produktion an Wasserstoffatomen für Anfangskonzentrationen von 4 ppm erst oberhalb 1350 K einsetzt. In der Abbildung 21 sind zwei H-ARAS-Signale bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt.



**Abbildung 21:** H-ARAS-Profile beim thermischen  $C_5H_5$ -Zerfall, links:  $T = 1657$  K,  $p = 2.00$  bar,  $[C_5H_5]_0 = 4$  ppm; rechts:  $T = 1465$  K,  $p = 1.75$  bar,  $[C_5H_5]_0 = 4$  ppm

Um die Absorption der Ausgangssubstanz berücksichtigen zu können, wurden die Absorptionsquerschnitte von Iodcyclopentadien und Naphthalin, das nach der Literatur als Produkt zu erwarten ist, für die relevanten Wellenlängen bestimmt (s. Tabelle 10). Die Absorption von Naphthalin wurde auf der  $D_\alpha$ -Linie (121.53



nm) bestimmt. Die D<sub>α</sub>-Linie liegt nur 0.3 Å von der L<sub>α</sub>-Linie entfernt. Da der Absorptionskoeffizient eines großen Moleküls über diesen Wellenlängenbereich nahezu konstant ist, kann auf 121.53 nm die Absorption, die nicht von H-Atomen herrührt, gemessen werden. Sie kann als Untergrundabsorption auf der L<sub>α</sub>-Linie einbezogen werden. Der Absorptionsquerschnitt von Cyclopentadienyl wurde bei Temperaturen bestimmt, bei denen der Zerfall noch nicht eintritt.

Substanz	c <sub>0</sub> [ppm]	λ [nm]	T [K]	σ [cm <sup>2</sup> ]
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> I	20-30	121.56	298	3.6 · 10 <sup>-16</sup>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> I	20-30	164.20	298	3.4 · 10 <sup>-16</sup>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	20-30	121.56	900-1040	7.2 · 10 <sup>-17</sup>
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	50-150	121.53	298	9.1 · 10 <sup>-17</sup>
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	50-150	121.53	1000-1700	7.3 · 10 <sup>-17</sup>

**Tabelle 10:** Absorptionsquerschnitte  $\sigma$  von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>I, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>

Bei den hier verwendeten kleinen Ausgangskonzentrationen von einigen ppm C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>I ist der Beitrag der Untergrundabsorption verschwindend klein. Daher konnten direkt die H-Teilchendichten modelliert werden, die aus der Absorption über die Eichkurve berechnet werden.

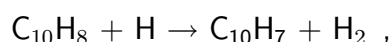
### 4.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Die beiden in der Abbildung 21 gezeigten Profile, die bei gleicher Konzentration und unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden, wurden mit dem Reaktionsmechanismus modelliert, der in der Tabelle 11 dargestellt ist. Die Zerfallsreaktionen des zyklischen und linearen  $C_5H_5$ , die nicht zu Acetylen und Propargyl führen, wurden abgeschätzt. Die Energiediagramme dazu sind in Kapitel 6.1 abgebildet. Die Standardbildungsenthalpien der beteiligten Spezies wurden Melius [31] entnommen bzw. mit Hilfe der Gruppeninkrementmethode nach Benson [40] bestimmt.

Reaktionen des Naphthalin, das bei tieferen Temperaturen entsteht, wurden aus der Literatur übernommen: Die H-Eliminierung nach Bruinsma [27] verläuft sehr langsam.



Die H-Abstraktionsreaktion



für die der Geschwindigkeitskoeffizient von Marinov et al. [9] genommen wurde, spielt keine große Rolle für die gemessenen Profile und ist deshalb im reduzierten Mechanismus nicht mehr enthalten.

Für den unimolekularen Zerfall des Propargyl-Radikals



wurde für die jeweilige Temperatur ein Geschwindigkeitswert von

$$k_{13}(1657K) = 6.0 \cdot 10^2 s^{-1}$$

bzw.

$$k_{13}(1465K) = 3.1 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$$

eingesetzt [43].

Die Rekombination von zwei C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>-Radikalen kann nach den experimentellen Befunden von Wu und Kern [41] zum linearen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> oder Benzol führen. Bei der Allen-Pyrolyse fanden sie C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Konzentrationen, die sie jedoch nicht allein mit dem Reaktionskanal zum linearen Molekül erklären konnten. Der Kanal zum Benzol muß demnach ebenfalls ablaufen.

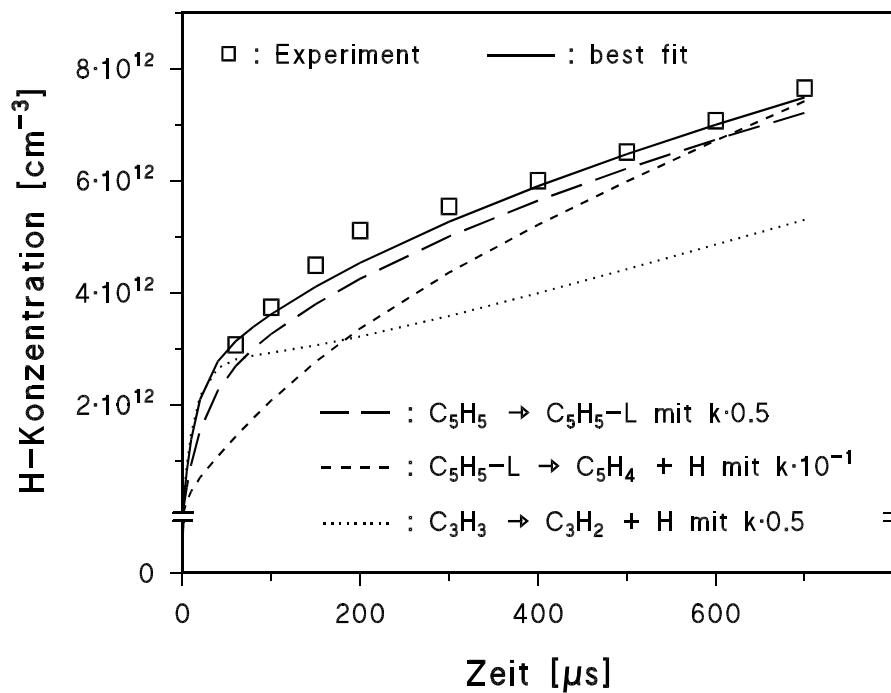
#	Reaktion	A	n	$E_a/R$	Referenz
R -1	$C_5H_5 + H \rightarrow C_5H_6$	$2.60 \cdot 10^{14}$	0	0	d.A.
R 3	$C_5H_5 \rightarrow C_5H_5-L$	$4.00 \cdot 10^{11}$	1.0	38800	d.A./ [17]
R 4	$C_5H_5-L \rightarrow C_2H_2 + C_3H_3$	$1.40 \cdot 10^{15}$	0	17000	d.A./ [17]
R 5	$2C_5H_5 \rightarrow C_{10}H_8 + 2H$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	2010	[9]
R 12	$C_5H_5-L \rightarrow C_5H_4-L + H$	$4.0 \cdot 10^{14}$	0	20500	est.
R 13	$C_3H_3 \rightarrow C_3H_2 + H$	s. Text			
R 14	$C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_2 + H_2$	$1.50 \cdot 10^{14}$	0	1500	est./ [5]
R 6	$C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_4$	$2.50 \cdot 10^{13}$	0	0	est.
R 15	$C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_7 + H$	$6.68 \cdot 10^7$	0	23940	[27]
R 16	$C_5H_4-L \rightarrow C_5H_3 + H$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	37000	est.
R 17	$2C_3H_3 \rightarrow C_6H_6$	$3.00 \cdot 10^{11}$	0	0	[41]
R 18	$2C_3H_3 \rightarrow C_6H_6-L$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[41]
R 19	$2C_3H_3 \rightarrow C_6H_5 + H$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[5]
R 20	$C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[5]
R 21	$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$	$9.00 \cdot 10^{15}$	0	54060	[42]

**Tabelle 11:** Reaktionsmechanismus zur Modellierung des  $C_5H_5$ -Zerfalls; -L: linear, d.A.: diese Arbeit; Aufspaltung der  $C_5H_5-L$  in zwei mögliche Isomere s. Tabelle 22

In den Abbildungen 22 und 23 sind die Modellierungen der beiden gemessenen H-Absorptionsprofile aus der Abbildung 21, umgerechnet in Teilchendichten, gezeigt. Es sind auch die Sensitivitäten der Reaktionen des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- und des C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>-Radikals eingezeichnet.

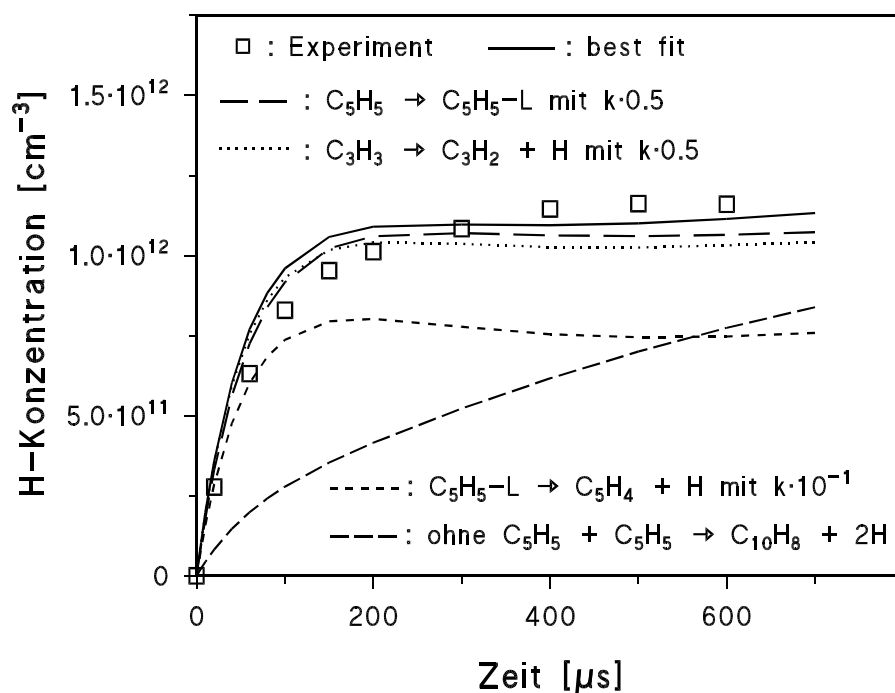
### C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Reaktionen

Der Zerfall des linearen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> spielt bei der Cyclopentadienyl-Pyrolyse für die H-Produktion eine große Rolle, wie die Simulationsrechnungen in Abbildung 22 und 23 verdeutlichen.



**Abbildung 22:** Modellierung der H-Konzentration und Sensitivität der wichtigsten Reaktionen; exp. Bedingungen: T = 1657 K, p = 2.00 bar, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sub>0</sub> = 4 ppm

Die Linearisierung des Cyclopentadienyl verläuft bei Temperaturen unterhalb 1500 K wesentlich langsamer als oberhalb dieser Temperatur. Für 1657 K

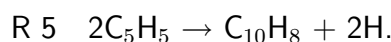


**Abbildung 23:** Modellierung der H-Konzentration und Sensitivität der wichtigsten Reaktionen; exp. Bedingungen:  $T = 1465 \text{ K}$ ,  $p = 1.75 \text{ bar}$ ,  $[C_5H_5]_0 = 4 \text{ ppm}$

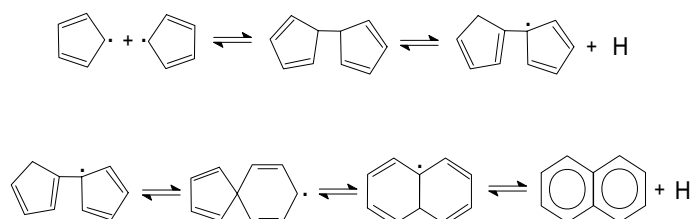
durchläuft die Konzentration des linearen  $C_5H_5$  ein Maximum schon bei  $t < 60 \mu s$ , danach zerfällt es weiter, bei höherer Temperatur hauptsächlich in Acetylen und Propargyl. Der Einfluß der Zerfallsreaktion R 12 ist daher zu Beginn des Beobachtungszeitraums stärker und nimmt mit der Reaktionszeit ab. Bei 1465 K dagegen zerfällt das  $C_5H_5-L$  nach R 12 verstärkt in  $C_5H_4$  und H-Atome, wodurch die H-Produktion aus  $C_3H_3$  behindert ist. Die Abschätzung der Arrheniusparameter für R 12 wird in Kapitel 6.1 beschrieben. Aus der Abbildung 23 wird der Einfluß dieser Reaktion bei 1465 K ersichtlich. Erniedrigt man den Geschwindigkeitskoeffizienten um eine Größenordnung, bilden sich nach etwa  $150 \mu s$ , wenn durch Isomerisierung des zyklischen  $C_5H_5$  genügend lineares  $C_5H_5$  vorliegt, viel zu wenig H-Atome. Dieses Verhalten ist über den gesamten Meßzeitraum zu

beobachten.

Als Konkurrenzreaktion zum Zerfall des zyklischen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> verläuft die Rekombination



Dieser Pfad wurde von Marinov et al. [9] und Melius et al. [6] beschrieben. Dabei verläuft diese Reaktion über zwei Stufen, in denen jeweils ein H-Atom abgespalten wird. Die Reaktionsfolge ist im abgebildeten Schema vereinfacht dargestellt [9].

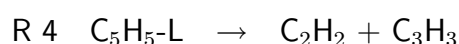
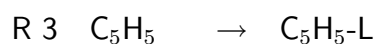


Die resonanzstabilisierten C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Radikale bilden zunächst Dihydrofulvalen. Nach mehreren H-Migrationen wird schließlich ein H-Atom eliminiert und ein resonanzstabilisiertes Hydrofulvalenyl-Radikal gebildet. Die H-Abspaltung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und hat nur eine geringe Endothermizität von etwa 4 kcal/mol. Das Radikal aus dem ersten Schritt bildet unter H-Atom-Verschiebung und Ringerweiterung erst einen Sechs-Ring und durch weitere Migrationen den zweiten Sechs-Ring. Das Radikal kann wieder ein H-Atom eliminieren, was direkt zum Naphthalin führt. Die Mobilität des Wasserstoffatoms im Addukt spielt eine wesentliche Rolle in diesem Prozess.

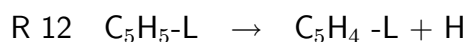
Für Temperaturen > 1500 K dominiert jedoch der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Zerfall das Reaktionsgeschehen, sodaß nur für tiefe Temperaturen diese Reaktion sehr wichtig wird, da noch genügend Cyclopentadienyl vorhanden ist: Nach 100 μs hat sich erst die Hälfte der eingesetzten Konzentration umgesetzt, während nach der gleichen Reaktionszeit bei der hohen Temperatur nur noch weniger als 1% der

Anfangskonzentration vorliegt. Bei Modellierung der H-Konzentration des Experiments bei  $T = 1465$  K in Abbildung 23 ohne die Reaktion R 5 können die Meßdaten nicht wiedergegeben werden. Die Rekombination von Cyclopentadienyl zu Naphthalin spielt also unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen eine entscheidende Rolle für Temperaturen unterhalb ca. 1500 K, und wird somit über weitere Reaktionen des Naphthalins zur Rußbildung beitragen.

Die Abbildungen 22 und 23 zeigen auch den Einfluß auf die H-Atomkonzentration bei Veränderung von R 3, der Isomerisierung des Cyclopentadienyl zum linearen Radikal. Bei Veränderung des Geschwindigkeitskoeffizienten ist kaum ein direkter Einfluß zu erkennen, obwohl die Reaktion eine wesentliche Rolle in der H-Produktion während der Cyclopentadienyl-Pyrolyse spielt. Eine Verringerung dieser Reaktionsgeschwindigkeit ergibt eine etwas niedrigere H-Konzentration. Das ist damit zu erklären, daß die Erniedrigung von R 3 nach der Reaktionsfolge



die H-Bildung über die Pfade R 12 und R 13

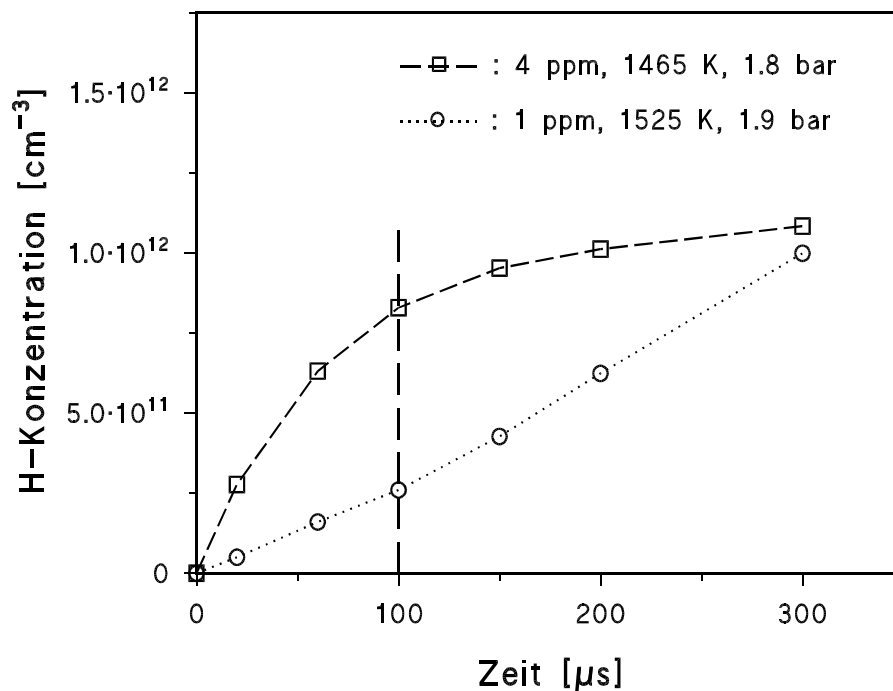


zwar reduziert, gleichzeitig wird aber durch den verlangsamten Zerfall des zyklischen  $\text{C}_5\text{H}_5$  die Bildung von Wasserstoffatomen über die Rekombinationsreaktion R 5 unterstützt, die somit als alternative H-Quelle wirkt.

Es wurde auch der Einfluß der Anfangskonzentration des Cyclopentadienyl auf die Produktion von atomarem Wasserstoff untersucht. Dabei ist wichtig festzustellen, welcher der beiden H-Bildungskanäle R 5 und R 12 zu Beginn der



Reaktion einen stärkeren Beitrag leistet. Da die H-Konzentrationen bezüglich der Reaktion R 5 proportional zum Quadrat der eingesetzten Konzentration an C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> sind, müßte man deutlich erkennen können, welche der beiden Reaktionen größere Auswirkungen hat. Es wurden zwei Experimente mit unterschiedlicher Ausgangskonzentration und ähnlicher Temperatur durchgeführt und die H-Atomkonzentrationen verglichen. Die Abbildung 24 zeigt diese Gegenüberstellung der experimentell bestimmten H-Konzentrationen für zwei Experimente mit  $[C_5H_5]_0 = 4 \text{ ppm}$  bei 1465 K und für  $[C_5H_5]_0 = 1 \text{ ppm}$  bei 1525 K.



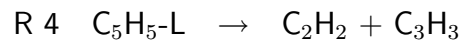
**Abbildung 24:** Gegenüberstellung der experimentellen H-Konzentrationen für zwei Anfangskonzentrationen bei ähnlicher Temperatur. Obere Kurve:  $T = 1465 \text{ K}$ ,  $p = 1.8 \text{ bar}$ ,  $[C_5H_5]_0 = 4 \text{ ppm}$ , untere Kurve:  $T = 1525 \text{ K}$ ,  $p = 1.9 \text{ bar}$ ,  $[C_5H_5]_0 = 1 \text{ ppm}$ , langgestrichelte Linie: Vergleich der H-Konzentrationen bei  $t = 100 \mu\text{s}$

Die gestrichelte Linie zeigt den Vergleich nach einer Reaktionszeit von  $100 \mu\text{s}$ . Zu

diesem Reaktionszeitpunkt liegt die obere H-Konzentration um ca. einen Faktor drei höher. Danach knickt die Kurve ab, da die H-Atome durch Reaktionen wie  $C_5H_5 + H$  verbraucht werden. Vergleicht man die Konzentrationen bei  $60 \mu s$ , so liegt ein Faktor von etwa vier zwischen den Konzentrationen. Da die beiden Temperaturen um 60 K auseinanderliegen, muß man für den direkten Vergleich eine Temperaturkorrektur berücksichtigen. Da für die Reaktion R 5 nur eine sehr kleine Temperaturabhängigkeit besteht ( $E_a/R \approx 2010 \text{ K}$ ) wurde nur die Temperaturabhängigkeit der Reaktion R 12 ( $E_a/R \approx 20500 \text{ K}$ ) berücksichtigt. Vergleicht man nun die beiden Konzentrationen bei  $100 \mu s$  und bezieht die Temperaturdifferenz der beiden Experimente mit ein, so liegen die H-Konzentrationen tatsächlich um einen Faktor sechs auseinander. Bei  $60 \mu s$  unterscheiden sich die Konzentrationen sogar um einen Faktor von ca. sieben. Das bedeutet, daß nicht nur eine lineare Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des Cyclopentadienyl besteht, die in einem Faktor von vier resultieren würde, sondern daß auch ein quadratischer Anteil mitwirkt. Dieses Ergebnis ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die Rekombinationsreaktion R 5 zu Naphthalin schon sehr früh einsetzt und einen wichtigen Einfluß ausübt.

### C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>-Subsystem

Aus Abbildung 23 wird deutlich, daß der C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>-Zerfall für  $T < 1500 \text{ K}$  erst ab  $300 \mu s$  eine leichte Abweichung zur experimentellen H-Konzentration zeigt, wenn der k-Wert um einen Faktor zwei verändert wird. Mit der gleichen Variation für diese Reaktion bei  $T > 1500 \text{ K}$  ist dagegen der Einfluß schon ab  $t = 100 \mu s$  gravierend. Das liegt an dem Verhalten des Cyclopentadienyl-Radikals, das sich für Temperaturen oberhalb 1500 K stark von dem unterhalb dieser Temperatur unterscheidet. Die C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>-Bildung aus C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> über die Reaktionsfolge:



beginnt bei  $T > 1500$  K zu sehr frühen Reaktionszeiten und ist sehr schnell. Bei 1465 K wird für  $t = 300 \mu\text{s}$  das C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> nur zu etwa 40% aus dem Edukt gebildet. Bei 1657 K hat sich schon nach 100  $\mu\text{s}$  das eingesetzte Cyclopentadienyl zu 75% in C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> umgesetzt. Dadurch ist schon zu Anfang des Reaktionsprozesses mehr Propargyl vorhanden, das dann weiterreagieren kann. Es ist ersichtlich, daß die Profile mit dem unimolekularen Zerfall von C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> als einzige H-Atomquelle besonders für tiefe Temperaturen nicht modelliert werden können.

Auf diesen Zerfallspfad für das Cyclopentadienyl-Radikal, dessen Geschwindigkeitskoeffizienten durch quantenchemische PUMP2-Berechnungen abgeschätzt wurden (nach Slutsky [33]), wird in Kapitel 6.1 noch ausführlich eingegangen.

Aus der Modellierung der in der Dissertation von Horn [17] gemessenen Acetylenprofile konnten die Geschwindigkeitskoeffizienten für den C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Zerfall ermittelt werden (Reaktionen R 3 + R 4). Die Unsicherheit in der Acetylenkonzentration betrug bei den Messungen  $\pm 50\%$ , sodaß für den Geschwindigkeitskoeffizienten ein Fehler in dieser Höhe angenommen werden kann. Innerhalb dieses Fehlers geben die Werte für R 3 und R 4 in der Tabelle 11 die Obergrenze der Geschwindigkeitskoeffizienten an. R 3 und R 4 stellen die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Gesamtkanäle der Isomerisierung und des Zerfalls des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> dar. Die Arrheniusparameter für die Kanäle der zwei verschiedenen, linearen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Isomeren sind in der Tabelle 22 getrennt aufgeführt. Die k-Werte von R 3 und R 4 sind um etwa einen Faktor drei kleiner als die aus den PUMP2-Rechnungen bestimmten. In dem begrenzten Temperaturbereich entspricht dieser Faktor drei einer Unsicherheit in der Höhe des 'bottleneck' (Transition State für die Ringöffnung) von etwa 3 kcal/mol. Diese Diskrepanz liegt jedoch innerhalb des Fehlers

dieser PUMP2- Berechnungsmethode.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten aus der Literatur sowohl von Colket et al. [8] als auch von Kern et al. [30], liegen um mehr als eine Größenordnung über dem in dieser Arbeit verwendeten Wert von  $k_3$ . Dies ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im  $C_5H_5$ -Zerfall zu Acetylen und Propargyl und muß mit dem Wert für die H-Migration von Kern et al. in diesem Fall verglichen werden. Die große Differenz in den Geschwindigkeitskoeffizienten stammt wahrscheinlich aus den Unsicherheiten in der Bestimmung der Acetylenkonzentration aus den Time-of-Flight-Messungen [30], die eine Streuung von  $\pm 30\%$  aufweisen. Der Wert von Colket ist nicht aus direkten Messungen ermittelt worden, sondern wurde indirekt aus der Simulation eines Mechanismus zur Toluol-Pyrolyse bestimmt.

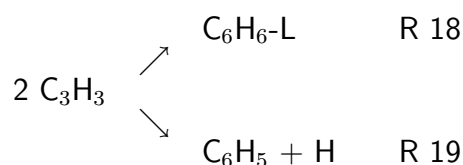
Nach neuen Messungen von Scherer [43], bei denen der Zerfall von  $C_3H_3$  im Stoßrohr untersucht wurde, scheint der  $C_3H_3$ -Submechanismus von dem aus der Literatur bekannten abzuweichen. Danach führt die Rekombination von Propargyl hauptsächlich zum linearen  $C_6H_6$ . Unterhalb 1500 K werden bei der  $C_3H_3$ -Pyrolyse kaum H-Atome produziert, sodaß man auf den in der Tabelle 12 angegebenen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion zu Phenyl und H kommt. Dieser liegt um etwa zwei Größenordnungen niedriger, als der von Miller und Melius [5] verwendete. Marinov et al. [9] bestimmten durch Modellierung ihrer Benzolkonzentrationen für diesen Wert  $k = 3.00 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , der knapp eine Größenordnung kleiner ist als der Wert von Miller und Melius.

Mit diesen Geschwindigkeitskoeffizienten kommt man für Temperaturen  $< 1500$  K auf ein Verzweigungsverhältnis der beiden Kanäle der Propargyl-Rekombination R 18 und R 19

$$\text{von } k_{18}/(k_{18}+k_{19}) = 0.98.$$

#	Reaktion	A	n	E <sub>a</sub> /R
R 18	2C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -L	1.20 · 10 <sup>13</sup>	0	0
R 19	2C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + H	3.00 · 10 <sup>11</sup>	0	0

**Tabelle 12:** C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>-Submechanismus mit Ergebnissen aus neuen Messungen; -L: linear



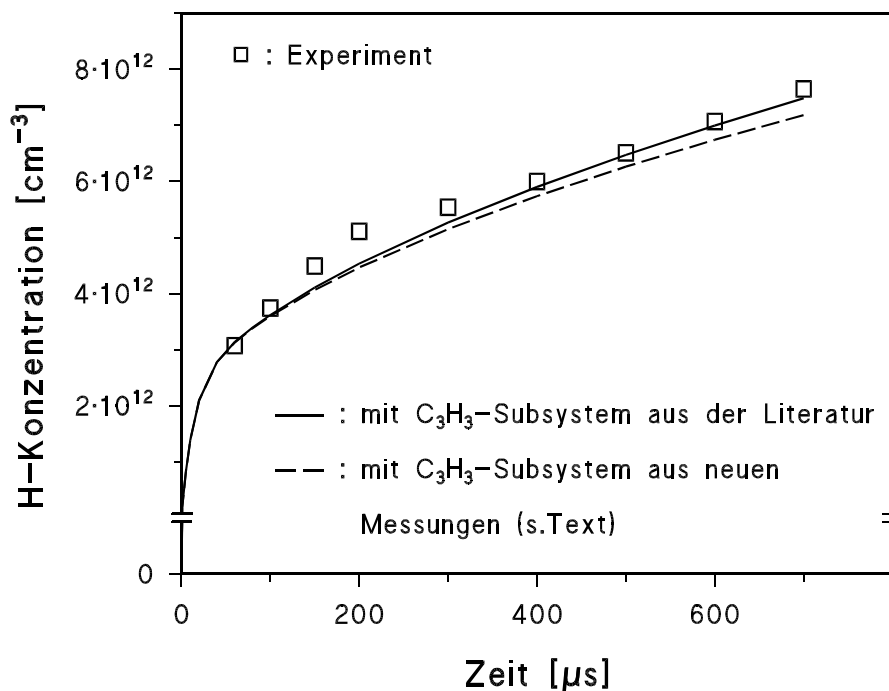
Im Vergleich dazu liegt das Verzweungsverhältnis in der Literatur bei

$$k_{18}/(k_{18}+k_{19}) = 0.86.$$

Daraus folgt, daß der Kanal, der zur Bildung des ersten aromatischen Rings beiträgt, wohl einen etwas geringeren Einfluß hat, als bisher angenommen.

In der Abbildung 25 ist zum Vergleich die Simulation mit den zwei unterschiedlichen Submechanismen dargestellt. Es wird deutlich, daß die Veränderung des berechneten Profils durch die Verwendung der verschiedenen k-Werte für die C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>-Rekombinationsreaktionen R 18 und R 19 nicht sehr groß ist. Sie liegt innerhalb der Bandbreite des Fehlers in den Messungen. Der Grund dafür liegt im schnellen Abbau des C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> durch unimolekularen Zerfall oberhalb 1500 K. Unterhalb dieser Temperatur dominiert die Rekombination der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Radikale miteinander den Reaktionsprozess.

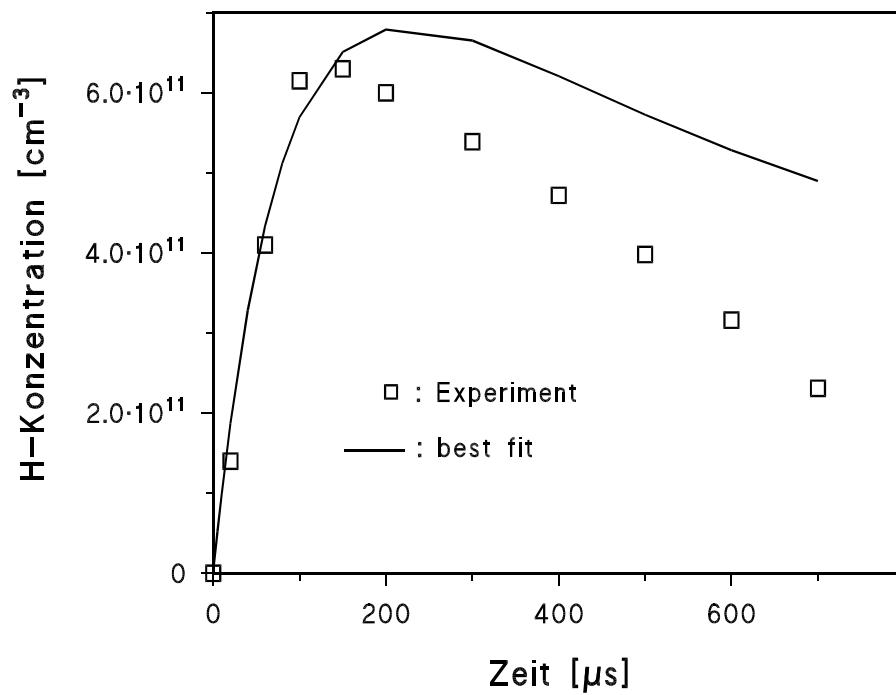
Der Einfluß des neuen C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>-Submechanismus aus Tabelle 12 wurde auch bei der Simulation der Oxidation von Cyclopentadien untersucht. Wie in Kapitel 5.3 erläutert wird, spielen die Reaktionen des Propargyl-Radikals auch hier eine große Rolle. Die Simulation zeigte, daß jedoch hauptsächlich die Reaktionen von



**Abbildung 25:** Modellierung der H-Konzentration mit  $\text{C}_3\text{H}_3$ -Rekombination nach der Literatur und nach neuen Messungen;  
 exp. Bedingungen:  $T = 1657 \text{ K}$ ,  $p = 2.00 \text{ bar}$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_5]_0 = 4 \text{ ppm}$

Sauerstoff mit  $\text{C}_3\text{H}_3$  und  $\text{C}_3\text{H}_2$  wichtig sind. Die Reaktionen, die in der Tabelle 12 aufgelistet sind, zeigen im Vergleich mit den Werten aus Tabelle 11 eine Veränderung in den berechneten Profilen von H-, O-Atomen und CO-Molekülen von  $\leq 5\%$ .

Insgesamt zeigt sich für die Messungen zur  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Pyrolyse, daß nicht alle Profile gut modelliert werden können. Für noch tiefere Temperaturen als  $1400 \text{ K}$  ist nach  $150\text{-}200 \mu\text{s}$  die berechnete H-Produktion wesentlich größer als die gemessene (s. Abb. 26). Eine mögliche Fehlerquelle besteht durch die Unsicherheit in dem abgeschätzten Zerfallskanal R 12, der direkt H-Atome liefert. Diese Reaktion könnte durch direkte Messung der Rückreaktion, also der Rekombination von H-Atomen mit der  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Spezies abgesichert werden.



**Abbildung 26:** Modellierung der H-Konzentration für  $T < 1400$  K;  
exp. Bedingungen:  $T = 1377$  K,  $p = 2.00$  bar,  $[C_5H_5]_0 = 2.5$  ppm

### 4.3 Rekombination: $C_5H_5 + H$

#### 4.3.1 Einleitung

Zur Rekombination des zyklischen  $C_5H_5$ -Radikals mit H-Atomen finden sich bisher keine experimentellen Arbeiten in der Literatur. Es gibt jedoch einige Veröffentlichungen, in denen theoretische Berechnungen zum Reaktionsmechanismus des Cyclopentadienylradikals durchgeführt wurden, wie in den Arbeiten von Dean [20] und Zhong und Bozzelli [24]. Emdee et al. [2] schätzten für den Benzol- und Toluol-Oxidations-Mechanismus einen temperaturunabhängigen Wert für die Reaktion  $C_5H_5 + H$  ab. Die in diesen Arbeiten vorgeschlagenen Werte sind in der Tabelle 13 zusammengestellt. Der Wert von Dean gilt für 1038 K, der von Zhong und Bozzelli für ca. 1100 K, der Temperatur der Experimente von Lovell et al. [22], mit der die Rechnungen verglichen wurden. In der Arbeit von Zhong und Bozzelli liegen die berechneten  $C_5H_6$ -Konzentrationen etwa um einen Faktor zwei höher als die gemessenen, während Benzol- und CO-Konzentrationen gut simuliert werden.

A	n	$E_a/R$ [K]	Referenz
$5.96 \cdot 10^{13}$	0	0	Dean [20]
$1.0 \cdot 10^{14}$	0	0	Emdee et al. [2]
$3.2 \cdot 10^{14}$	0	0	Zhong et al. [24]

**Tabelle 13:** Gegenüberstellung der Arrhenius-Parameter für die Rekombination:  $C_5H_5 + H \rightarrow C_5H_6$  aus der Literatur; Einheit  $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$



### 4.3.2 H-Absorptionsprofile

Bei der Messung der H-Absorptionsprofile mußte keine Untergrundabsorption des  $C_5H_5$  berücksichtigt werden, da die Anfangskonzentrationen sehr gering waren. In der Tabelle 14 sind die experimentellen Bedingungen zusammengefaßt.

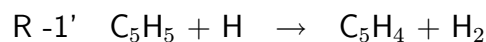
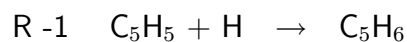
$[C_5H_5]_0$ [ppm]	$[H]_0$ [ppm]	Temperatur [K]	Druck [bar]
0.5-1.2	0.2-2.5	1100-1400	~ 2

**Tabelle 14:** Experimentelle Bedingungen für die Reaktion  $C_5H_5 + H \rightarrow$  Produkte

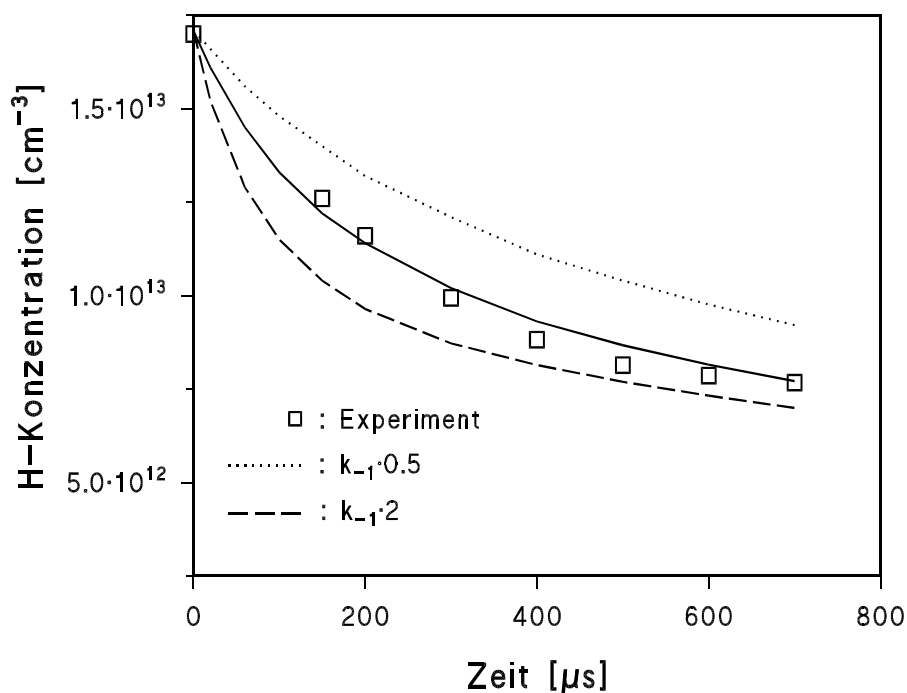
### 4.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 27 zeigt ein H-Konzentrationsprofil für die Reaktion von  $C_5H_5$  mit Wasserstoffatomen und die Simulation dieses Profils mit dem Wert  $k_{-1}$ .

Für die Modellierung wurden zunächst zwei mögliche Reaktionskanäle für die Rekombination in Betracht gezogen:



Bei Wang et al. [45] wird der Kanal R -1' diskutiert. Dieser besitzt eine Aktivierungsenergie von 16 kcal/mol. Dieser Wert wurde in der Modellierung verwendet. Bei der Simulation wurde der A-Faktor zwischen  $10^{14}$  bis  $10^{16} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  variiert. Der höhere A-Faktor entspricht schon der Obergrenze für eine schnelle Rekombinationsreaktion. Sogar mit diesem hohen Vorfaktor war kein Einfluß auf die H-Profile erkennbar. Außerdem hätte in den Experimenten



**Abbildung 27:** Modellierung der H-Konzentration und Sensitivität auf den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_6$ ;  
 exp. Bedingungen:  $T = 1198 \text{ K}$ ,  $p = 2.0 \text{ bar}$ ,  
 $[\text{C}_5\text{H}_5]_0 = 0.7 \text{ ppm}$ ,  $[\text{H}]_0 = 1.5 \text{ ppm}$

eine Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten gefunden werden müssen, was jedoch nicht der Fall war. Das unterstützt das Resultat, daß die Reaktion R -1' mit nur kleinem k-Wert abläuft ( $k_{-1'}/k_{-1} < 0.01$ ) und damit bei der Simulation vernachlässigt werden kann.

Bei Variation des Geschwindigkeitskoeffizienten R -1 um  $\pm 50\%$  zeigt sich ein deutlicher Einfluß der Reaktion auf die H-Bildung, wie in der Abbildung 27 zu sehen ist. Daraus ist es möglich einen Geschwindigkeitskoeffizienten abzuleiten. Der Fehler im Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt sich hauptsächlich aus der Bestimmung der Anfangskonzentration der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Radikale. Diese wurde aus der Höhe des Iodsignals bestimmt, da nach den Ausführungen in Kapitel 4.1.3 das I-Atom vollständig und innerhalb von  $30 \mu\text{s}$  abgespalten wird und so-

mit  $[I]_0 = [C_5H_5]_0$ . Neuere Ergebnisse [43] zum Zerfall des Ethyliodid, das hier als thermische H-Quelle verwendet wurde, zeigen, daß H- und I-Atome nicht im Verhältnis 1:1 gebildet werden, sondern nur zu etwa 0.8:1 und eventuell ein Zerfallskanal zur Bildung von HI führt. Dieses Ergebnis ist auch mit einer Studie von Kumaran et al. [44] zum thermischen Zerfall von Ethyliodid konsistent. Sie fanden ein Verzweigungsverhältnis von C-I-Bindungsbruch (a) zu HI-Bildung (b) während des Zerfalls von  $a/b = 0.87/0.13$ . Das in der vorliegenden Arbeit gemessene Iod-Absorptions-Signal, das zur Bestimmung der Anfangskonzentration des Cyclopentadienyl herangezogen wurde, führt damit zu einem Fehler von ca. 20% in der Konzentration des eingesetzten  $C_5H_5$ .

Damit erhält man als Untergrenze für den Geschwindigkeitskoeffizienten den folgenden Ausdruck:

$$k_{-1,u} = 2.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

Berücksichtigt man, daß H- und I-Atome beim Ethyliodidzerfall im Verhältnis 0.8:1 gebildet werden und die Konzentration des  $C_5H_5$  um 20% niedriger sein könnte, so ergibt sich für die Obergrenze des k-Wertes:

$$k_{-1,o} = 3.1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

Die Profile konnten mit dem reduzierten Reaktionsmechanismus (s. Tabelle 15) modelliert werden. Die Selbstkombination R 5 wird erst bei Mischungsverhältnissen  $[C_5H_5]_0/[H]_0 \geq 3/1$  wichtig, da dann genügend Cyclopentadienyl vorliegt.

In der Abbildung 28 ist das Arrhenius-Diagramm für die Rekombination von Cyclopentadienyl mit Wasserstoffatomen dargestellt. Zum Vergleich sind die Werte aus der Literatur ebenfalls gezeigt.

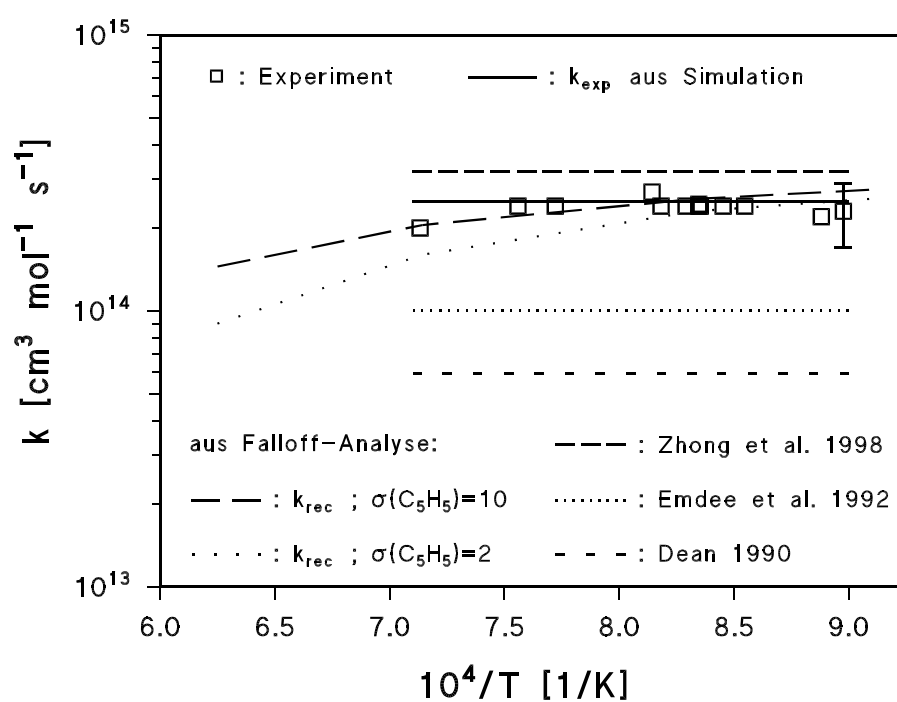
Der neueste Wert von Zhong und Bozzelli [24] liegt etwa 20% höher als der in dieser Arbeit bestimmte. Die Differenz liegt noch innerhalb des Meßfehlers. Wie

#	Reaktion	A	n	$E_a/R$	Referenz
R -1	$C_5H_5 + H \rightarrow C_5H_6$	$2.60 \cdot 10^{14}$	0	0	d.A.
R 2a	$C_5H_6 + H \rightarrow C_5H_5 + H_2$	$2.80 \cdot 10^{13}$	0	1137	d.A.
R 1	$C_5H_6 \rightarrow C_5H_5 + H$	$4.00 \cdot 10^{14}$	0	38760	d.A.
R 5	$2C_5H_5 \rightarrow C_{10}H_8 + 2H$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	2010	[9]

**Tabelle 15:** Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Rekombination  $C_5H_5 + H$

bereits beschrieben, ist dieser in der Unsicherheit der Konzentrationsbestimmung des Cyclopentadienyl begründet.

In dem Arrhenius-Diagramm sind auch die Geschwindigkeitswerte aus der Fall-off-Analyse eingezeichnet (s. Kap. 6.2). Die weitgepunktete Linie gibt die Anpassung wieder, wenn man für das Cyclopentadienyl mit der Symmetriezahl  $\sigma = 2$  rechnet. Mit dieser Rechnung kann man die experimentellen Daten nicht gut annähern, was bedingt ist durch ein stärkeres Fall-off-Verhalten. Außerdem zeigt sich eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, die in den Experimenten jedoch nicht zu finden ist. Nimmt man für das  $C_5H_5$ -Radikal die fünfzählige Symmetrie an ( $\sigma = 10$ ), lassen sich die Experimente innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs wesentlich besser beschreiben. Auch dieses Ergebnis zeigt, wie schon die Anpassung des  $C_5H_6$ -Zerfalls (s. Kap. 3.1.4), daß das Cyclopentadienyl oberhalb 1000 K überwiegend in der  $D_{5h}$ -Symmetrie vorliegt.



**Abbildung 28:** Arrhenius-Diagramm für die Reaktion  
 $\text{R}^{-1} \quad \text{C}_5\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_6$ : Gegenüberstellung von Literaturwerten für  $k_{-1,\infty}$ , Symbole: experimentelle Daten, durchgezogene Linie:  $k$ -Wert dieser Arbeit aus der Simulation.

## 5 Oxidation von Cyclopentadien

### 5.1 Einleitung

Wie in Kapitel 1 bereits aufgezeigt, spielen die Reaktionen der  $C_5$ -Spezies eine wichtige Rolle in der Verbrennung und dem thermischen Abbau von Aromaten. Experimentelle Untersuchungen zur Oxidation von  $C_5H_6$  wurden bisher nur von Butler [26] und Burcat et al. [29] durchgeführt. Die jeweils vorgeschlagenen Mechanismen postulieren die Ringöffnung des Cyclopentadienyl als den entscheidenden Schritt, der den Übergang von der zyklischen zur aliphatischen Chemie darstellt. In der theoretischen Untersuchung von Emdee et al. [2] sind im Mechanismus zur Benzol- und Toluol-Oxidation als Submechanismus Reaktionen für die Cyclopentadien-Oxidation enthalten, wobei die wichtigsten Reaktionen H-Abstraktionen durch Radikale sind, da Cyclopentadien ein schwach gebundenes H-Atom besitzt.

Wang und Brezinsky [45] führten ab-initio Molekülorbital-Berechnungen durch. Dabei berechneten sie Bildungsenthalpien mehrerer Zwischenprodukte bei der Cyclopentadien-Oxidation und Geschwindigkeitskoeffizienten für den Zerfall des Cyclopentadienon ( $C_5H_4O$ ), das Butler [26] in seinen Experimenten nachweisen konnte.

In dieser Arbeit wurde die Oxidation von Cyclopentadien experimentell untersucht. Es wurden simultan Atom-Absorptionsprofile von H- und O-Atomen auf den Wellenlängen 121.6 nm und 130.2 nm aufgenommen. In einer weiteren experimentellen Serie wurden simultan Absorptionsprofile von H-Atomen und von CO-Molekülen aufgenommen, letztere bei einer Wellenlänge von 151 nm.

## 5.2 Absorptionsprofile

Die Untersuchungen der Reaktion von Cyclopentadien mit molekularem Sauerstoff wurden bei den in der Tabelle 16 aufgeführten Bedingungen durchgeführt.

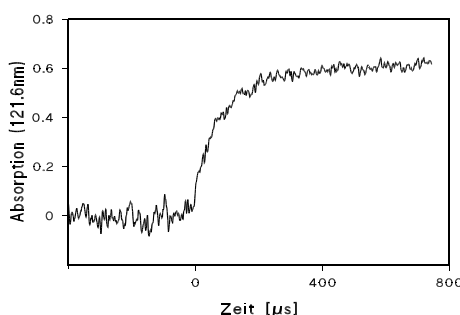
$[\text{C}_5\text{H}_6]_0$ [ppm]	$[\text{O}_2]_0$ [ppm]	Temperatur [K]	Druck [bar]
8-16	160-210	1350-1660	~ 2

**Tabelle 16:** Experimentelle Bedingungen für die Oxidation von  $\text{C}_5\text{H}_6$

Die Mischungsverhältnisse von  $\text{C}_5\text{H}_6$  zu  $\text{O}_2$  wurden variiert. Die Anfangskonzentrationen an  $\text{O}_2$  wurden relativ hoch gewählt, da die untere Nachweisgrenze im Falle der O-Atome bei  $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  und die der CO-Moleküle bei  $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  liegt. Die obere Temperaturgrenze wurde durch die obere Nachweisgrenze der simultan zu O und CO aufgenommenen H-Atome bestimmt, die bei  $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  liegt.

Die Abbildung 29 zeigt ein H-Absorptionsprofil bei 1475 K, das während der Oxidation von Cyclopentadien aufgenommen wurde. Die Wasserstoffatome werden dabei direkt aus dem  $\text{C}_5\text{H}_6$ -Zerfall gebildet. Die Abbildungen 30 und 31 zeigen je ein O- und ein CO-Absorptionsprofil bei ähnlichen experimentellen Temperaturen.

Da die während der Reaktion entstehenden CO-Moleküle in höheren Schwingungszuständen vorliegen können, könnte ein Fehler in den CO-Konzentrationen bei der Bestimmung aus der CO-Eichkurve vorliegen. Bei 1000 K liegen nur ca. 5% der Moleküle im ersten angeregten Schwingungszustand vor [19]. Bei Temperaturen um 1500 K beträgt der Anteil schwingungsangeregter Moleküle schon etwa 13%. Genauso muß die Relaxation von molekularem Sauerstoff betrachtet werden. Zur  $\text{O}_2$ -Relaxation führte Naumann [46] Untersuchungen durch



**Abbildung 29:** H-ARAS-Profil bei der  $C_5H_6$ -Oxidation,  
 $T = 1475 \text{ K}$ ,  $p = 1.9 \text{ bar}$ ,  $[C_5H_6]_0 = 8 \text{ ppm}$ ,  
 $[O_2]_0 = 160 \text{ ppm}$

und fand, daß bei Zugabe von 2.5% Helium zur Testgasmischung die thermische Verteilung der Moleküle schnell erreicht ist und nicht-thermische Zustände vernachlässigt werden können. Der gefundene Effekt auf das System  $CH_3 + O_2$  [46] ist klein, sodaß der  $k$ -Wert nicht von  $T_{\text{vib}}(t)$  abhängt. Unter der Annahme, daß der Effekt bei der Reaktion von Cyclopentadien mit molekularem Sauerstoff ähnlich ist, wurde der Einfluß der  $O_2$ -Relaxation auf die Geschwindigkeitskoeffizienten nicht berücksichtigt.

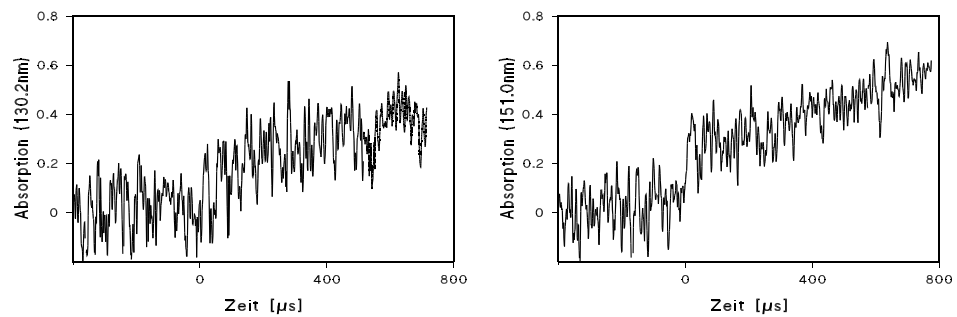
Um die ARAS-Profile der H- und O-Atome, sowie die MRAS-Profile der CO-Moleküle quantitativ auswerten zu können, müssen die Beiträge der absorbierenden Substanzen im untersuchten Reaktionssystem bekannt sein. Da die Ausgangskonzentrationen von Sauerstoff sehr hoch waren, wurden die Absorptionsquerschnitte von  $O_2$  auf den oben genannten Wellenlängen bestimmt.

Die Absorptionsquerschnitte von  $O_2$  auf 121.6nm, 130.2nm und auf 151nm [48] sind bereits bekannt. Naumann [46] bestimmte im Temperaturbereich  $900 \text{ K} < T < 2600 \text{ K}$  den Absorptionsquerschnitt für  $O_2$  auf  $L_\alpha$ . Für  $1000 \text{ K} < T < 2000 \text{ K}$  ergibt sich daraus der Ausdruck:

$$\log \sigma_{121.6nm}^{O_2}(T) = (7.48 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \cdot T - (19.39 \pm 0.05)$$

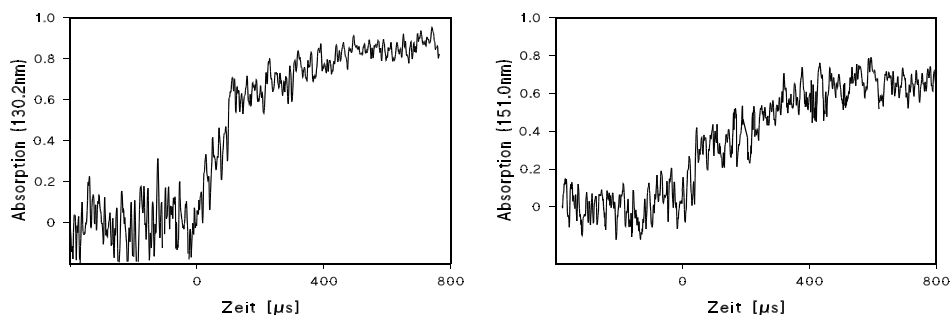
Für den Temperaturbereich der Untersuchungen zur Cyclopentadien-Oxidation zwischen 1350 K und 1660 K ergeben sich die in der Tabelle 17





**Abbildung 30:** Absorptionsprofile bei der  $C_5H_6$ -Oxidation;  
links: O-ARAS-Profil,  
 $T = 1475 \text{ K}$ ,  $p = 1.9 \text{ bar}$ ,  
 $[C_5H_6]_0 = 8 \text{ ppm}$ ,  $[O_2]_0 = 160 \text{ ppm}$ ;  
rechts: CO-MRAS-Profil,  
 $T = 1532 \text{ K}$ ,  $p = 1.8 \text{ bar}$ ,  
 $[C_5H_6]_0 = 16 \text{ ppm}$ ,  $[O_2]_0 = 207 \text{ ppm}$

angegebenen Werte. In der Tabelle sind auch die  $O_2$ -Absorptionsquerschnitte auf den anderen relevanten Wellenlängen aufgeführt. Die Untergrundabsorption von Cyclopentadien wurde ebenfalls berücksichtigt.



**Abbildung 31:** Absorptionsprofile bei der  $C_5H_6$ -Oxidation;  
 links: O-ARAS-Profil,  
 $T = 1628$  K,  $p = 1.8$  bar,  
 $[C_5H_6]_0 = 8$  ppm,  $[O_2]_0 = 160$  ppm;  
 rechts: CO-MRAS-Profil,  
 $T = 1657$  K,  $p = 1.9$  bar,  
 $[C_5H_6]_0 = 16$  ppm,  $[O_2]_0 = 207$  ppm

Substanz	Wellenlänge [nm]	Temperatur [K]	$\sigma$ [cm <sup>2</sup> ]
O <sub>2</sub>	121.6	1350-1660	$4.2-7.1 \cdot 10^{-19}$
O <sub>2</sub>	130.2	1200-2000	$3.8 \cdot 10^{-19}$
O <sub>2</sub>	151.0	300	$3.4 \cdot 10^{-18}$
O <sub>2</sub>	151.0	1230-1900	$1.2 \cdot 10^{-17}$
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	121.6	800-1100	$8.0 \cdot 10^{-17}$
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	151.0	1000-1200	$1.0 \cdot 10^{-16}$

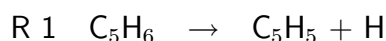
**Tabelle 17:** Absorptionsquerschnitte  $\sigma$  von O<sub>2</sub> und C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>

### 5.3 Ergebnisse und Diskussion

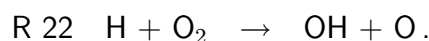
Mit dem kinetischen Berechnungsprogramm erhält man Teilchenzahldichten, die über die Eichkurven für H, O und CO in Absorptionen umgerechnet werden, sowie unter Berücksichtigung von Untergrundabsorptionen von O<sub>2</sub> und C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> in totale Absorptionen. Diese können dann mit den experimentellen Absorptionen direkt verglichen werden.

Für die Modellierung der gemessenen Profile wurde ein Reaktionsmechanismus entwickelt, der mit Hilfe von Sensitivitätsanalysen auf den Mechanismus in Tabelle 18 reduziert wurde.

Der Reaktionsprozeß der Oxidation von Cyclopentadien mit molekularem Sauerstoff wird eingeleitet mit dem C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Zerfall:

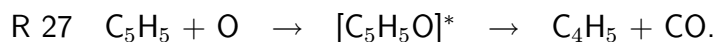


und der Reaktion von Sauerstoff mit Wasserstoffatomen:



Mit diesen beiden Reaktionen wird der Radikalpool aufgebaut. Sowohl Cyclopentadien als auch Cyclopentadienyl werden durch Radikalangriff abgebaut. Das C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> reagiert hauptsächlich mit H-Atomen weiter. Die Reaktionen mit molekularem oder atomarem Sauerstoff bzw. OH-Radikalen wurden in die Modellierung ebenfalls einbezogen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten wurden dem Mechanismus von Emdee et al. [2] entnommen. In diesem Prozeß spielen sie jedoch keine große Rolle, da Cyclopentadien durch den unimolekularen Zerfall C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> bildet, dessen Reaktionen über die des C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> dominieren.

Der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Abbau verläuft bei Temperaturen unterhalb 1500 K durch Reaktion mit atomarem und molekularem Sauerstoff. Die Addition von O-Atomen an Cyclopentadienyl verläuft über die Bildung eines aktivierten Addukts [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O]\*, das dann unter Ringöffnung in die Produkte Cyclopentadienon und H oder Butadienyl und CO zerfällt:



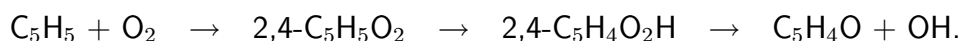
Für die zweite Reaktion schätzten Emdee et al. einen Wert von  $k = 1 \cdot 10^{14} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$  ab. Diese globale Geschwindigkeitskonstante liegt nahe der Stoßfrequenz und enthält die Annahme, daß das  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}]^*$ -Addukt sehr viel schneller zerfällt als wieder die Edukte zu bilden, deren Bildungsenthalpien um ca. 60 kcal/mol höher liegen als die der Produkte.

Zhong und Bozzelli [24], die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktionen von Cyclopentadienyl berechneten, formulierten die beiden Kanäle R 26 und R 27 als Globalschritte. Für diese geben sie temperaturunabhängige Hochdruckgeschwindigkeitskoeffizienten an:

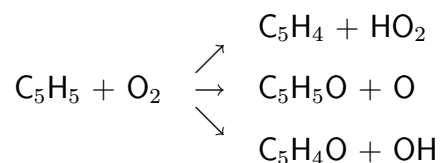
$$k_{26} = k_{27} = 6 \cdot 10^{13} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} .$$

Dieser neuere Wert wurde für die Modellierung der experimentellen H-, O- und CO- Profile mit den beiden Kanälen verwendet mit dem angenommenen Verzweigungsverhältnis  $k_{26}/k_{27}$  von eins. Besonders bei tieferen Temperaturen ergibt die Simulation mit diesem Wert eine bessere Anpassung an die O-Profile, da der Verbrauch von O-Atomen verlangsamt wird.

Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Reaktion von Cyclopentadienyl mit  $\text{O}_2$  wurde dem Mechanismus von Horn [17] entnommen. Der Kanal führt über ein Anlagerungsprodukt, das Peroxyradikal. Für die H-Migration vom Ring an die Peroxygruppe schätzte er eine Energiebarriere von etwa 42 kcal/mol ab in Analogie zu Literaturdaten (Hsu et al. [57]) für eine ähnliche Umlagerung während der Reaktion von HCO mit  $\text{O}_2$ . Das Umlagerungsprodukt zerfällt weiter in Cyclopentadienon und OH:



Zhong und Bozzelli [24] geben für die H-Migration eine Barriere von 37.4 kcal/mol an. Die Reaktion von  $C_5H_5$  mit  $O_2$  wird auch in der Arbeit von Wang und Brezinsky [45] diskutiert. Sie geben die drei Produktkanäle an:



Dabei ist der Kanal zu Cyclopentadienon und Hydroxyl energetisch begünstigt, da er um etwa 90 bzw. 110 kcal/mol exothermer ist als die anderen beiden Kanäle.

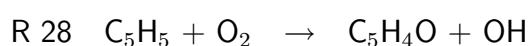
Nach neuen Abschätzungen von Just [58], beträgt die Barriere für die H-Migration 29.0 bis 30.5 kcal/mol. Für die Abschätzung dieser Barriere wurde die Energie für die Abstraktion  $E_{abstr}$  des H-Atoms vom  $C_5$ -Ring berücksichtigt, sowie die Ringspannungsenergie  $E_{RS}$  des Übergangszustands und die Reaktionsenthalpie. Das Verfahren wurde in Anlehnung an Curran et al. [59] angewendet. Danach ist für den H-Transfer im Radikal die Aktivierungsenergie

$$E_a \approx E_{RS} + E_{abstr} \quad .$$

$E_{abstr}$  erhält man aus einem Evans-Polanyi-Diagramm, wobei  $E_{abstr}$  gegen  $\Delta H_r$  aufgetragen wird. Erstellt man dieses für mehrere Reaktionen  $RH + HO_2 \rightarrow R\cdot + H_2O_2$ , so liefert es

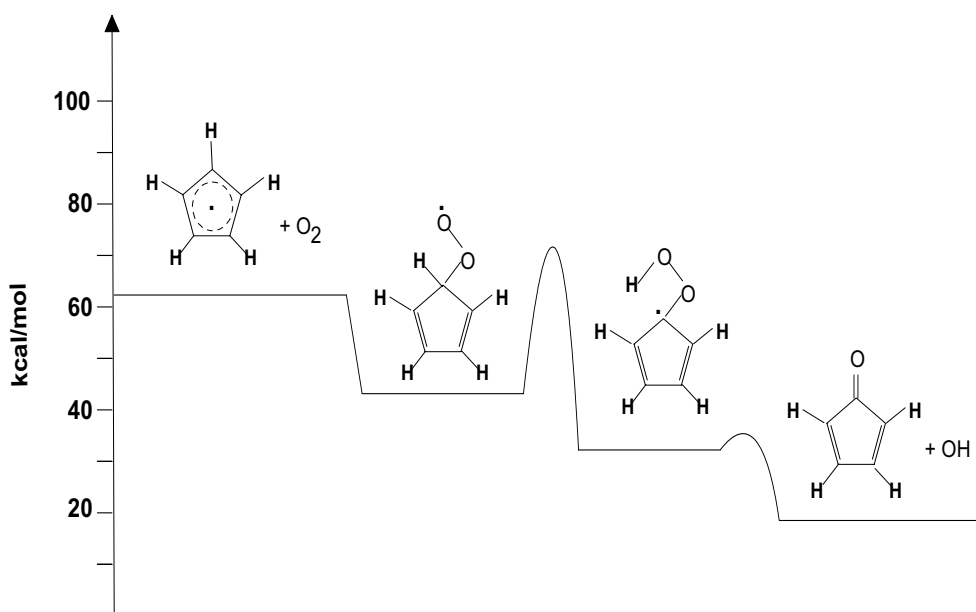
$$E_{abstr} = 15 + \Delta H_r \cdot 0.527.$$

Unter Einbeziehung der Daten von Hsu et al. [57] erhält man  $E_{RS} = 19.1$  kcal/mol. Damit errechnet man die Barriere des H-Transfers von ca. 29.0 kcal/mol. Für die Reaktion



ergibt sich damit eine Barriere von etwa 9-10.5 kcal/mol. In der Abbildung 32 ist das Energiediagramm gezeigt, das die Abschätzung der Aktivierungsenergie für die Reaktion veranschaulicht. Mit einem Vorfaktor für die Gesamtreaktion von  $5 \cdot 10^{13}$  erhält man damit:

$$k_{28} = 5.0 \cdot 10^{13} \exp(-4500/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$



**Abbildung 32:** Energiediagramm für die Abschätzung der Aktivierungsenergie der Reaktion  
 R 28  $\text{C}_5\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_4\text{O} + \text{OH}$

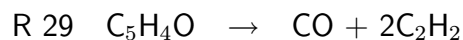
Die Reaktion von  $\text{C}_5\text{H}_5$  mit OH kann zu  $\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}$  und H führen. Emdee et al. [2] geben einen k-Wert von  $k = 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für diesen Schritt an. Wang und Brezinsky [45] postulieren einen zweiten Kanal, der zu  $\text{C}_5\text{H}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  führt. Der Kanal verläuft thermisch neutral. Unter der Annahme eines Verzweungsverhältnisses dieser beiden Kanäle von eins wurden die Pfade in die Rechnungen einbezogen. Sie konnten für die Modellierung aber vernachlässigt werden, da sie nicht so stark exotherm sind wie die Rekombination von  $\text{C}_5\text{H}_5$  mit

O und nach der Sensitivitätsanalyse keinen starken Einfluß auf die gemessenen H-, O- und CO-Profile zeigte. Reaktionen des  $C_5H_5$  mit H- oder O-Atomen,  $HO_2$  und  $O_2$  zu  $C_5H_4$  und Produkten, die ebenfalls in der Arbeit von Wang und Brezinsky diskutiert werden, sind wesentlich endothermer und leisten deshalb keinen Beitrag zur  $C_5H_4$ -Bildung.

Das bei der Reaktion von  $C_5H_5$  mit O und  $O_2$  entstehende Cyclopentadienon zerfällt weiter über die Reaktion mit H-Atomen [17] oder durch unimolekularen Zerfall zu CO und zwei Acetylenmolekülen [2] bzw. zu CO und Cyclobutadien [45]. Dieser Zerfall verläuft sehr langsam. Deshalb nahmen Emdee et al. an, daß andere Verbrauchsreaktionen des Cyclopentadienon auftreten, die sie jedoch bei der Simulation nicht berücksichtigten. Mit ihrem Mechanismus konnten sie die bei der Benzol-Oxidation gemessenen  $C_5H_6$ -Konzentrationen gut modellieren. Die berechneten CO-Konzentrationen lagen jedoch zu niedrig, da der Submechanismus für kleinere Moleküle nicht vollständig war.

Nach den Berechnungen von Wang und Brezinsky [45] zerfällt das  $C_5H_4O$  über mehrere Zwischenzustände in Cyclobutadien und CO. Dieser Pfad ist gegenüber dem Pfad zum kettigen  $C_4H_4$  favorisiert, da er energetisch um 45 kcal/mol günstiger liegt. Der Zerfall des Cyclobutadiens zu zwei Acetylenmolekülen erfolgt dann mit einer Aktivierungsenergie von 51 kcal/mol.

In dieser Arbeit wurde der Geschwindigkeitskoeffizient der Globalreaktion

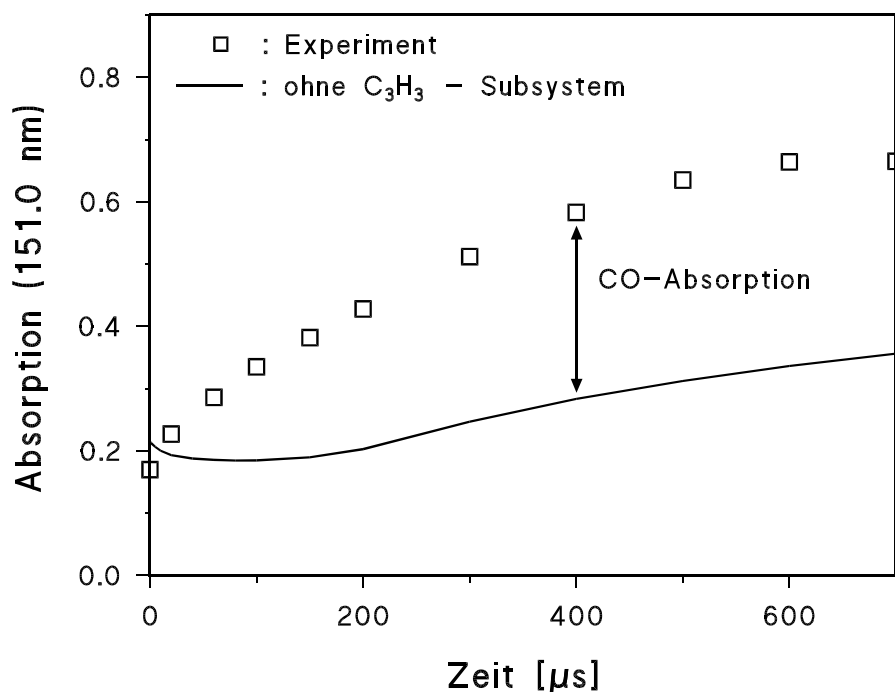


mit

$$k_{29} = 1.0 \cdot 10^{15} \exp(-39250/T) s^{-1}$$

von Emdee et al. verwendet. Die Aktivierungsenergie für diesen globalen Reaktionsschritt entspricht etwa dem von Wang und Brezinsky angegebenen Wert für den bestimmenden Übergangszustand der Reaktion zu CO und Cyclobutadien.

Mit den bisher beschriebenen Reaktionen wurde zunächst versucht, die experimentellen Daten zu simulieren. Die CO-Absorption bei hohen Temperaturen konnte damit jedoch nicht erklärt werden, wie aus der Abbildung 33 ersichtlich.

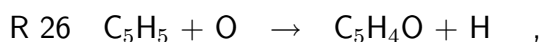


**Abbildung 33:** CO-Absorption,  $T = 1657 \text{ K}$ ,  $p = 1.9 \text{ bar}$ ,  
 $[\text{C}_5\text{H}_6]_0 = 16 \text{ ppm}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 207 \text{ ppm}$

Auch eine Erhöhung des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion von Cyclopentadienyl mit Sauerstoffatomen, die direkt CO liefert,

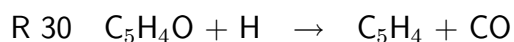


auf  $k = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , ergibt keine nennenswerte Steigerung in der CO-Konzentration. Erhöht man auch für die Reaktion

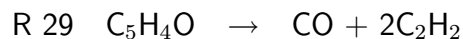


in der Cyclopentadienon gebildet wird, den Geschwindigkeitskoeffizienten auf  $k = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und setzt gleichzeitig die k-Werte für die Reaktionen





und

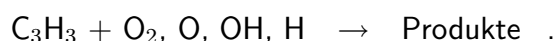


um einen Faktor 10 höher, erreichen auch dann die berechneten nicht die gemessenen Daten. Es müssen also noch weitere CO-Quellen in dem System vorhanden sein. Da Acetylen und Propargylradikale in größeren Konzentrationen über die Reaktionssequenz

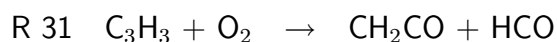


besonders bei Temperaturen oberhalb 1500 K sehr schnell gebildet werden, wurden Reaktionen dieser beiden Spezies hinzugefügt. Reaktionen von Acetylen mit molekularem Sauerstoff wurden dabei aus dem Mechanismus von Miller et al. [55] übernommen. Acetylen ist jedoch sehr stabil und hat daher auch an der oberen Grenze des experimentell untersuchten Temperaturbereichs keinen starken Einfluß auf die O-, und CO-Konzentrationen. Es wurden weiterhin zwei Kanäle für die Reaktion von  $\text{C}_2\text{H}_3$ , das aus Acetylen mit Wasserstoffatomen entsteht, mit dem im Überschuß vorhandenen  $\text{O}_2$  hinzugefügt. Dabei entstehen die Produkte Acetylen und  $\text{HO}_2$  bzw. Formaldehyd und HCO. Die Werte für die Geschwindigkeitskoeffizienten wurden dabei Baulch et al. [42] entnommen. Sie leisteten jedoch keinen nennenswerten Beitrag zur CO-Produktion.

Im Gegensatz zu den Reaktionen des weniger reaktiven Acetylen müßten die Reaktionen des Radikals Propargyl sehr viel schneller verlaufen. Ergänzt wurden entsprechend die Reaktionen



Da Sauerstoff in den Experimenten im Überschuß vorhanden ist, sollte die Reaktion von Propargyl mit  $\text{O}_2$  als Konkurrenz zu Propargyl mit Wasserstoffatomen verlaufen. Für die Reaktion

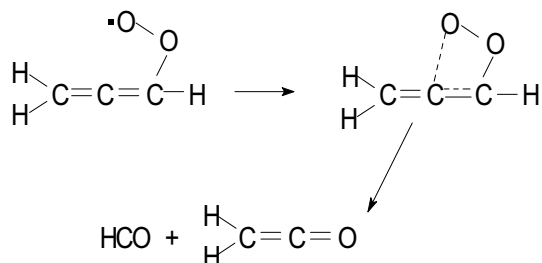


wurde der Wert

$$k_{31} = 3 \cdot 10^{10} \exp(-1440/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

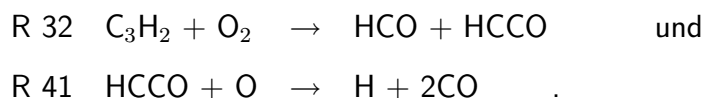
von Slagle et al. [53] verwendet.

Slagle et al. bestimmten den Geschwindigkeitskoeffizienten in einem Rohrreaktor, gekoppelt an einen Photoionisations-Massenspektrometer, mit dem sie auch Radikale nachwies. Das Propargylradikal wurde durch Photolyse von 1,3-Butadien erzeugt. Die Experimente führten sie bei Temperaturen zwischen 293 und 900 K durch. Sie fanden, daß die Reaktion bei Temperaturen zwischen 500-900 K ein irreversibler Pfad über eine Energiebarriere ist, der als Hauptprodukte Keten und HCO liefert. Aus dem Produkt HCO wird dann ein Großteil des gemessenen CO gebildet. Diese Reaktion verläuft über einen 'four-center' Komplex, wie im Schema 34 dargestellt ist [53].

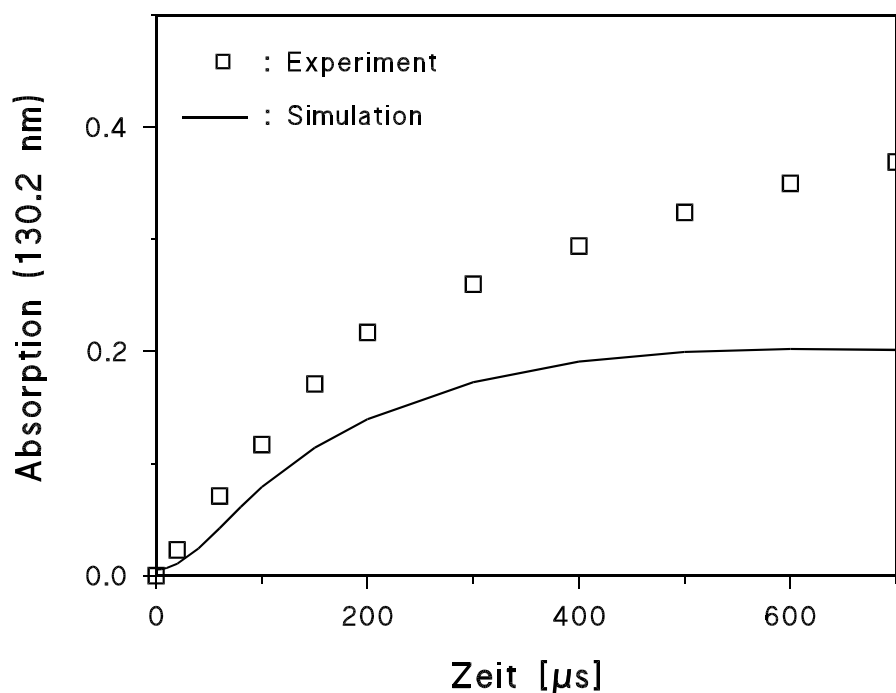


**Abbildung 34:** Pfad über 'four-center' Komplex

Wie aus den Abbildungen 35 und 36 ersichtlich, wird die experimentelle O-Absorption in der Simulation stark unterschritten. Die H-Absorption wird dagegen mit dem Modell etwas besser wiedergegeben, wie aus der Abbildung 37 hervorgeht. Die Modellierungen zeigten, daß die Reaktion R 31 einen starken Einfluß auf die Bildung der O-Atome ausübt über die Kopplung mit den Reaktionen:

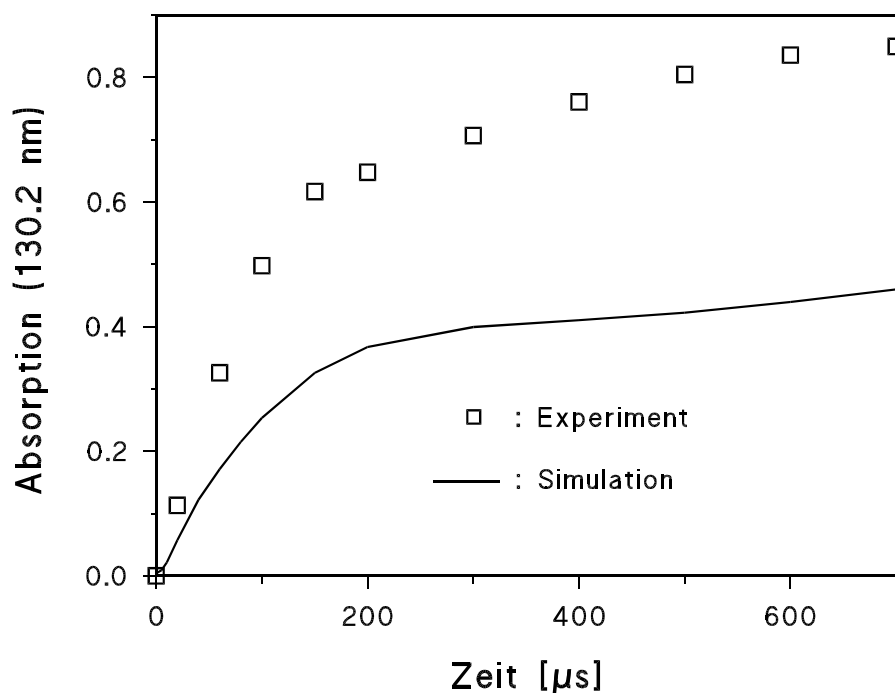


R 32 ist gekoppelt mit R 31 über die Bildungsreaktionen von  $\text{C}_3\text{H}_2$  aus Propargyl. Das in Reaktion R 32 gebildete HCCO verbraucht in Reaktion R 41 die O-Atome. Wie die Messungen von Slagle et al. [53] zeigen, weist der von ihnen bestimmte Geschwindigkeitskoeffizient  $k_{31}$  nur einen geringen Fehler auf, da direkt die Abnahme an  $\text{C}_3\text{H}_3$  gemessen wurde. Dagegen kann im Wert  $k_{32}$  eine größere Unsicherheit bestehen, da er aus umfangreicheren Mechanismen und nicht aus der direkten Messung der Propargylkonzentration stammt.

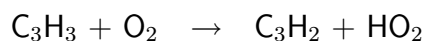


**Abbildung 35:** O-Absorption,  $T = 1475 \text{ K}$ ,  $p = 1.9 \text{ bar}$ ,  
 $[\text{C}_5\text{H}_6]_0 = 8 \text{ ppm}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 160 \text{ ppm}$

Aus Propargyl entsteht durch Reaktion mit Wasserstoffatomen (R 14) und mit OH- Molekülen (R 34) das  $\text{C}_3\text{H}_2$ . Auch aus der H-Abstraktionsreaktion mit dem in hoher Konzentration vorliegenden Sauerstoff



**Abbildung 36:** O-Absorption,  $T = 1628$  K,  $p = 1.8$  bar,  $[C_5H_6]_0 = 8$  ppm,  $[O_2]_0 = 160$  ppm



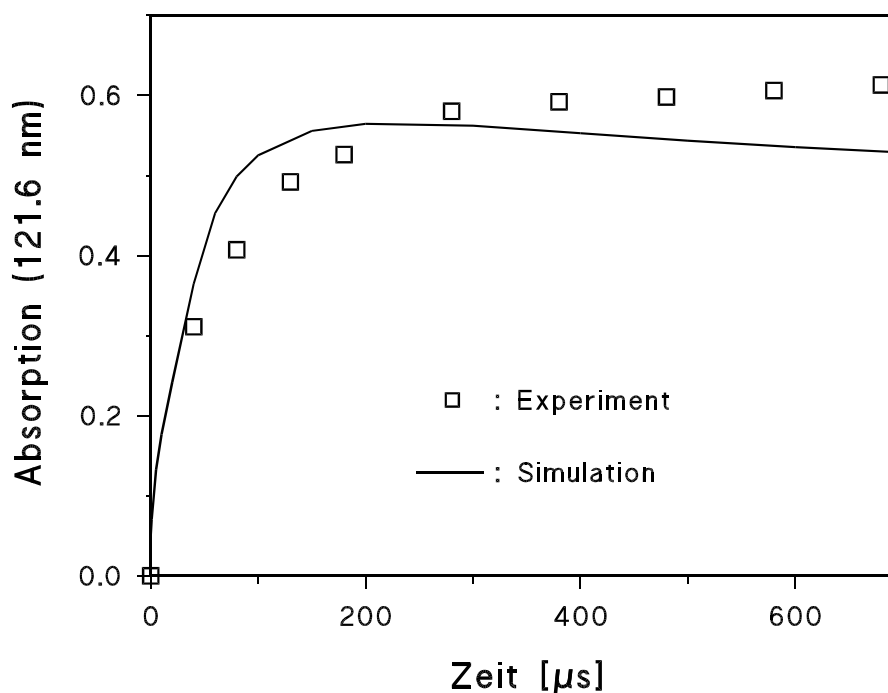
der mit einem  $k$ -Wert von  $k = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  eingesetzt wurde, wird  $C_3H_2$  gebildet. Da diese Reaktion jedoch nur einen kleinen Beitrag zur Bildung des  $C_3H_2$  leistet, denn die Reaktionen R 14 und R 34 laufen wesentlich schneller ab, wurde diese Reaktion in den reduzierten Mechanismus nicht eingefügt. Mit molekularem Sauerstoff leistet das  $C_3H_2$  über die Reaktion



und den weiteren Zerfall:



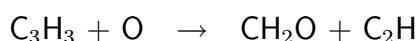
einen starken Beitrag zur CO-Produktion. Für den Schritt R 32 wurde der abgeschätzte Geschwindigkeitskoeffizient aus dem Mechanismus von Glarborg und Hadvig [52] entnommen:



**Abbildung 37:** H-Absorption,  $T = 1475 \text{ K}$ ,  $p = 1.9 \text{ bar}$ ,  
 $[\text{C}_5\text{H}_6]_0 = 8 \text{ ppm}$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 160 \text{ ppm}$

$$k_{32} = 5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}.$$

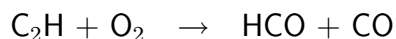
Dieser Wert wurde auch von Miller et al. [5] für diese Reaktion verwendet, allerdings für die Bildung der Produkte HCCO, H und CO. In den Abbildungen 38 und 39 sind Simulationen der gemessenen CO-Absorptionsprofile dargestellt. Mit dem Mechanismus erhält man für höhere Temperaturen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment, während diese bei tieferen Temperaturen noch nicht ganz erreicht wird. Die Rechnungen zeigen, daß mit einer Simulation ohne die Reaktion R 32 die Absorption und deren Verlauf nicht wiedergegeben werden. Dieser Pfad stellt eine wichtige Quelle für CO-Moleküle dar. Auch die Reaktion



wurde in den Mechanismus einbezogen. Diese Reaktion ist exotherm und wurde mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten von

$$k = 1.4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

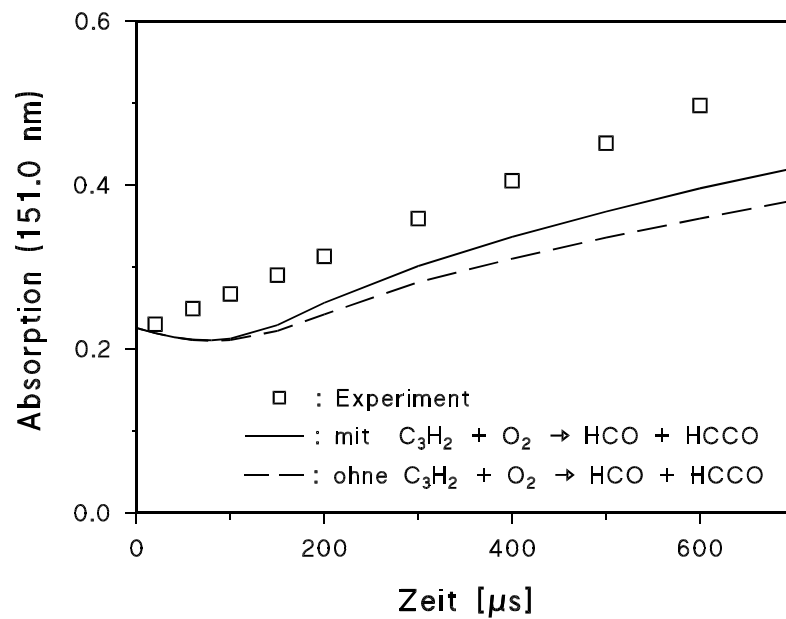
berücksichtigt, der von Glarborg und Hadvig [52] übernommen wurde. Die Folgereaktion



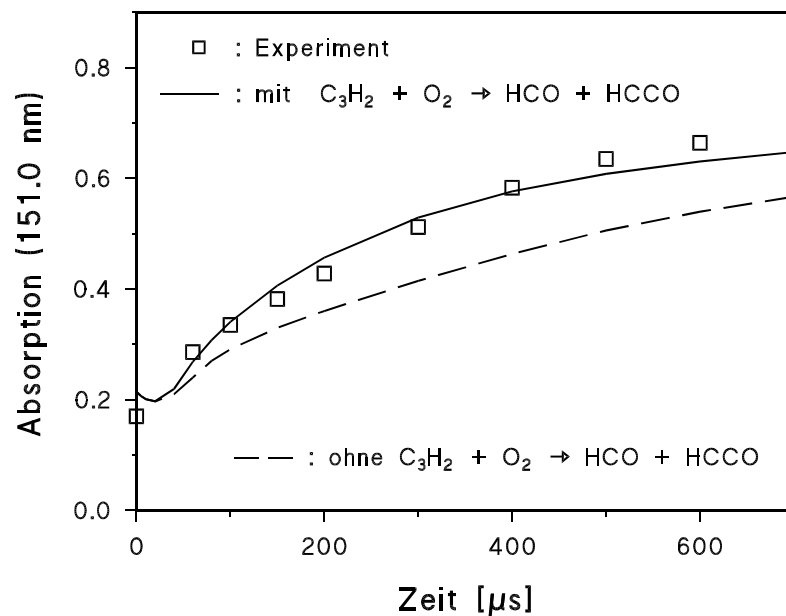
die CO liefert, wurde mit

$$k = 4.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

von Baulch et al. [42] in den Mechanismus eingefügt. Mit diesen beiden Reaktionen konnte jedoch auch keine wesentliche Erhöhung der CO-Konzentration erzielt werden, da die Konzentration an O-Atomen gegenüber dem im Überschuß vorhandenen molekularem Sauerstoff zu gering ist. Bisher können die O-Atom-Absorptionsprofile nicht erklärt werden, während die Simulationen der H-Absorptionen sowie der CO-Absorptionen bei höherer Temperatur gute Ergebnisse zeigen. Aus den Simulationen wird deutlich, daß durch den schnellen Zerfall des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Radikals das  $\text{C}_3$ -Subsystem einen großen Einfluß auf die gemessenen Profile hat. Daher wären direkte Messungen zu den Reaktionen der  $\text{C}_3$ -Spezies mit atomarem und molekularem Sauerstoff nötig, um den Mechanismus durch experimentelle Daten zu unterstützen.



**Abbildung 38:** CO-Absorption,  $T = 1532$  K,  $p = 1.8$  bar,  $[C_5H_6]_0 = 16$  ppm,  $[O_2]_0 = 207$  ppm; Simulation mit und ohne Reaktion  
 R 32  $C_3H_2 + O_2 \rightarrow HCO + HCCO$



**Abbildung 39:** CO-Absorption,  $T = 1657$  K,  $p = 1.9$  bar,  $[C_5H_6]_0 = 16$  ppm,  $[O_2]_0 = 207$  ppm; Simulation mit und ohne Reaktion  
 R 32  $C_3H_2 + O_2 \rightarrow HCO + HCCO$

#	Reaktion	A	n	$E_a/R$	Referenz
R 22	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$9.70 \cdot 10^{13}$	0	7470	[42]
R 1	$\text{C}_5\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}$	$4.00 \cdot 10^{14}$	0	38760	d.A.
R -1	$\text{C}_5\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_6$	$2.60 \cdot 10^{14}$	0	0	d.A.
R 2a	$\text{C}_5\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}_2$	$2.80 \cdot 10^{13}$	0	1137	d.A.
R 2b	$\text{C}_5\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2$	$6.60 \cdot 10^{14}$	0	6213	d.A.
R 3	$\text{C}_5\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{-L}$	$4.00 \cdot 10^{11}$	1.0	38800	d.A./ [17]
R 4	$\text{C}_5\text{H}_5\text{-L} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_3$	$1.40 \cdot 10^{15}$	0	17000	d.A./ [17]
R 23	$\text{C}_5\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{OH}$	$1.81 \cdot 10^{13}$	0	1550	[2]
R 24	$\text{C}_5\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$3.43 \cdot 10^9$	1.20	-225	[2]
R 25	$\text{C}_5\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{HO}_2$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	12580	[2]
R 26	$\text{C}_5\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_4\text{O} + \text{H}$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[24]
R 27	$\text{C}_5\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5 + \text{CO}$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[24]
R 28	$\text{C}_5\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_4\text{O} + \text{OH}$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	4500	[58]
R 29	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CO} + 2\text{C}_2\text{H}_2$	$1.00 \cdot 10^{15}$	0	39250	[2]
R 30	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5 + \text{CO}$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	4000	[17]



R 6	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4$	$2.50 \cdot 10^{13}$	0	0	d.A.
R 14	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2$	$1.50 \cdot 10^{14}$	0	1500	est./ [5]
R 31	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCO}$	$3.00 \cdot 10^{10}$	0	1440	[53]
R 32	$\text{C}_3\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HCCO}$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[5]/ [52]
R 33	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	$3.80 \cdot 10^{13}$	0	0	[51]
R 34	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[5]
R 35	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HCCO} + \text{H}$	$4.00 \cdot 10^{14}$	0	5365	[49]
R 36	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}$	$1.60 \cdot 10^{14}$	0	4975	[49]
R 37	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$3.40 \cdot 10^7$	2.00	7050	[50]
R 38	$\text{C}_4\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3$	$2.00 \cdot 10^{14}$	0	22000	[17]
R 39	$\text{HCCO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H} + \text{CO}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[55]
R 40	$\text{HCCO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{OH}$	$1.60 \cdot 10^{12}$	0	430	[54]
R 41	$\text{HCCO} + \text{O} \rightarrow \text{H} + 2\text{CO}$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	0	[49]
R 42	$\text{HCO} \rightarrow \text{H} + \text{CO} [+M]$	$1.90 \cdot 10^{17}$	-1.0	8570	[56]
R 43	$\text{CH}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} [+M]$	$2.70 \cdot 10^{33}$	-5.11	3570	[54]

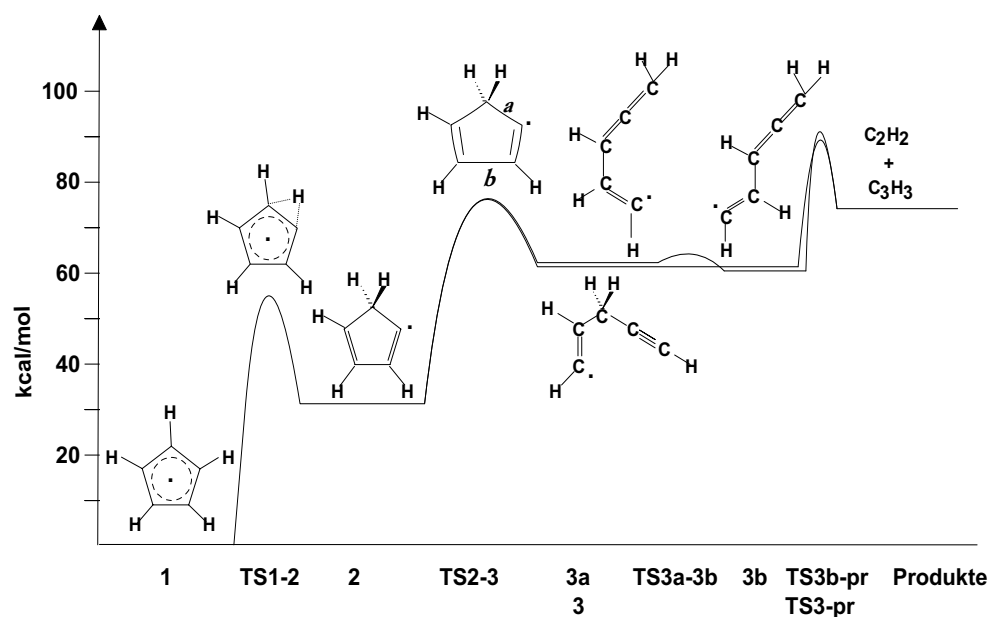
**Tabelle 18:** Reaktionsmechanismus zur Modellierung der  $\text{C}_5\text{H}_6$ -Oxidation; d.A.: diese Arbeit; -L: linear

## 6 Theoretische Betrachtung

### 6.1 Diskussion verschiedener Zerfallswege des $C_5H_5$ -Radikals

Von Slutsky [33] wurden quantenchemische Berechnungen zur Ringöffnung und den weiteren Zerfall des Cyclopentadienyl-Radikals durchgeführt. Das Energieschema 40 zeigt den berechneten Zerfallspfad für das Cyclopentadienyl-Radikal. Die Rechnungen wurden entlang des Reaktionspfades, ausgehend vom Cyclopentadienyl bis zu den Produkten Acetylen und Propargyl auf einem PUMP2-Level durchgeführt [60]. Zunächst erfolgt H-Migration im Cyclopentadienyl, dann kann der Fünfring in die  $C_5$ -Kette übergehen, wobei im Übergangszustand TS2-3 die Ringöffnung an zwei Bindungen, die in der Abbildung mit a bzw. b bezeichnet sind, erfolgen kann. Die Substanz 3 stellt das Propinylvinyl dar, die Substanzen 3a und 3b bezeichnen das cis- bzw. trans-Allenylvinyl. Der Übergangszustand TS3a-3b charakterisiert die Rotation um die Einfachbindung vom cis- zum trans-Allenylvinyl. Die Zustände TS3-pr und TS3b-pr stehen für die Bindungsdehnung in Richtung der Produkte  $C_2H_2$  und  $C_3H_3$ .

In den ab-initio Berechnungen [33] wurden die Geometrien des  $C_5H_5$ -Radikals, sowie die der Zwischenprodukte, Übergangszustände und Zerfallsprodukte bestimmt. Aus den berechneten Enthalpien und Entropien konnten dann die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Hin- und die Rückreaktion an der Hochdruckgrenze bestimmt werden. Diese sind im Gesamtmechanismus in Kapitel 6.4 zusammengestellt. Die berechneten Bindungslängen der beteiligten Spezies finden sich in der Arbeit von Horn [17]. Aus dem Energiediagramm ist ersichtlich, daß drei Barrieren im Verlaufe des Zerfalls auftreten: die erste entspricht der H-Migration im  $C_5H_5$ -Ring, die zweite charakterisiert den Übergang zur Ringöffnung und die dritte beschreibt den Übergang zu den Produkten  $C_3H_3$  und  $C_2H_2$ . Die Ringöffnung erfolgt an der Bindung a bzw. b, die in der Abbildung 40 markiert sind. Dies ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der Reaktions-



**Abbildung 40:** Energiediagramm für den Reaktionspfad zum Zerfall des Cyclopentadienyl in Acetylen und Propargyl. Ringöffnung des TS2-3 bei der Bindung a bzw. b.  $\Delta H_{f,298}$  der Substanzen s. Tab. 26

fluß vom offenkettigen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> in Richtung der Produkte Acetylen und Propargyl, ist trotz etwas höherer Barriere stärker als der Pfad zurück zum Cyclopentadienyl. Das ist durch die geringe Zustandsdichte oberhalb des Transition State (TS2-3) bedingt, der den Übergang vom zyklischen zum linearen Radikal beschreibt. Der TS2-3 stellt damit sozusagen ein 'bottleneck' im Reaktionspfad dar. Im Vergleich dazu ist die Zustandsdichte über dem TS3-pr, der das lineare Radikal und die Produkte Acetylen und Propargyl verbindet, höher und begünstigt somit die Produktbildung.

Beim Zerfall des Cyclopentadienyl-Radikals können durch Abspaltung auch direkt H-Atome von verschiedenen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Isomeren aus gebildet werden. Für diese Zerfallswege wurden Abschätzungen auf der Grundlage der Energiediagramme 41 und 42 vorgenommen.

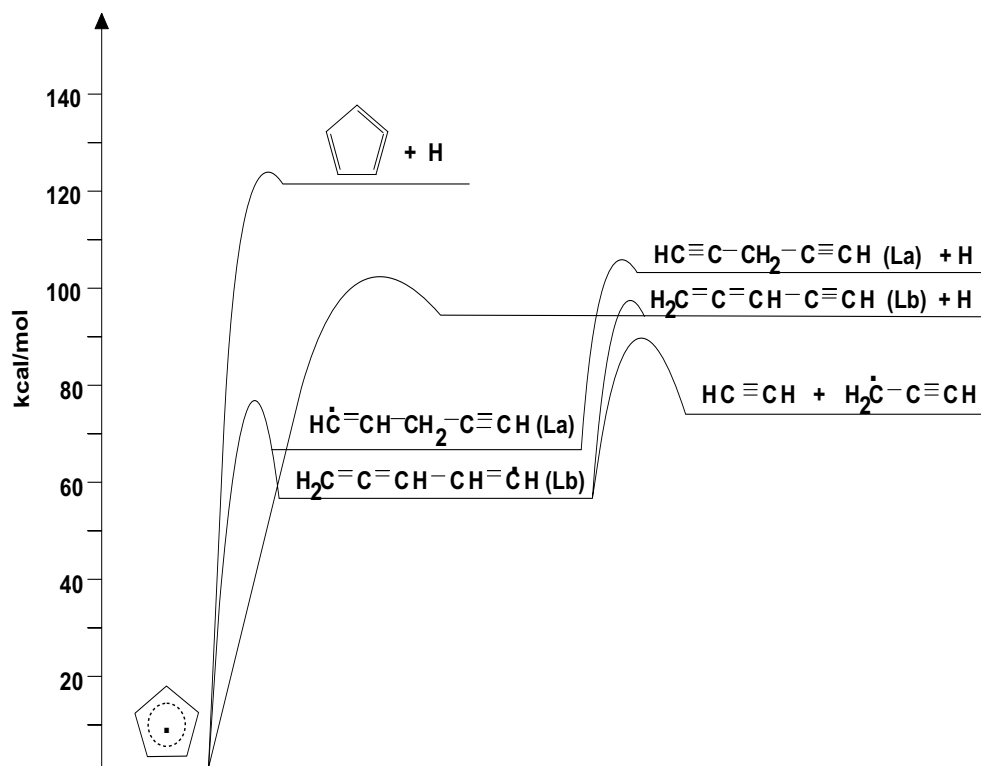
	Reaktion	A	n	$E_a/R$
A	$C_5H_5-c \rightarrow C_5H_4-c + H$	$1.0 \cdot 10^{14}$	0	62000
B	$C_5H_5-Lb \rightarrow C_5H_4-L + H$	$4.0 \cdot 10^{14}$	0	20500
C	$C_5H_5-c \rightarrow C_5H_4-L + H$	$1.0 \cdot 10^{14}$	0	51000
D	$C_5H_4-L + H \rightarrow C_5H_3 + H_2$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	0
E	$C_5H_4-L \rightarrow C_5H_3 + H$	$1.0 \cdot 10^{14}$	0	37000

**Tabelle 19:** Mögliche Zerfallswege des  $C_5$ -Systems

Die Abbildungen 41 und 42 zeigen die Energiediagramme für die möglichen Zerfallswege. Die Bildungsenthalpien wurden dabei der Datensammlung von Melius [31] entnommen oder mit Hilfe der Gruppeninkrementen-Methode von Benson [40] abgeschätzt (s. auch Tabelle 26).

Zur Reaktionsenthalpie, die sich aus der Differenz der Bildungsenthalpien von Produkten und Edukten ergibt, wurde noch eine Barriere addiert. Die Barrieren wurden aus der Rückreaktion abgeleitet, wobei angenommen wurde, daß sie etwa der H-Anlagerung an eine Doppelbindung im Allen entsprechen. Die Barriere dafür von ca. 3 kcal/mol wurde Wu et al. [41] entnommen. Der A-Faktor kann für einen einfachen Bindungsbruch ohne Barriere bis zu  $10^{15} \text{ s}^{-1}$  betragen. Wegen der auftretenden Barriere von ca. 3 kcal/mol wurden die Vorfaktoren zu  $< 10^{15} \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt. Die Tabelle 19 gibt die daraus abgeleiteten Geschwindigkeitskoeffizienten an.

Die H-Eliminierung zum  $C_5H_4-L$  aus dem Allenylvinyl ( $C_5H_5-Lb$ ) bzw. - wie auch in der Abbildung 41 eingezeichnet - die energetisch etwas höher liegende Eliminierung aus dem Propinylvinyl ( $C_5H_5-La$ ) nach Kanal B verläuft nach dieser



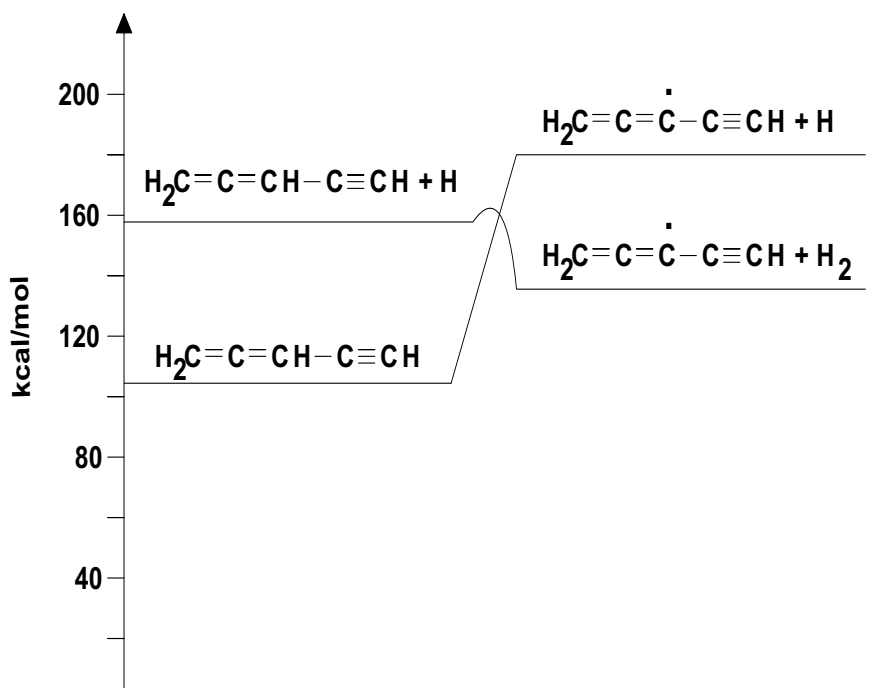
**Abbildung 41:** Energiediagramm für die Abschätzung von weiteren C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Zerfallskanälen.

$\Delta H_{f,298}$  der Substanzen s. Tab. 26

Abschätzung um mehr als eine Größenordnung langsamer als der Zerfall zu Acetylen und Propargyl. D.h. der Hauptkanal des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-L-Zerfalls ist die Bildung von C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Trotzdem hat die H-Eliminierung, wie in Kapitel 4.2.3 ausgeführt, einen großen Einfluß auf die H-Produktion beim Cyclopentadienyl-Zerfall. Sogar bei höheren Temperaturen ist am Reaktionsbeginn durch die Isomerisierung des Cyclopentadienyl genügend lineares C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> vorhanden, das zu einem gewissen Anteil unter H-Bildung zerfallen kann. Die H-Bildung direkt aus dem zyklischen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> nach den Kanälen A und C ist wegen der hohen Energiebarrieren langsam. Das Cyclopentatrien hat nach Melius [31] eine Bildungsenthalpie von 131.8 kcal/mol, die im Vergleich zu den anderen möglichen Produkten sehr hoch ist, sodaß dieser Kanal kaum auftreten wird. Die direkte Bildung des

$C_5H_4$ -L nach Kanal C wurde bei der Modellierung in zwei Schritte aufgespalten: 1) Ringöffnung, wie in Abb. 40 gezeigt, nach H-Migration im  $C_5$ -Ring und 2) Zerfall der  $C_5H_5$ -Kette, was dem Kanal B entspricht. Der direkte H-Bildungskanal C besitzt eine sehr hohe Aktivierungsenergie, da die Ringöffnung ohne vorherige H-Migration über ein  $C_5H_5$ -Radikal mit Carbenstruktur verläuft. Dieses Radikal hat eine Bildungsenthalpie von etwa 164 kcal/mol, sodaß die Barriere für Kanal C ca. 102 kcal/mol beträgt.

Das lineare  $C_5H_4$ , das aus der H-Eliminierung des  $C_5H_5$ -Lb entsteht, kann wiederum durch unimolekularen Zerfall H-Atome bilden. Ein weiterer Reaktionspfad dieser Spezies könnte auch die H-Abstraktion unter Bildung des  $C_5H_3$ -Radikals sein. Diese beiden Pfade sind im Energiediagramm 42 abgebildet.



**Abbildung 42:** Energiediagramm für die Abschätzung von  $C_5H_4$ -Zerfalls- bzw. Reaktionskanälen.  $\Delta H_{f,298}$  der Substanzen s. Tab. 26

Im untersuchten Temperaturbereich der Pyrolyse des Cyclopentadienyl hat

die H-Abstraktion (Kanal D) keinen merklichen Einfluß auf die H-Profile, da als Konkurrenz dazu die H-Verbrauchsreaktion mit Cyclopentadienyl um eine Größenordnung schneller verläuft. Dagegen muß die H-Eliminierung nach Kanal E bei der Modellierung berücksichtigt werden, obwohl sie energetisch ungünstiger liegt als Kanal D. Sie leistet jedoch einen weiteren, wenn auch geringen, Beitrag zur H-Produktion.

## 6.2 Beschreibung der Fall-off-Analyse für die Reaktion



Für die Reaktion



wurde eine Fall-off-Analyse durchgeführt, mit der abgeschätzt werden kann, inwieweit der experimentell bestimmte Geschwindigkeitskoeffizient im Fall-off-Bereich liegt. Die benötigten Gleichungen hierfür sind in Kapitel 8.4 zusammengestellt. Die verwendeten Parameter sind darin in Kapitel 8.4.3 zu finden. Hier werden die Rechnungen beschrieben und die Ergebnisse diskutiert.

Für den Cyclopentadien-Zerfall wurde ein Morsepotential angenommen, da es sich bei dieser Reaktion um einen einfachen Bindungsbruch handelt. Es liegt demnach kein fixierter Übergangszustand und damit keine Barriere vor, sodaß die Schwellenenergie der Reaktionsenthalpie gleichgesetzt werden kann:  $E_0 = \Delta H_r$ .

Zunächst wurde aus den Molekülfrequenzen und Rotationskonstanten die Gleichgewichtskonstante der Reaktion berechnet. Diese wurde wegen der größeren Genauigkeit für die zwei Temperaturbereiche 300-700 K und 700-2000 K bestimmt. Die Frequenzen für Cyclopentadien stammen aus der Arbeit von Dorofeeva et al. [61]. Die verwendeten Frequenzen für das Cyclopentadienyl-Radikal wurden der Arbeit von Burcat et al. [62] entnommen. Sie führten ab-initio Molekülorbitalberechnungen für Cyclopentadienyl durch und berechneten Schwingungsfrequenzen und Trägheitsmomente. Aus dem Vergleich mit experimentell untersuchten Molekülen zeigten sie, daß die berechneten Frequenzen meist um 10% höher liegen als die aus Experimenten bestimmten Frequenzen. Daher multiplizierten sie die Frequenzen aus den Rechnungen mit einem Korrekturfaktor von 0.89. Die Unsicherheit liegt für Schwingungsfrequenzen dann noch bei  $\pm 1-4\%$ . Für die Bildungsenthalpien nehmen sie einen Fehler von  $\pm 1$  kcal/mol an.

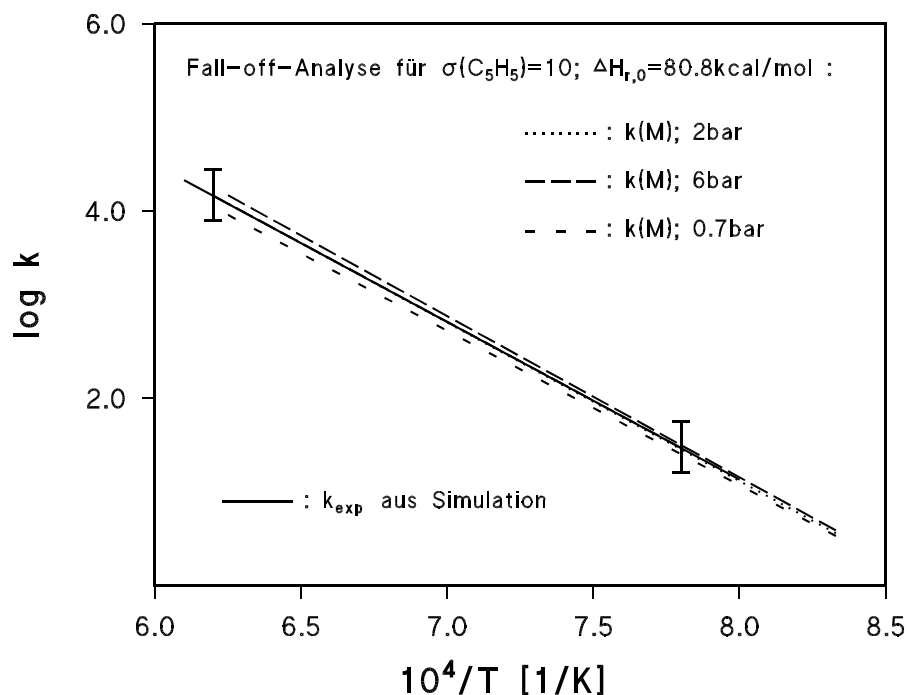


## 6.2 Beschreibung der Fall-off-Analyse für die Reaktion $C_5H_6 \rightleftharpoons C_5H_5 + H$ 101

Die Struktur des Cyclopentadienyl-Radikals besitzt zwei Grenzformen: die  $C_{2v}$ -Struktur mit der Symmetriezahl  $\sigma = 2$ , bei der zwei Doppelbindungen vorliegen und das freie Elektron lokalisiert ist, und die  $D_{5h}$ -Symmetrie ( $\sigma = 10$ ), in der die Elektronen über den gesamten Fünfring delokalisiert sind (s. auch Strukturformeln in Kap. 6.3). Burcat et al. [62] verglichen die Strukturen von Cyclopentadien und Cyclopentadienyl. Unter der Annahme der  $C_{2v}$ -Symmetrie für das Radikal, sind die Doppelbindungen im  $C_5H_5$  länger als im  $C_5H_6$ . Dagegen sind die Einfachbindungen im Radikal kürzer als im Cyclopentadien, sie besitzen einen partiellen Doppelbindungscharakter. Diese Unterschiede resultieren aus der Delokalisierung der Spindichte im Radikal.

Die Fall-off-Analyse wurde für beide Strukturen des  $C_5H_5$ -Radikals durchgeführt. Die Abbildung 43 zeigt für die  $D_{5h}$ -Symmetrie die berechneten und zum Vergleich den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten für den Cyclopentadien-Zerfall (s. Kap. 3.1.3). Der Geschwindigkeitskoeffizient wurde für die experimentellen Drücke 0.7 bar, 2 bar und 6 bar berechnet. Sie sind in der Abbildung eingezeichnet. Mit einer Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{r,0}$  von 80.8 kcal/mol zeigen die theoretisch bestimmten Koeffizienten eine gute Anpassung an die Experimente. Auch bei Variation des Drucks liegen die  $k(M)$ -Werte nahe am experimentellen Wert  $k_{exp}$ , d.h. die im Experiment gefundene Unabhängigkeit vom Druck wird gut wiedergegeben.

Die Abbildung 44 zeigt die Ergebnisse der Fall-off-Analyse für  $\sigma = 2$ . Bei Verwendung der gleichen Reaktionsenthalpie von  $\Delta H_{r,0} = 80.8$  kcal/mol wie sie für  $\sigma = 10$  verwendet wurde, kann keine Anpassung an  $k_{exp}$  erreicht werden. Daher muß zunächst dieser Wert verändert werden. Mit  $\Delta H_{r,0} = 84.4$  kcal/mol erhält man so für 2 bar eine gute Anpassung an die Experimente. Variiert man nun den Druck bis zur oberen und unteren Grenze der in den Experimenten eingestellten Drücke, wird eine starke Druckabhängigkeit im berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten deutlich. Bei tiefen Temperaturen klaffen die  $k$ -Werte für

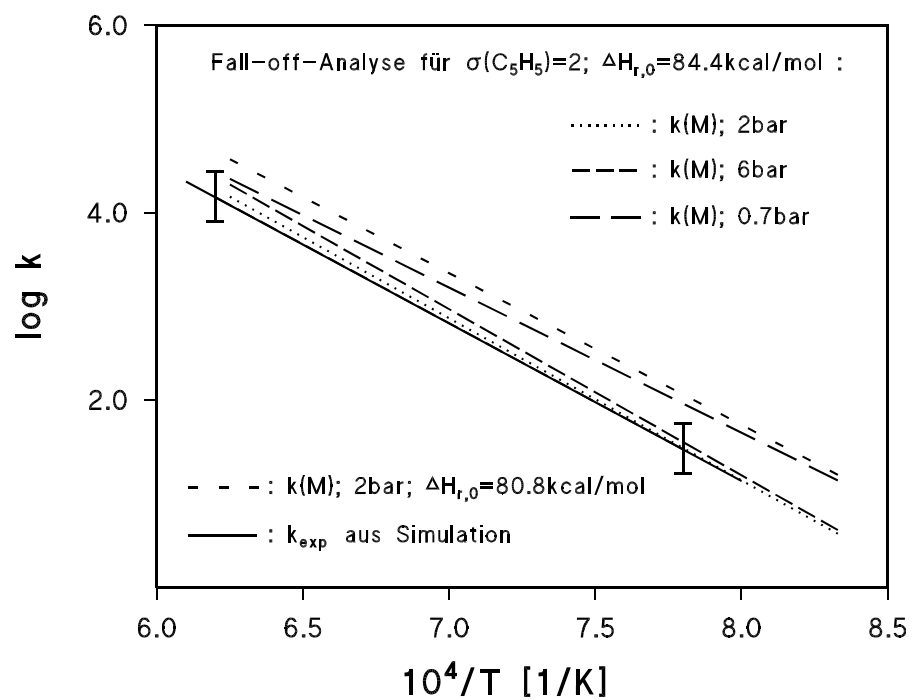


**Abbildung 43:** Ergebnisse der Fall-off-Analyse für die  $D_{5h}$ -Symmetrie des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Radikals;  $\Delta H_{r,0} = 80.8 \text{ kcal/mol}$  bei verschiedenen Drücken; durchgezogene Linie: experimentell bestimmter  $k$ -Wert

0.7 bar bzw. 6 bar stark auseinander. Im Experiment wurde innerhalb des Meßfehlers im untersuchten Temperaturbereich jedoch keine derartige Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten vom Druck gefunden.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich schließen, daß die Struktur des Cyclopentadienyl-Radikals besser durch die  $D_{5h}$ -Symmetrie beschrieben werden kann.

6.2 Beschreibung der Fall-off-Analyse für die Reaktion  $C_5H_6 \rightleftharpoons C_5H_5 + H$  103



**Abbildung 44:** Ergebnisse der Fall-off-Analyse für die  $C_{2v}$ -Symmetrie des  $C_5H_5$ -Radikals; Variation von  $\Delta H_{r,0}$  und der Drücke; durchgezogene Linie: experimentell bestimmter k-Wert

Bestimmung der Reaktionsenthalpie und der Bildungsenthalpie von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>

Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie erfolgt über die Gleichgewichtskonstante aus der statistischen Thermodynamik für eine Dissoziations-/Rekombinationsreaktion  $AB \rightleftharpoons A + B$  nach:

$$K_c(T) = \frac{Q_A \cdot Q_B}{Q_{AB}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{r,0}^0}{RT}\right)$$

Die Zustandssummen  $Q_i$  der an der Reaktion beteiligten Moleküle setzen sich aus dem Produkt der translatorischen, vibratorischen, elektronischen und rotatorischen Zustandssumme zusammen und können aus den spektroskopischen Daten wie Rotationskonstanten und Schwingungsfrequenzen berechnet werden. Für den Reaktanden und die Produkte werden die Zustandssummen bei mehreren Temperaturen bestimmt. Nach obiger Gleichung werden diese zusammengefaßt. Damit ist ein Ausdruck für  $K_c$  bestimmt, mit der Reaktionsenthalpie als Parameter. Durch die so erhaltenen Werte legt man eine Ausgleichskurve der Form:

$$A \cdot T^n \cdot \exp(-\Theta/T)$$

welche den Quotienten

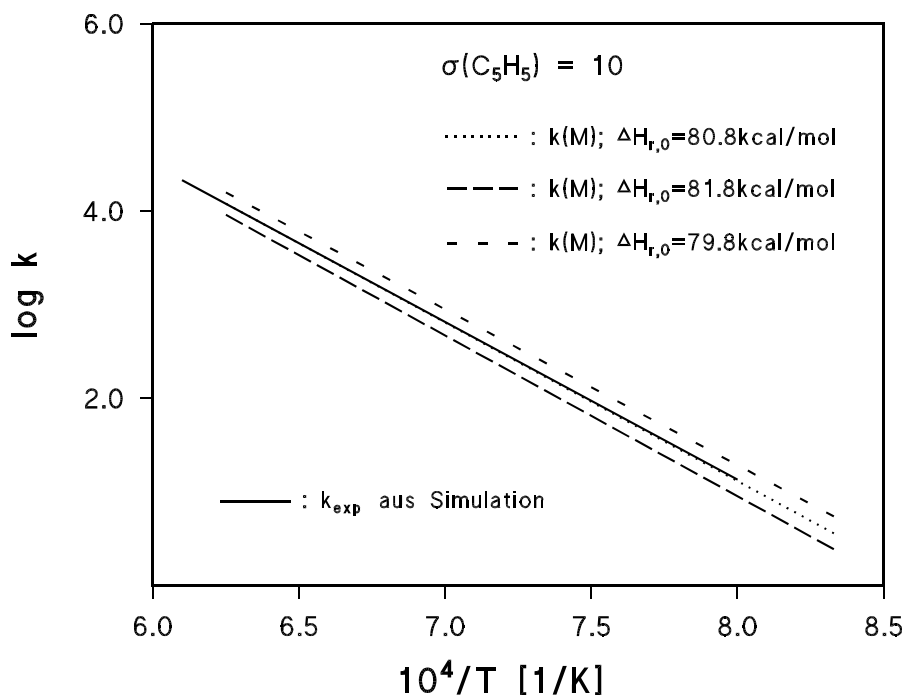
$$\frac{Q_{C_5H_5} \cdot Q_H}{Q_{C_5H_6}}$$

beschreibt. Diese Werte werden an die  $K_c$ -Werte angepaßt, die aus den Experimenten bestimmt wurden über:

$$K_c(T) = \left(\frac{k_{\text{diss}}}{k_{\text{rec}}}\right)_{\text{exp}},$$

wobei  $k_{\text{rec}}$  zunächst als temperaturunabhängig gesetzt wurde. Daraus ergibt sich ein erster Wert für  $\Delta H_{r,0}$  von 82 kcal/mol. In den Fall-off-Rechnungen wurde

6.2 Beschreibung der Fall-off-Analyse für die Reaktion  $C_5H_6 \rightleftharpoons C_5H_5 + H$  105



**Abbildung 45:** Bestimmung der Reaktionsenthalpie für die Reaktion R 1  $C_5H_6 \rightarrow C_5H_5 + H$ , durchgezogene Linie: experimentell bestimmter  $k$ -Wert

dann der optimale Wert bestimmt, der bei 80.8 kcal/mol liegt. Der Wert  $k_{\text{rec}}$  wird in dieser Analyse eine schwache Funktion der Temperatur (s. Abb. 28).

Die Abbildung 45 zeigt das Arrheniusdiagramm mit dem experimentell bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{\text{exp}}$  und die berechneten Koeffizienten  $k(M)$  für das Cyclopentadienylradikal mit der Symmetriezahl  $\sigma = 10$ . Im Diagramm sind auch Rechnungen dargestellt, bei denen die Reaktionsenthalpie um  $\pm 1$  kcal/mol variiert wurde. Mit der oben ermittelten Reaktionsenthalpie bei 0 K läßt sich die Bildungsenthalpie des Cyclopentadienylradikals berechnen über

$$\Delta H_{r,0}^0 = \Delta H_{f,0}^0(C_5H_5) + \Delta H_{f,0}^0(H) - \Delta H_{f,0}^0(C_5H_6)$$

mit

$$\Delta H_{f,0}^0(\text{C}_5\text{H}_5) = 65.40 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{f,0}^0(\text{H}) = 51.63 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{f,0}^0(\text{C}_5\text{H}_6) = 36.20 \text{ kcal/mol}$$

Mit der folgenden Gleichung [63], die für die Gasphase gilt

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0(T) = & \Delta H_f^0(298K) + [H^0(T) - H^0(298K)] \\ & - \sum [H^0(T) - H^0(298K)]_{Ref} \quad , \end{aligned}$$

wobei der Index *Ref* für die Referenz-Teilchen C und H<sub>2</sub> steht, erhält man

$$\Delta H_{f,298}(\text{C}_5\text{H}_5) = 62.5 \text{ kcal/mol} \quad .$$

Wie schon aus dem Arrheniusdiagramm ersichtlich, kann die Reaktionsenthalpie und damit die Bildungsenthalpie des Cyclopentadienyl mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  kcal/mol bestimmt werden.

Im nächsten Kapitel wird die in dieser Arbeit bestimmte Bildungsenthalpie mit Werten aus der Literatur verglichen und diskutiert.

### 6.3 Thermodynamische Daten von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>

In der Literatur findet man unterschiedliche Werte für die thermodynamischen Daten des zyklischen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Radikals. Dieses Radikal besitzt laut Zhong et al. [24] eine Resonanzstabilisierungsenergie von 20 kcal/mol. Daher sind Reaktionen mit stabilen Spezies wie z.B. H<sub>2</sub> endotherm, und das Gleichgewicht der Reaktion wird auf die Seite des Cyclopentadienyls verschoben. Zhong et al. erklären mit der Endothermizität die relativ niedrige Reaktivität mit stabilen Molekülen

und die hohe Bildungsrate des  $C_5H_5$ -Radikals in Oxidationsprozessen von Aromaten. In solchen Prozessen kann es mit Radikalen wie H, O, OH und  $HO_2$  reagieren, oder es zerfällt, um lineare, resonanzstabilisierte Moleküle zu bilden. Zhong et al. verwendeten eine Bildungsenthalpie von etwa 57 kcal/mol für das Cyclopentadienyl.

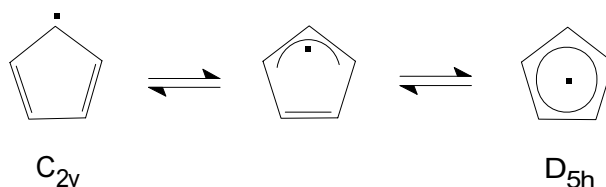
Kern et al. [30] führten Time-of-Flight- (TOF) und Laser-Schlieren-Experimente zur Pyrolyse von Cyclopentadien durch. Außerdem bestimmten sie die Bildungsenthalpie von Cyclopentadienyl mittels RRKM-Rechnungen.

Wang et al. [45] führten für die  $C_5H_6$ -Oxidation eine theoretische Studie für Cyclopentadien und mehrere Derivate durch. Die Bildungsenthalpien bestimmten sie mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen (Beschreibung s. [62]). Dabei übernahmen sie Bildungsenthalpien der Referenzsubstanzen aus der Literatur. Schwingungsfrequenzen bestimmten sie mit Hilfe von ab-initio Molekülorbital-Rechnungen. In ihrer Analyse ermittelten sie für das Cyclopentadienyl-Radikal eine Bildungsenthalpie von 62 kcal/mol. Die Berechnungen ergaben, daß das Radikal in zwei Formen auftreten kann: In der reinen  $C_{2v}$ -Symmetrie und in einer durch Ringverzerrung abgeflachten Form. Im Gegensatz zu Burcat et al. [62] fanden Wang et al. für die beiden Formen eine zusätzliche, sehr niedrige Schwingungsfrequenz von  $<60\text{ cm}^{-1}$ , die der Ringverzerrung zugeordnet wird. Durch interne Isomerisierung können die beiden  $C_5H_5$ -Formen ohne nennenswerte Energiebarriere ineinander übergehen. Die Verzerrung aus der  $C_{2v}$ -Symmetrie führt nur zu einer Energieerhöhung von  $< 0.1\text{kcal/mol}$ . Die Schwingungen innerhalb der  $C_5H_5$ -Struktur spiegeln die Pseudorotation wider, die hoch anharmonisch ist. Wang et al. näherten sie für die Rechnungen durch eine Rotation an, wodurch die Entropie des Radikals auf 73.5 cal/mol erhöht wird im Vergleich zu Literaturwerten von 66.8 cal/mol [64]. Der Wert von Wang et al. ist als oberer Grenzwert anzusehen. Wegen der Jahn-Teller-Kopplung kann man jedoch die Pseudorotation nicht unabhängig von der  $E'_2$  C-C-Streckschwingung betrachten,

wie es Wang et al. in ihrer Studie durchführten. Eine Analyse der gekoppelten Energiezustände  $E'_2$  C-C-Streckschwingung und Ringpulsation fehlt bisher.

Liebling et al. [65] nahmen Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) Spektren auf, wobei sie einen reversiblen Übergang zwischen den Spektren oberhalb 120 K und unterhalb 70 K fanden. Die Struktur der Spektren unterhalb 70 K spiegelt nicht die gleichmäßige Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den fünf H-Atomen wider, wie das bei Temperaturen oberhalb 120 K der Fall ist. Sie nahmen an, daß die Temperatur von 70 K der Energiebarriere zwischen der Pseudorotation im  $C_5H_5$ -Radikal entspricht, woraus eine Barriere von 0.14 kcal/mol resultiert, die nahe an dem Wert von Wang et al. [45] liegt. Nach einer experimentellen Studie von Ohnishi et al. [66] zeigen ESR-Spektren bei  $T = -120$  bis  $-196^\circ\text{C}$  des Cyclopentadienyl, daß das ungepaarte Elektron gleichmäßig mit den H-Atomen koppelt. Die gefundene Äquivalenz der H-Atome im Spektrum weist daher auf eine planare  $D_{5h}$ -Symmetrie hin.

Meyer et al. [67] führten zur Untersuchung des durch Kernbewegung verursachten Jahn-Teller-Effektes ab-initio Berechnungen für das  $C_5H_5$ -Radikal durch. Sie berechneten Energieminima gegenüber der  $D_{5h}$ -Struktur von 14.5 kcal/mol, die der  $E'_2$  C-C-Streckschwingung entsprechen. Die Energieminima, die die  $C_{2v}$ -Struktur beschreiben, sind durch Barrieren von nur 3.5 kcal/mol voneinander getrennt. Das Schema [67] zeigt die Valenzisomere des Cyclopentadienyl. Die Delokalisierung des Elektrons nimmt von der  $C_{2v}$ - zur  $D_{5h}$ -Struktur zu.



Andere Streck- und Biegeschwingungen berücksichtigten sie nicht, da die zugehörigen Energieabsenkungen wesentlich geringer sind als bei der  $E'_2$  C-C-



Streckschwingung. Nach ihrer Untersuchung sind die Übergänge zwischen den Grenzstrukturen der  $C_{2v}$ -Symmetrie sowohl im Grundzustand als auch im ersten angeregten Zustand teilweise, also nicht über den ganzen Fünfring delokalisiert. Daher scheint sich die C-C-Bindungslänge schon bei tieferen Temperaturen zu verändern und zur Änderung der Symmetrie zu führen. In einer neueren Studie berechneten Meyer et al. [68] ein weniger tiefes Energieminimum unterhalb des  $D_{5h}$ -Zustandes von nur 7.94 kcal/mol. Die Barrieren zwischen den  $C_{2v}$ -Strukturen beträgt nur 0.66 kcal/mol. Im Gegensatz zur vorigen Untersuchung [67] wurden in der neuen Studie aufwendigere CI-Rechnungen (Configuration-Interaction) durchgeführt, bei denen die Elektronenkorrelation mitberücksichtigt wird.

Ähnliche Werte fanden Borden et al. [69] und Clark et al. [70] mit ab-initio-Berechnungen für das Radikal. Danach ist die Pseudorotation des  $C_5H_5$ -Radikals kaum behindert und kann schon bei tiefen Temperaturen eintreten.

In der Tabelle 20 sind die Bildungsenthalpien des  $C_5H_5$ -Radikals bei 298 K aus der Literatur zusammengestellt, die untereinander eine große Differenz aufweisen. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert (s. Kap. 6.2) ist ebenfalls angegeben.

Wie diese Ergebnisse aus der Literatur zeigen, ist bisher noch nicht eindeutig geklärt, ob das Radikal eine  $C_{2v}$ - oder eine  $D_{5h}$ -Symmetrie aufweist, die in Symmetriezahlen von  $\sigma = 2$  bzw.  $\sigma = 10$  und unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten für Reaktionen mit Beteiligung dieses Radikals resultieren. Die beiden Symmetrien des  $C_5H_5$ -Radikals,  $C_{2v}$  oder  $D_{5h}$ , stellen dabei Grenzfälle dar. In der Realität wird das Radikal in einem Zustand zwischen diesen beiden Grenzfällen vorliegen. Der Zwischenzustand ist nach dem jetzigen Kenntnisstand noch nicht charakterisiert. Mit steigender Temperatur sind mehr Schwingungsniveaus besetzt. Mit höherer Anzahl von Schwingungen nähert sich das Cyclopentadienyl der  $D_{5h}$ -Symmetrie. Wie die Modellierung der Experimente zum Zerfall von Cy-

$\Delta H_{f,298}$ [kcal/mol]	Referenz
57.2	Zhong und Bozzelli [24]
57.9	McMillen und Golden [71]
62.0	Wang und Brezinsky [45]
$62.5 \pm 1.0$	d.A.
63.0	DeFrees et al. [72]
63.6	Burcat und McBride [64]
63.8	Melius et al. [6]
65.3	Kern et al. [30]
70.0	Bischof [73]

**Tabelle 20:** Gegenüberstellung der Literaturdaten für die Bildungsenthalpie des  $C_5H_5$ -Radikals; d.A.: diese Arbeit

clopentadien und zur Rekombinationsreaktion von  $C_5H_5$  mit H-Atomen zeigte, (s. Kapitel 3.1.4 und 4.3.3), ist eine Anpassung an die experimentellen Daten mit der  $C_{2v}$ -Symmetrie für das Radikal nicht zufriedenstellend. Dagegen lassen sich die Experimente wesentlich besser beschreiben, wenn man für das Cyclopentadienyl die  $D_{5h}$ -Struktur annimmt. Aus dieser Analyse und aus den Ergebnissen der Literatur folgt, daß schon für die Untergrenze der experimentellen Temperaturen (1100 K) in dieser Arbeit das Cyclopentadienyl-Radikal mit der  $D_{5h}$ -Symmetrie beschreibbar ist.

## 6.4 Gesamtmechanismus zur Modellierung der experimentellen Ergebnisse

In der Tabelle 21 ist der Gesamtmechanismus für die Modellierung der Pyrolyse und Oxidation des C<sub>5</sub>-Systems zusammengestellt. Angegeben sind die Arrhenius-Parameter, die in dieser Arbeit für die Modellierung der Experimente verwendet wurden. R 1 - R 6 beschreiben die Cyclopentadien-Pyrolyse. R 7 - R 21 wurden für die Simulation der Pyrolyse von Cyclopentadienyl verwendet. Mit R 22 - R 43 wurde die Oxidation des C<sub>5</sub>-Systems simuliert. Es wurden für die Simulationsrechnungen jeweils die k-Werte für die Hin- und die Rückreaktion aus der Gleichgewichtskonstanten K<sub>c</sub> berechnet. Die dafür benötigten JANAF-Koeffizienten der einzelnen Substanzen entstammen hauptsächlich der Datensammlung von Burcat et al. [64].

#	Reaktion	A	n	E <sub>a</sub> /R	Referenz
R 1	$C_5H_6 \rightarrow C_5H_5 + H$	$4.00 \cdot 10^{14}$	0	38760	d.A.
R -1	$C_5H_5 + H \rightarrow C_5H_6$	$2.60 \cdot 10^{14}$	0	0	d.A.
R 2a	$C_5H_6 + H \rightarrow C_5H_5 + H_2$	$2.80 \cdot 10^{13}$	0	1137	d.A.
R 2b	$C_5H_6 + H \rightarrow C_3H_5 + C_2H_2$	$6.60 \cdot 10^{14}$	0	6213	d.A.
R 3	$C_5H_5-c \rightarrow C_5H_5-L$	$4.00 \cdot 10^{11}$	1.0	38800	d.A./ [17]
R 4	$C_5H_5-L \rightarrow C_2H_2 + C_3H_3$	$1.40 \cdot 10^{15}$	0	17000	d.A./ [17]
R 5	$2C_5H_5 \rightarrow C_{10}H_8 + 2H$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	2010	[6]
R 6	$C_3H_3 + H \rightarrow C_3H_4$	$2.5 \cdot 10^{13}$	0	0	d.A.

R 7	$\text{H} + \text{I} + \text{Ar} \rightarrow \text{HI} + \text{Ar}$	$2.05 \cdot 10^{10}$	0.5	22000	[36]
R 8	$\text{I} + \text{I} + \text{Ar} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Ar}$	$2.36 \cdot 10^{14}$	0	-754	[37]
R 9	$\text{HI} + \text{Ar} \rightarrow \text{H} + \text{I} + \text{Ar}$	$5.00 \cdot 10^{15}$	0	41000	[36]
R 10	$\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$	$4.50 \cdot 10^{13}$	0	290	[38]
R 11	$\text{I}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{I} + \text{I} + \text{Ar}$	$8.2 \cdot 10^{13}$	0	15250	[37]
R 12	$\text{C}_5\text{H}_5\text{-L} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_4\text{-L} + \text{H}$	$4.0 \cdot 10^{14}$	0	20500	est.
R 13	$\text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}$	s. Text			
R 14	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2$	$1.50 \cdot 10^{14}$	0	1500	est./ [5]
R 15	$\text{C}_{10}\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_7 + \text{H}$	$6.68 \cdot 10^7$	0	23940	[27]
R 16	$\text{C}_5\text{H}_4\text{-L} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_3 + \text{H}$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	37000	est.
R 17	$2\text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	$3.00 \cdot 10^{11}$	0	0	[41]
R 18	$2\text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{-L}$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[41]
R 19	$2\text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[5]
R 20	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[5]
R 21	$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}$	$9.00 \cdot 10^{15}$	0	54060	[42]
R 22	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$9.70 \cdot 10^{13}$	0	7470	[42]
R 23	$\text{C}_5\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{OH}$	$1.81 \cdot 10^{13}$	0	1550	[2]
R 24	$\text{C}_5\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$3.43 \cdot 10^9$	1.20	-225	[2]
R 25	$\text{C}_5\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{HO}_2$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	12580	[2]

6.4 Gesamtmechanismus zur Modellierung der experimentellen Ergebnisse 113

R 26	$C_5H_5 + O \rightarrow C_5H_4O + H$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[24]
R 27	$C_5H_5 + O \rightarrow C_4H_5 + CO$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[24]
R 28	$C_5H_5 + O_2 \rightarrow C_5H_4O + OH$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	4500	[58]
R 29	$C_5H_4O \rightarrow CO + 2C_2H_2$	$1.00 \cdot 10^{15}$	0	39250	[2]
R 30	$C_5H_4O + H \rightarrow C_4H_5 + CO$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	4000	[17]
R 31	$C_3H_3 + O_2 \rightarrow CH_2CO + HCO$	$3.00 \cdot 10^{10}$	0	1440	[53]
R 32	$C_3H_2 + O_2 \rightarrow HCO + HCCO$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[5]/ [52]
R 33	$C_3H_3 + O \rightarrow C_2H_3 + CO$	$3.80 \cdot 10^{13}$	0	0	[51]
R 34	$C_3H_3 + OH \rightarrow C_3H_2 + H_2O$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[5]
R 35	$C_2H_2 + O \rightarrow HCCO + H$	$4.00 \cdot 10^{14}$	0	5365	[49]
R 36	$C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	$1.60 \cdot 10^{14}$	0	4975	[49]
R 37	$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	$3.40 \cdot 10^7$	2.00	7050	[50]
R 38	$C_4H_5 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_3$	$2.00 \cdot 10^{14}$	0	22000	[17]
R 39	$HCCO + OH \rightarrow HCO + H + CO$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[55]
R 40	$HCCO + O_2 \rightarrow 2CO + OH$	$1.60 \cdot 10^{12}$	0	430	[54]
R 41	$HCCO + O \rightarrow H + 2CO$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	0	[49]
R 42	$HCO \rightarrow H + CO [+M]$	$1.90 \cdot 10^{17}$	-1.0	8570	[56]
R 43	$CH_2 + CO \rightarrow CH_2CO [+M]$	$2.70 \cdot 10^{33}$	-5.11	3570	[54]

**Tabelle 21:** Gesamtmechanismus zur Modellierung der Pyrolyse und Oxidation von Cyclopentadien und Cyclopentadienyl

In der Tabelle 22 sind die Arrhenius-Parameter der Elementarreaktionen, bei denen mehrere Isomere berücksichtigt wurden, aufgelistet. Die Koeffizienten für den Zerfall des  $C_5H_5$ -Radikals wurde von Slutsky [33] jeweils für die Hin- und die Rückreaktion berechnet.  $C_5H_5$ -La bzw. -Lb bezeichnen dabei das Propinylvinyl- bzw. das Allenylvinylradikal (s. auch Diagramm 40).

#	Reaktion	A	n	$E_a/R$
R 3a	$C_5H_5 \rightarrow C_5H_5-La$	$3.92 \cdot 10^{11}$	1.0	38800
R -3a	$C_5H_5-La \rightarrow C_5H_5$	$8.77 \cdot 10^8$	1.0	8405
R 3b	$C_5H_5 \rightarrow C_5H_5-Lb$	$2.90 \cdot 10^{11}$	1.0	38700
R -3b	$C_5H_5-Lb \rightarrow C_5H_5$	$6.21 \cdot 10^8$	1.0	9059
R 4a	$C_5H_5-La \rightarrow C_2H_2 + C_3H_3$	$1.36 \cdot 10^{11}$	1.0	14900
R -4a	$C_2H_2 + C_3H_3 \rightarrow C_5H_5-La$	$4.50 \cdot 10^5$	2.0	7952
R 4b	$C_5H_5-Lb \rightarrow C_2H_2 + C_3H_3$	$3.04 \cdot 10^{11}$	1.0	16910
R -4b	$C_2H_2 + C_3H_3 \rightarrow C_5H_5-Lb$	$1.05 \cdot 10^6$	2.0	9210

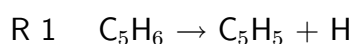
**Tabelle 22:** Mechanismus der Elementarreaktionen des Cyclopentadienyl-Zerfalls unter Berücksichtigung verschiedener isomerer Strukturen auf dem Zerfallspfad

## 7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Pyrolyse und die Oxidation von Cyclopentadien sowie die Pyrolyse des Radikals Cyclopentadienyl bei hohen Temperaturen untersucht. Diese C<sub>5</sub>-Spezies sind Zwischenprodukte beim Abbau von Aromaten und bei der Bildung von Rußpartikeln. Die Experimente wurden mit der Stoßwellenmethode durchgeführt, die Detektion von Wasserstoff-, Iod- und Sauerstoffradikalen und Kohlenmonoxidmolekülen erfolgte mit der hochempfindlichen UV-Absorptionsspektroskopie. Diese Nachweismethode ermöglicht es, sehr niedrige Konzentrationen der zu untersuchenden Substanzen einzusetzen (ppm-Bereich) und damit den Einfluß von Folgereaktionen gering zu halten. Die Reaktion wurde über einen Zeitraum von ca. 1 ms beobachtet. Absorptionsspektren der oben erwähnten Teilchenarten wurden aufgenommen. Die Auswertung der experimentellen Daten erfolgte mit einem kinetischen Berechnungsprogramm, mit dem Teilchenkonzentrationen zu vorgegebenen Reaktionszeiten berechnet wurden. Mit dem Programm konnten außerdem Sensitivitätsanalysen durchgeführt werden. Mit deren Hilfe war es möglich die zunächst zu den einzelnen Systemen erstellten komplexen Reaktionsmechanismen auf wenige wichtige Reaktionspfade zu reduzieren. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Elementarreaktionen wurden durch Anpassung an das Experiment bestimmt.

### Cyclopentadien-Pyrolyse

Zur Untersuchung der Pyrolyse von Cyclopentadien wurden Experimente mit C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>/Argon-Mischungen durchgeführt. Es wurde der Geschwindigkeitskoeffizient für die Reaktion:

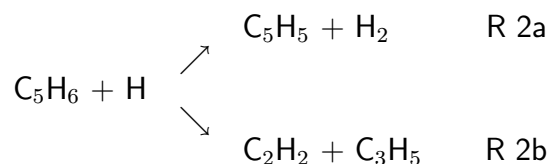


für experimentelle Temperaturen zwischen 1300-1600 K und Drücken von 0.7-6.0 bar bestimmt:

$$k_1 = 4.0 \cdot 10^{14} \exp(-38760/T) s^{-1} .$$

Mit Hilfe von Fall-off-Rechnungen konnte der Hochdruckwert angegeben werden mit  $k_\infty = 6 \cdot 10^{15} \exp(-41500/T) s^{-1}$  und die Bildungsenthalpie des Cyclopentadienyl von  $\Delta H_{f,298}^0(C_5H_5) = 62.5 \pm 1$  kcal/mol.

Experimentelle Untersuchungen zur Reaktion von Cyclopentadien mit Wasserstoffatomen wurden bei Temperaturen zwischen 1100-1280 K bei absoluten Drücken um 2 bar durchgeführt. Gemessen wurde die Abnahme der H-Atomkonzentration durch die Verbrauchsreaktion mit dem eingesetzten  $C_5H_6$ . Daraus wurde ein Geschwindigkeitskoeffizient bestimmt. Aus Literaturdaten [20] wurde das Verzweigungsverhältnis der beiden Zerfallskanäle



übernommen und die einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten ermittelt:

$$k_{2a} = 2.8 \cdot 10^{13} \exp(-1137/T) cm^3 mol^{-1} s^{-1}$$

$$k_{2b} = 6.6 \cdot 10^{14} \exp(-6213/T) cm^3 mol^{-1} s^{-1}$$

Es zeigte sich, daß der Kanal R 2a der dominierende H-Verbrauchskanal ist.

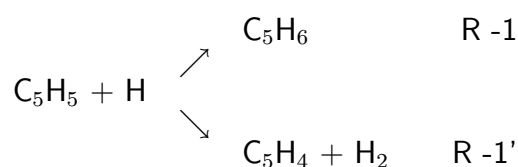
### Cyclopentadienyl-Pyrolyse

Zum Zerfall und zur Reaktion des  $C_5H_5$ -Radikals mit H-Atomen wurden zunächst die Reaktionen des Radikalvorläufermoleküls Iodcyclopentadien untersucht. Oberhalb von 800 K zerfällt es hinreichend schnell und liefert praktisch instantan das Cyclopentadienyl und Iod-Atome. Es wurde nachgewiesen, daß die entstehenden Iod-Atome das Reaktionsgeschehen nicht beeinflussen und  $C_5H_5I$  eine geeignete Quelle für das  $C_5H_5$ -Radikal ist.



Die Untersuchungen zum Zerfall des Cyclopentadienyl-Radikals zeigten, daß sich das Reaktionsverhalten des Radikals oberhalb 1500 K deutlich von dem unterhalb dieser Temperatur unterscheidet: Für  $T > 1500$  K dominieren die beiden Zerfallspfade des  $C_5H_5$  unter Bildung der Hauptprodukte Acetylen und Propargyl bzw. von Wasserstoffatomen und  $C_5H_4$  den Reaktionsprozess. Unterhalb 1500 K ist die Selbstreaktion zweier Cyclopentadienyl-Radikale zu Naphthalin und Wasserstoffatomen, die in der Literatur [9] beschrieben wird, der wichtigste Schritt. Dieses Ergebnis ist eine experimentelle Bestätigung dafür, daß die Cyclopentadienylrekombination über die Bildung von Naphthalin einen wesentlichen Beitrag bei der Entstehung von Ruß liefern könnte und der von Frenklach et al. [4] postulierte HACA-Mechanismus nicht der ausschließliche Rußbildungspfad ist.

Die Rekombination des Cyclopentadienyl mit Wasserstoffatomen wurde bei Temperaturen zwischen 1100 und 1400 K untersucht, wo der Zerfall noch nicht nennenswert einsetzt. Die Simulation ergab, daß von den zwei möglichen Reaktionskanälen:



überwiegend derjenige zu Cyclopentadien abläuft und der Kanal R -1' vernachlässigt werden kann. Der Geschwindigkeitskoeffizient  $k_{-1}$  wurde bestimmt:

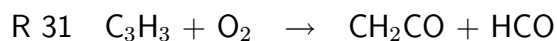
$$k_{-1} = 2.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

### Cyclopentadien-Oxidation

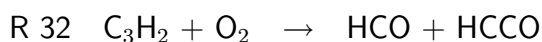
Die Oxidation von Cyclopentadien mit molekularem Sauerstoff wurde bei Temperaturen zwischen 1350 und 1660 K mit variierenden Mischungsverhältnissen

von  $C_5H_6/O_2$  untersucht. Während der Reaktion wurden die Absorptionen von H-, O-Atomen und CO-Molekülen aufgenommen. Es stellte sich heraus, daß die gemessenen Absorptionsprofile mit den Oxidationsreaktionen von Cyclopentadien und Cyclopentadienyl allein nicht beschrieben werden können. Es müssen die Reaktionen der Zwischenprodukte  $C_3H_3$  und  $C_3H_2$ , die aus dem  $C_5H_5$ -Zerfall bzw. durch Weiterreaktion entstehen, mitberücksichtigt werden.

Für die Bildung von H- und O-Atomen übt insbesondere die Reaktion



ein großen Einfluß aus. Für die Bildung von CO-Molekülen ist hauptsächlich die Reaktion



verantwortlich.

Bei den Untersuchungen zur Pyrolyse und Oxidation des  $C_5$ -Systems wurde deutlich, daß die Reaktionen der Spezies  $C_3H_3$  einen wesentlichen Einfluß ausüben. Hierzu werden noch detaillierte experimentelle Daten benötigt. Aber auch die Reaktionen der Substanz  $C_5H_4$ , die aus dem Cyclopentadienyl-Radikal gebildet wird, bedürfen einer eingehenderen Untersuchung, um experimentell unterstützte Werte für Geschwindigkeitskoeffizienten angeben zu können. Als weiteres wichtiges Ergebnis stellte sich heraus, daß die Reaktionen der  $C_5$ -Spezies als Pfad zur Rußbildung einbezogen werden müssen.

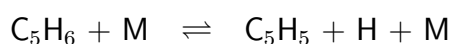
## 8 Anhang

### 8.1 Grundlagen für das Experiment und die Auswertung

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen für die quantitative Beschreibung von chemischen Reaktionen zusammengestellt. Es wird erläutert wie sich die Geschwindigkeitskoeffizienten für Elementarreaktionen über ein Differentialgleichungssystem bestimmen lassen. Eine Verknüpfung der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Hin- und die Rückreaktion besteht über die Gleichgewichtskonstante, wie im Folgenden dargestellt wird. Die Ausbreitung von Stoßwellen, die im Stoßrohr erzeugt werden, um verbrennungsrelevante Temperaturen und Drücke einzustellen, wird beschrieben.

#### 8.1.1 Beschreibung von Reaktionen

Die Reaktionen, die hinter der reflektierten Stoßwelle ablaufen können, werden durch ein System von Elementarreaktionen beschrieben. Für den untersuchten unimolekularen Zerfall von Cyclopentadien lautet die Reaktionsgleichung folgendermaßen:



In dieser Reaktionsgleichung ist M der Stoßpartner, der das Molekül durch Stoß anregt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_f$  für die Hinreaktion und  $k_b$  für die Rückreaktion charakterisiert. Aus einer solchen Reaktionsgleichung kann ein Differentialgleichungssystem erstellt werden, das die zeitliche Änderung der Teilchenkonzentrationen der beteiligten Spezies beschreibt:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} [C_5H_6(t)] &= -k_f(T, [M]) \cdot [C_5H_6(t)] \cdot [M] + k_b(T, [M]) \cdot [C_5H_5(t)] \cdot [H(t)] \\
&= -\frac{d}{dt} [C_5H_5(t)] \\
&= -\frac{d}{dt} [H(t)]
\end{aligned}$$

Die Koeffizienten  $k_f(T, [M])$  und  $k_b(T, [M])$  sind über die Gleichgewichtskonstante miteinander verknüpft.

$$K_c = \frac{k_f}{k_b}$$

$[M]$  ist die Dichte des Stoßpartners und ist zum Druck proportional. Wegen der auftretenden nichtlinearen Glieder in dem Differentialgleichungssystem ist keine analytische Lösung möglich. Deshalb wird es numerisch gelöst mit Hilfe des Algorithmus von Gear [10]. Dieser Algorithmus ist in ein Rechnerprogramm implementiert, das zur Berechnung der zeitlichen Teilchenkonzentrationen verwendet wird. Diese sind abhängig von dem gewählten  $k_f$ . Über die thermodynamischen Daten der Substanzen, auf die in dem Programm ebenfalls zurückgegriffen wird, berechnet man die Gleichgewichtskonstante. Über die oben gezeigte Verknüpfung wird daraus für die Reaktion der Wert von  $k_b$  berechnet. Werden die Experimente in hoher Verdünnung durchgeführt, so kann ein Reaktionsprozess im Idealfall mit nur einer Reaktion beschrieben werden. Durch Variation des Geschwindigkeitskoeffizienten für diese Reaktion kann dann die berechnete an die gemessene Teilchenkonzentration angepaßt werden.

Bei umfangreicheren Systemen aus Elementarreaktionen können durch Sensitivitätsanalysen die Reaktionen herausgefunden werden, die einen großen Einfluß

auf die gemessenen Konzentrationsprofile ausüben. Dabei werden Reaktionsgeschwindigkeiten variiert oder Reaktionen ausgeschaltet und die berechnete mit der gemessenen Konzentration im jeweiligen Fall verglichen. Übt eine Reaktion einen großen Einfluß aus, so kann sie sehr genau an die experimentellen Daten angepaßt und ihr Geschwindigkeitskoeffizient bestimmt werden.

### 8.1.2 Die Gleichgewichtskonstante

Zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten für Hin- und Rückreaktion besteht über die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  der Zusammenhang:

$$K_c(T) = \frac{k_f(T)}{k_b(T)}.$$

Sind zwei dieser Größen bekannt, z.B.  $k_f$  aus Messungen und  $K_c$  aus der Rechnung unter Einbeziehung der thermodynamischen Daten der Reaktionspartner, kann die dritte, in diesem Fall  $k_b$  über obige Beziehung bestimmt werden. Zwischen  $K_c(T)$  und der Gleichgewichtskonstanten  $K_p(T)$ , die aus den Partialdrücken der Spezies berechnet wird, besteht der folgende Zusammenhang:

$$K_c(T) = \frac{K_p(T)}{(RT)^{\Delta\nu}}$$

mit  $\Delta\nu$ , der Differenz der stöchiometrischen Koeffizienten.  $K_p(T)$  läßt sich aus den freien Enthalpien der beteiligten Substanzen berechnen über:

$$\Delta G_{r,T}^0 = -RT \ln K_p,$$

wobei der Zusammenhang zur Reaktionsenthalpie gegeben ist durch:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Zur Berechnung von  $K_c$  müssen die thermodynamischen Größen Enthalpie  $H$ , Entropie  $S$  und spezifische Wärmekapazität  $C_p$  aller Reaktionspartner bekannt

sein. Diese Größen können für die jeweilige Temperatur mit Hilfe von JANAF-Polynomkoeffizienten  $a_i$  nach den folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4$$

$$\frac{H}{RT} = a_1 + \frac{a_2T}{2} + \frac{a_3T^2}{3} + \frac{a_4T^3}{4} + \frac{a_5T^4}{5} + \frac{a_6}{T}$$

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3T^2}{2} + \frac{a_4T^3}{3} + \frac{a_5T^4}{4} + a_7$$

### 8.1.3 Die Stoßwellenausbreitung im idealen Gas

Eine Stoßwelle kann erzeugt werden durch Detonation, oder wie hier durch das Platzen einer unter Überdruck stehenden Folie. Durch Eintreffen der Stoßwelle ( $t = 0 \mu s$ ) ändern sich die physikalischen Größen im Gas: es erfolgt ein plötzlicher Anstieg in Druck, Dichte und Temperatur. Zur Beschreibung der Stoßwelle mit Hilfe der Hydrodynamik werden die Erhaltungsgleichungen für Masse  $m$ , Impuls  $P$  und Energie  $E$  benötigt. Für die Berechnung der Zustandsdaten Druck  $p$ , Dichte  $\rho$ , Temperatur  $T$  und Strömungsgeschwindigkeit  $u$  benötigt man außerdem noch die thermische und die kalorische Zustandsgleichung. Die Ausbreitung der Stoßwelle erfolgt mit nahezu konstanter Geschwindigkeit, sodaß man die Erhaltungsgleichungen mit Hilfe der Navier-Stokes'schen Gleichungen für stationäre Strömung beschreiben kann [11]:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) = 0$$

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[ p - (2\mu_I + \mu_{II}) \frac{\partial u}{\partial x} \right]$$

$$\rho u \frac{\partial E}{\partial x} = - \left[ p - (2\mu_I + \mu_{II}) \frac{\partial u}{\partial x} \right] \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} (\lambda) \frac{\partial T}{\partial x}$$

mit  $\rho$ : Dichte,  $u$ : Stoßwellengeschwindigkeit,  $\mu_I + \mu_{II}$ : Koeffizienten der Scher- bzw. Volumenviskosität,  $\lambda$ : Wärmeleitfähigkeit.

In den Gebieten vor und hinter der Stoßwellenfront ist ein Gleichgewicht eingestellt. Die Integration der Navier-Stokes-Gleichungen liefert Ausdrücke für den Massen-, Impuls- und Energiestrom, die Rankine-Hugoniot-Gleichungen. Die Berechnung der Zustände vor und hinter der einfallenden Stoßwelle erfolgt mit diesem Gleichungssystem und der thermischen Zustandsgleichung für ein ideales Gas mit konstanter spezifischer Wärme sowie der kalorischen Zustandsgleichung:

$$pV = nRT$$

$$H_2 - H_1 = C_p(T_2 - T_1)$$

Bei bekannten thermodynamischen Daten  $p_1$ ,  $\rho_1$ ,  $T_1$  und  $E_1$  vor der Stoßfront können die Daten hinter der einfallenden Stoßwelle ( $p_2$ ,  $\rho_2$ ,  $T_2$  und  $E_2$ ) berechnet werden.

Bei Auftreffen der Stoßwelle auf eine Wand, z.B. auf den Stoßbühnenflansch, wird diese näherungsweise elastisch reflektiert. Die Strömungsgeschwindigkeit hinter der reflektierten Stoßwelle ist null, das Gas ist in Ruhe. Zusammenfassen der spezifischen Wärmen des idealen Gases zu  $\kappa$  ergibt:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v}$$

Mit der Machzahl  $M_1$ , dem Verhältnis aus Strömungsgeschwindigkeit  $u$  zu Schallgeschwindigkeit  $a$ :

$$M_1 = \frac{u_1}{a_1}$$

und

$$a_1 = \sqrt{\kappa RT_1/M},$$

mit der Molekülmasse  $M$ , können die Zustandsdaten hinter der reflektierten Stoßwelle ( $p_5$ ,  $\rho_5$ ,  $T_5$  und  $E_5$ ) aus den Daten vor der einfallenden Stoßwelle (Index 1) berechnet werden. Die Beziehung ist über die folgenden Rankine-Hugoniot-Gleichungen gegeben:

$$\frac{p_5}{p_1} = \left[ \frac{\frac{3\kappa - 1}{\kappa - 1} M_1^2 - 2}{M_1^2 + \frac{2}{\kappa - 1}} \right] \cdot \left[ \frac{\frac{2\kappa}{\kappa - 1} M_1^2 - 1}{\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1}} \right]$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{\left[ \frac{3\kappa - 1}{\kappa - 1} M_1^2 - 2 \right] \cdot \left[ 2M_1^2 + \frac{3 - \kappa}{\kappa - 1} \right]}{\left[ \frac{\kappa + 1}{\kappa - 1} \right]^2 \cdot M_1^2}$$

Werden nun die Stoßwellengeschwindigkeit, der Druck und die Temperatur des eingefüllten Gases gemessen, so lassen sich daraus die Parameter hinter der einfallenden und hinter der reflektierten Stoßwelle bestimmen. Als Näherung für die Ableitung der Zustandsdaten gilt:

1. Die Wand-Stoßwellenwechselwirkung kann vernachlässigt werden
2. Die Stoßwelle läuft in ein ideales Gas mit konstanter spezifischer Wärme
3. Die Dicke der Kontaktfläche kann vernachlässigt werden
4. Die Stoßwellenfront senkrecht zur Ausbreitungsrichtung ist homogen
5. Die Wärmetönung der Reaktion ist vernachlässigbar durch hohe Verdünnung



## 8.2 Herstellung der Mischungen

In diesem Kapitel werden die zum Teil sehr aufwendigen Herstellungsverfahren der verwendeten Testgasmischungen dargestellt, für die bereits beschriebenen Untersuchungen wie Pyrolyse von Cyclopentadien und Cyclopentadienyl und Oxidation von Cyclopentadien. Außerdem werden auch die Verfahren zur Eichung der eingesetzten Substanzen am GC-FID erläutert.

### 8.2.1 Mischungen für den $C_5H_6$ -Zerfall

Cyclopentadien wurde durch fraktionierte Destillation des Dicyclopentadien gewonnen. Die Reinheit lag bei  $> 99\%$  und wurde mit Hilfe der Massenspektrometrie kontrolliert. Zum Verdünnen der Gasmischungen wurde in allen Experimenten Argon der Reinheit  $99.9999\%$  verwendet. Zur Messung der Ausgangskonzentrationen an  $C_5H_6$  wurden Gasproben am Endflansch des Stoßrohrs gezogen. Diesen wurde als innerer Standard Propan (10ppm in Ar) zugemischt und anschließend wurde die Konzentration mit einem Gas-Chromatographen (GC) mit Flammen-Ionisationsdetektor (FID) bestimmt. Für die GC-Messungen wurde eine Kapillarsäule (DB 624, 30m, ID 0.53 mm, Filmdicke  $0.3 \mu\text{m}$ ) verwendet und die folgenden Bedingungen eingestellt: Säulentemperatur  $60^\circ\text{C}$ , Temperatur des Injektors und des Detektors  $150^\circ\text{C}$ , Trägergas 1.5 bar He ( $99.999\%$ , ECD-Qualität),  $H_2$ /Luft je 0.6 bar. Die Retentionszeit von Methan betrug dabei 17.5 s, die des Propan (innerer Standard) 19.0-19.4 s und die des Cyclopentadien zwischen 33.5 s und 36.5 s. Es konnte unter diesen Bedingungen auch auf Verunreinigungen von Dicyclopentadien untersucht werden, wobei die Retentionszeit 760 s betrug.

Die Nachweisgrenze des GC lag bei 0.5 ppm bei einem absoluten Druck von 100 mbar. Zum Vergleich zu den Proben aus dem Stoßrohr wurden Proben aus dem Mischkessel gezogen, um eine eventuelle Adsorption des Cyclopentadien an der Stoßrohrwand berücksichtigen zu können. Dabei wurde gefunden, daß die

Adsorption bei  $\leq 5\%$  liegt.

### 8.2.2 Mischungen für den $C_5H_5I$ - und $C_5H_5$ -Zerfall

Zunächst mußte das Vorläufermolekül, das sehr schnell Cyclopentadienyl-Radikale liefert, hergestellt werden. In der Literatur findet sich eine Synthesvorschrift für das Iodcyclopentadien, die von Breslow et al. entwickelt wurde [35]. Dort wird beschrieben, daß die Substanz in 2molarer Konzentration bei  $-15^\circ C$  innerhalb von acht Stunden zu 50% dimerisiert. Um das  $C_5H_5I$  dennoch bei Raumtemperatur für die Experimente aufbewahren zu können, wurde es nach dem Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff in den Mischkessel sublimiert und mit Argon verdünnt.

Das Iodcyclopentadien wurde nach folgender Vorschrift synthetisiert: Wäßrige Kaliumhydroxidlösung wird mit Iod versetzt und anschließend frisch destilliertes Cyclopentadien zugetropft. Das entstandene Iodcyclopentadien wird mit Tetradecan extrahiert und über Glaubersalz getrocknet. Danach wird es durch Vakuumdestillation gereinigt, um Rückstände von Cyclopentadien und Dicyclopentadien zu entfernen.

Für den Einfüllvorgang in den Mischkessel wurde die Kühlfalle mit dem in flüssigem Stickstoff ausgefrorenen Iodcyclopentadien mit dem Flansch, der direkt am Mischkessel angebracht ist, verbunden. Die Kühlfalle wurde vor dem Einfüllen der Substanz in den Mischkessel auf Drücke  $< 10^{-1}$  mbar abgesaugt, um eventuell eingedrungene Luft über dem gefrorenen Iodcyclopentadien zu entfernen. Dabei wurde die Kühlfalle weiterhin in flüssigem Stickstoff gekühlt. Dann wurde die Substanz bei Raumtemperatur direkt in den Mischkessel sublimiert und mit Argon verdünnt. Die Leckrate der Übergangsverbindung zwischen Kühlfalle und Mischkesselflansch lag bei  $10^{-6}$  mbar  $\cdot$  l  $\cdot$  s $^{-1}$ . Damit können Verunreinigungen durch von außen eindringenden Stickstoff oder Sauerstoff für den Einfüllvorgang auf  $< 1\%$  angenommen werden. Um die Adsorption an der Wand zu vermeiden,

wurde das Stoßrohr auf etwa 70 °C temperiert. Es wurden Proben am Mischkessel und am Endflansch des Stoßrohrs gezogen und analysiert, um eine eventuelle Adsorption des Iodcyclopentadien an der Rohrwand nachweisen zu können. Die Werte stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit von  $\pm 15\%$  überein.

Es war nicht möglich die Ausgangsmenge des Iodcyclopentadien durch Einwaage zu bestimmen, da sich die Substanz in der Kühlfalle bei Temperieren auf Raumtemperatur sofort zersetzt. Daher wurde nach dem Einfüllen die Mischung soweit verdünnt, bis ein I-ARAS-Signal im auswertbaren Bereich der Iod-Eichkurve aufgenommen werden konnte. Aus der Konzentration der Iod-Atome wurde dann unter der Annahme, daß sofortige und vollständige Zersetzung des Iodcyclopentadien in I und  $C_5H_5$  einsetzt (s. Ausführungen Kap. 4.1.3) die Ausgangskonzentration bestimmt. Diese wurde mit Messungen am GC korreliert.

Bei der Eichung des  $C_5H_5I$  am GC unter Verwendung des electron capture detector (ECD), der sich für halogenierte Substanzen normalerweise sehr gut eignet, verursachte das Iodcyclopentadien große Verunreinigungen des ECD, sodaß Messungen damit nicht möglich waren. Deshalb wurde die Analyse der Konzentration am GC mit Flammenionisationsdetektor mit einer Kapillarsäule (DB 5, 30m, ID 0.32 mm, Filmdicke  $1\mu m$ ) bei den folgenden Bedingungen durchgeführt: Säulentemperatur 140°C, Temperatur des Injektors und des Detektors 200°C, Trägergas 1.5 bar He (99.999%, ECD-Qualität), make-up-Gas 1.0 bar  $N_2$  (99.999%, ECD-Qualität),  $H_2$ /Luft je 0.6 bar. Die Nachweisempfindlichkeit konnte durch Anreicherung auf 0.8 ppm Iodcyclopentadien angehoben werden, allerdings beträgt die Unsicherheit der Konzentration bei  $c \leq 1$  ppm etwa 20%. Für die Anreicherung wurde zu der in eine 6 l-Glaskugel gezogenen Gasprobe als innerer Standard m-Xylol der Konzentration 0.5 ppm addiert. Die Mischung wurde durch eine Edelstahlkühlfalle gesaugt, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Dadurch wurde das Iodcyclopentadien ausgefroren und von überschüssigem Argon befreit. Nach dem Anreichern wurden 100 mbar Argon zugegeben. Nach einer Mischzeit

von 30 min. im Ofen bei 70°C wurde die Probe in den GC injiziert und analysiert. Wegen des sehr schwierigen Herstellungsprozesses lag die Reinheit des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>I bei  $\geq 90$  %. Da die Substanz sehr instabil ist, konnte die Mischung nicht länger als zwei Tage verwendet werden.

### 8.2.3 Mischungen für die Rekombination: C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> + H

Für die Rekombination mit Wasserstoffatomen wurden Iodcyclopentadien/Ethyljodid-Mischungen hergestellt. Ethyljodid wurde als thermische Quelle für H-Atome eingesetzt, da bei Temperaturen  $T \geq 1150$  K die H-Atome in situ entstehen ( $t \leq 30 \mu s$ ). Zunächst wurde eine Mischung von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I bekannter Konzentration im 20 l-Mischkessel hergestellt. Im 55 l-Mischkessel wurde die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>I-Mischung hergestellt. Die Konzentration des Iodcyclopentadien wurde mit Hilfe des I-ARAS-Signals bestimmt. Die Konzentration des Ethyljodid wurde mit GC/FID ermittelt. Für die Eichung des Ethyljodid wurde hierbei wieder angereichert und als innerer Standard 100 ppm n-Butan zugemischt. Da n-Butan bei der Anreicherung eine hohe Verlustrate zeigte, wurde es erst nach der Anreicherung dazugegeben. Die Edelstahlkühlfalle wurde dann im Ofen bei 70°C für 30 min. gelagert und anschließend am GC analysiert. Die Analyse am GC mit FID wurde mit einer Kapillarsäule (DB 5, 30m, ID 0.32 mm, Filmdicke 1  $\mu m$ ) bei den folgenden Bedingungen durchgeführt: Säulentemperatur 140°C, Temperatur des Injektors und des Detektors 200°C, Trägergas 1.0 bar He (99.999%, ECD-Qualität), make-up-Gas 1.0 bar N<sub>2</sub> (99.999%, ECD-Qualität), H<sub>2</sub>/Luft je 0.6 bar. Die untere Nachweisgrenze betrug 0.5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I.

Nachdem die Konzentrationen von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>I bestimmt waren, wurde die C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I-Mischung aus dem 20 l-Kessel in gewünschter Menge in den 55 l-Mischkessel zugemischt. Das Mischungsverhältnis der beiden Substanzen wurde variiert. Es wurde bei jedem Experiment die H- und die I-Absorption gemessen. Aus der H-Absorption wurde durch Extrapolation des Signals auf  $t = 0 \mu s$  die An-

fangskonzentration an H-Atomen bestimmt. Das I-ARAS-Signal setzt sich aus den Absorptionen der Iod-Atome aus dem Zerfall des Iodcyclopentadien und des Ethyliodid zusammen. Für Gesamtkonzentrationen  $\leq 2$  ppm wurde die Konzentration des  $C_5H_5I$  aus der Iod-Absorption ermittelt.

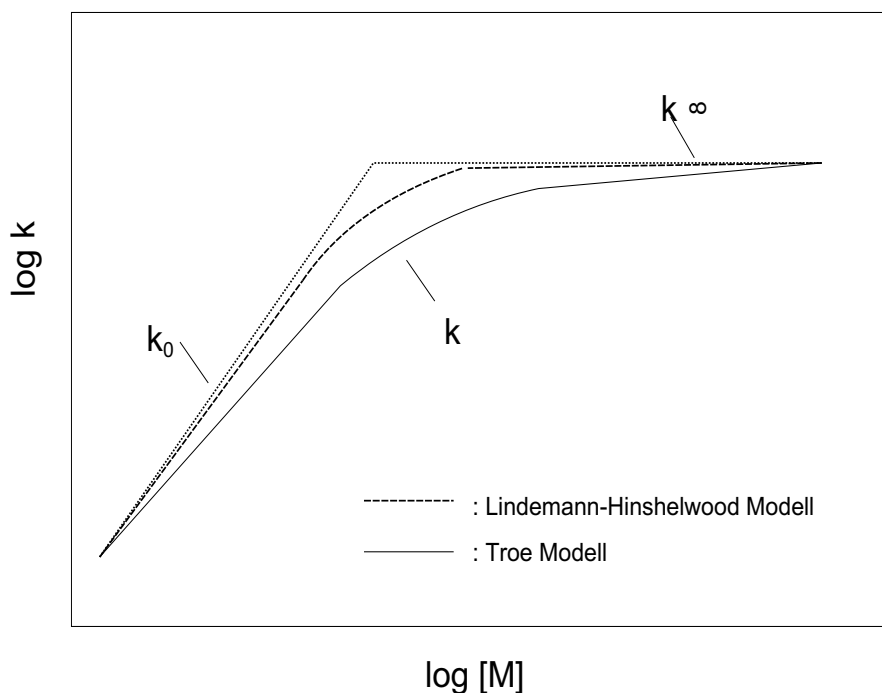
#### 8.2.4 Mischungen für die Oxidation von Cyclopentadien

Für die Herstellung der Testgasmischungen wurde zuerst das Cyclopentadien direkt in den Mischkessel eingefüllt, dessen Menge durch Einwaage bestimmt wurde. Anschließend wurde der Sauerstoff mit der Partialdruckmethode über das Probenvolumen zugemischt. Die Mischung wurde mit Argon verdünnt. Die Reinheit des  $O_2$  lag bei 99.999%, für Ar=99.9999%. Diese Mischung zeigte ein Adsorptionsverhalten, das im Rahmen der Meßgenauigkeit von  $\pm 10\%$  lag.

## 8.3 Allgemeine Reaktionskinetik

### 8.3.1 Unimolekulare Reaktionen

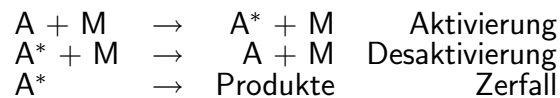
Für unimolekulare Reaktionen, d.h. Zerfallsreaktionen oder Isomerisierung, ist eine Änderung des Zeitgesetzes mit dem Druck bzw. mit der Konzentration des Inertgases M zu beobachten. Bei hoher Konzentration von M verläuft die Reaktion nach einem Zeitgesetz erster Ordnung, während sie bei abnehmendem Druck nach zweiter Ordnung abläuft. Der Bereich zwischen diesen beiden Fällen wird Fall-off-Bereich genannt. Er stellt die kontinuierliche Änderung zwischen den Reaktionsordnungen dar (s. Abb. 46).



**Abbildung 46:** Skizze der Druckabhängigkeit unimolekularer Geschwindigkeitskoeffizienten

Im Hochdruckbereich ist der Geschwindigkeitskoeffizient  $k_\infty$  druckunabhängig, während er im Niederdruckbereich ( $k_0$ ) druckproportional verläuft. Der Fall-off-Bereich verschiebt sich mit sinkender Molekülgröße zu höheren Drücken.

Das umgekehrte Verhalten ist für größer werdende Moleküle zu beobachten. Dadurch ist es problematisch, z.B. bei zweiatomigen Molekülen den Hochdruckbereich zu erreichen. Man versucht, den experimentell schwierig zu bestimmenden Geschwindigkeitskoeffizienten durch theoretische Modelle abzuschätzen. Für die Interpretation von Experimenten ist es wichtig festzustellen, wie weit der gefundene  $k$ -Wert vom Hochdruckbereich entfernt ist. Für unimolekulare Reaktionen schlug Lindemann ein Modell für den Übergang der Reaktionsordnung vor. Er erweiterte den Elementarschritt durch zwei Schritte zur Energieübertragung zwischen dem reagierenden Molekül A und einem beliebigen Stoßpartner M. Beim Stoß wird Energie übertragen und es entsteht das aktivierte Molekül A\*. Dieses verfügt über genügend Energie in den Schwingungsfreiheitsgraden, sodaß es z.B. ohne weiteren Stoß zerfallen kann.



Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten wird in drei Bereiche aufgeteilt. Dabei ergeben sich für die Geschwindigkeitskoeffizienten:

Niederdruckbereich:

$$k(T, [M]) = k_0(T) \cdot [M] \quad (1)$$

Hochdruckbereich:

$$k(T, [M]) = k_\infty(T) \quad (2)$$

Fall-off-Bereich (Troe-Modell):

$$k(T, [M]) = \frac{k_0(T) \cdot k_\infty(T) \cdot [M]}{k_0(T) \cdot [M] + k_\infty(T)} \cdot F \quad (3)$$

Im Fall-off-Bereich wird der Geschwindigkeitskoeffizient nach dem Lindemann-Hinshelwood Modell mit einem von Troe eingeführten Korrekturfaktor, dem

'broadening factor'  $F$  multipliziert. Mit diesem wird eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten.

Die Temperaturabhängigkeit unimolekularer Geschwindigkeitskoeffizienten wird mit der Arrheniusgleichung in der folgenden Form beschrieben:

$$k(T) = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/RT) \quad [s^{-1}] \quad (4)$$

$A$  ist der Vorfaktor,  $T^n$  ist ein Faktor, der für größere Temperaturbereiche eingeführt wird. Er berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit von  $A$  und der Aktivierungsenergie  $E_a$ .

### 8.3.2 Bimolekulare Reaktionen

Die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen wurden als vom Druck unabhängig angenommen. Druckabhängigkeit muß nur betrachtet werden, wenn die bimolekulare Reaktion über einen stabilen Zwischenzustand verläuft, der dann durch unimolekularen Zerfall weiterreagiert. Die Temperaturabhängigkeit wird durch den gleichen Arrheniusansatz (4) beschrieben wie für unimolekulare Reaktionen mit der Einheit  $[cm^3 mol^{-1} s^{-1}]$ .

### 8.3.3 Die Gleichgewichtskonstante

Wie in Kapitel 8.1.2 erläutert, kann die Gleichgewichtskonstante aus der Thermodynamik dargestellt werden durch:

$$K_p(T) = K_c(T) \cdot (RT)^{\Delta\nu} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{r,T}^0}{RT}\right) \quad (5)$$

und mit der van't Hoff'schen Gleichung für den Zusammenhang mit der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{r,T}^0$ :



$$\frac{\partial}{\partial T} [\ln K_p(T)] = -\frac{\Delta H_{r,T}^0}{RT^2} \quad (6)$$

Mit Hilfe der statistischen Mechanik läßt sich die Gleichgewichtskonstante aus den Zustandssummen der an der Reaktion beteiligten Moleküle berechnen. Dazu werden die spektroskopischen Daten wie Rotationskonstanten und Schwingungsfrequenzen der Substanzen benötigt. Bei einer Reaktion  $A + B \rightleftharpoons C + D$  erfolgt die Berechnung mit:

$$K_c(T) = \frac{Q_C \cdot Q_D}{Q_A \cdot Q_B} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{r,T}^0}{RT}\right) \quad (7)$$

$Q_i$  sind die Zustandssummen, die sich aus dem Produkt der translatorischen, vibratorischen, elektronischen und rotatorischen Zustandssumme berechnen lassen. Bei bekannter Gleichgewichtskonstante für eine Reaktion kann daraus durch Anpassung zwischen gemessener und berechneter Gleichgewichtskonstante mit Hilfe der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{r,T}^0$  als Parameter, die Reaktionsenthalpie am Nullpunkt bestimmt werden.

## 8.4 Geschwindigkeitskoeffizienten im Fall-off-Bereich

Der Geschwindigkeitskoeffizient für die Dissoziationsreaktion des Cyclopentadien theoretisch abgeschätzt. In diesem Kapitel werden die hierzu benötigten Gleichungen erläutert und zusammengestellt. Die verwendeten Parameter sind in der Tabelle 25 aufgelistet. Für die theoretische Abschätzung wird das Modell von Troe verwendet ([74]- [77]). Der Verlauf des Geschwindigkeitskoeffizienten im Fall-off-Bereich läßt sich nach der von Troe entwickelten Methode theoretisch berechnen. Dazu wird die Mastergleichung numerisch ohne Berücksichtigung der Rotation gelöst. Der temperatur- und druckabhängige Koeffizient wird durch die Gleichung interpoliert:

$$k(T, [M]) = \frac{k_0(T) \cdot k_\infty(T) \cdot [M]}{k_0(T) \cdot [M] + k_\infty(T)} \cdot F \quad . \quad (8)$$

Der Bruch gibt das Modell von Lindemann-Hinshelwood wieder, das die Fall-off-Kurven jedoch nicht korrekt beschreibt, die Kurven sind nicht breit genug.  $F$  ist der von Troe eingeführte Verbreiterungsfaktor, der die Ungenauigkeit im Lindemann-Hinshelwood Modell reduziert. Für die Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{\text{diss}}$  müssen der temperaturabhängige Geschwindigkeitskoeffizient an der Niederdruckgrenze  $k_0$ , sowie der am Hochdrucklimit  $k_\infty$  und der Verbreiterungsfaktor  $F$  aus Moleküleigenschaften bestimmt werden. Die Formeln dazu sind in den Arbeiten von Troe ([74]- [77]) abgeleitet. Im Folgenden werden sie zusammengefaßt.

### 8.4.1 Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten $k_\infty$ im Hochdruckbereich

Der Geschwindigkeitskoeffizient an der Hochdruckgrenze kann nach Troe aus den Eigenschaften des Übergangskomplexes abgeschätzt werden. Hier wird der Wert für  $k_\infty^{\text{diss}}$  für die Dissoziation aus dem abgeschätzten Wert für  $k_\infty^{\text{rec}}$  der Rekombination von Cyclopentadienyl mit H-Atomen bestimmt. Die Berechnung erfolgt

über den Zusammenhang mit der Gleichgewichtskonstanten:

$$k_{\infty}^{diss}(T) = k_{\infty}^{rec}(T) \cdot K_c(T) \quad (9)$$

#### 8.4.2 Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten $k_0$ im Niederdruckbereich

Für die theoretische Ermittlung des Geschwindigkeitskoeffizienten im Niederdruckbereich  $k_0$ , wird der Ansatz in der folgenden Gleichung (10) verwendet.

$$k_0 = \beta_c \cdot k_0^{sc} \quad (10)$$

- $k_0$  : Geschwindigkeitskoeffizient an der Niederdruckgrenze
- $\beta_c$  : Stoßeffektivität
- $k_0^{sc}$  : Geschwindigkeitskoeffizient an der Niederdruckgrenze für den Fall starker Stöße (strong collision)

Nach Gleichung (10) berechnet sich  $k_0$  aus dem Produkt der Stoßeffektivität  $\beta_c$  und dem Geschwindigkeitskoeffizienten im Niederdruckbereich  $k_0^{sc}$ , der mit dem Modell starker Stöße bestimmt wird. Dabei wird angenommen, daß jeder Stoß eines aktivierten Komplexes mit einem Badgasmolekül dessen Dissoziation hervorruft (strong collision model). Der Wert für die Stoßeffektivität  $\beta_c$  wird abgeschätzt. Er gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Stoß zur Dissoziation des Moleküls ausreicht. Die Berechnung von  $k_0^{sc}$  erfolgt nach Gleichung (11).

$$k_0^{sc} = Z_{LJ} \cdot [M] \cdot \frac{\rho_{vib}(E_0) \cdot RT}{Q_{vib}} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \cdot F_E \cdot F_{anh} \cdot F_{rot} \quad (11)$$

$Z_{LJ}$	:	Lennard-Jones-Stoßzahl
$M$	:	Teilchendichte
$\rho_{vib}(E_0)$	:	Schwingungszustandsdichte bei $E_0$
$Q_{vib}$	:	Zustandsumme der Schwingungen
$F_E$	:	Korrekturfaktor für die Energieabhängigkeit der Zustandsdichte der harmonischen Oszillatoren
$F_{anh}$	:	Korrekturfaktor, der die Anharmonizität der Schwingungen berücksichtigt
$F_{rot}$	:	Korrekturfaktor für die Rotation

Die Berechnung der Faktoren ist in der Literatur beschrieben [74], [76].

### 8.4.3 Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten $k$ im Fall-off-Bereich

Die Bestimmung von  $\beta_c$  erfolgt über Gleichung (12) mit Hilfe des Wertes  $\alpha$ .

$$\beta_c = \left( \frac{\alpha}{\alpha + F_E \cdot RT} \right)^2 \quad (12)$$

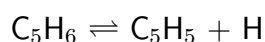
Der temperaturabhängige Faktor  $\alpha$  wird nach Troe für den Ansatz der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Energieniveaus  $E_i$  und  $E_j$  eingeführt und beschreibt den Energietransfer bei Stößen.  $\alpha$  wird nach Gleichung (13) bestimmt.

$$\alpha(T) = \alpha_0 \left( \frac{T}{1000K} \right)^n \quad (13)$$

Für die mittlere pro Stoß übertragene Energie  $\langle \Delta E_{tot} \rangle$  gilt:

$$- \langle \Delta E_{tot} \rangle = \frac{\alpha^2}{\alpha + F_E \cdot RT} \quad (14)$$

$\alpha$  und  $n$  wurden für die Berechnung der Zerfallsreaktion



zu 1.1 bzw. 1 gewählt. Damit wird  $\langle \Delta E_{tot} \rangle$  etwa temperaturunabhängig. Der Faktor  $F_E$  in Gleichung (12) beschreibt die Energieabhängigkeit der Energiezustandsdichten oberhalb der Schwellenenergie  $E_0$ .

$$F_E = \sum_{\nu=0}^{s-1} \frac{(s-1)!}{(s-1-\nu)!} \cdot \left( \frac{RT}{E_0 + a(E_0) \cdot E_z} \right)^\nu \quad (15)$$

Der Verbreiterungsfaktor  $F$  wird bestimmt über die Verknüpfung mit den Verbreiterungsfaktoren  $F^{sc}$  und  $F^{wc}$ :

$$F = F^{sc} \cdot F^{wc} \quad (16)$$

$F^{sc}$  : Verbreiterungsfaktor für den Fall starker Stöße (strong collision)  
 $F^{wc}$  : Verbreiterungsfaktor für den Fall schwacher Stöße (weak collision)

Die beiden Verbreiterungsfaktoren werden mit Hilfe der Kasselparameter  $S_k$  und  $B_k$  bestimmt. Die Gleichungen werden hier zusammengefaßt. Den Zusammenhang zwischen dem Geschwindigkeitskoeffizienten im Fall-off-Bereich und dem Faktor  $F$  zeigt Gleichung (3). Bei hohen Temperaturen ist:

$$\log F^{sc} = \frac{\log F_{cent}^{sc}}{1 + \left( \frac{\log(k_0/k_\infty) + a}{N \pm \Delta N^{sc}} \right)^2} \quad (17)$$

$$a = -0.12$$

$$N^{sc} = 0.75 - 1.27 \cdot \log F_{cent}^{sc}$$

$$\Delta N^{sc} = 0.1 + 0.6 \cdot \log F_{cent}^{sc}$$

$\log F^{sc}$  wird folgendermaßen modelliert:

$$-\log F_{cent}^{sc} = \frac{(1.06 \cdot \log S_K)^{2.2}}{1 + C_1 \cdot S_K^{C_2}} \quad (18)$$

$$C_1 = 0.1 \cdot \exp(2.5 \cdot B_T^{-1} - 0.22 \cdot B_T - 6 \cdot 10^{-10} \cdot B_T^6) \quad (19)$$

$$C_2 = 1.9 + 4.6 \cdot 10^{-5} \cdot B_T^{2.8} \quad (20)$$

$$S_K = 1 + \frac{U_{vib}^\#}{RT} \quad (21)$$

$$B_T = \left( \frac{S_K - 1}{s - 1} \right)^{0.6} \cdot B_K \quad (22)$$

$$B_K = \frac{S_K - 1}{s - 1} \cdot \frac{E_0 + a(E_0) \cdot E_Z}{RT} \quad (23)$$

$a(E_0)$  : Korrekturfaktor nach Whitten-Rabinovitch

$$a(E_0) = 1 - \beta_{wr} \cdot w \quad (24)$$

$$\log w = -1.056 \cdot \left( \frac{E}{E_Z} \right)^{0.25} \quad (25)$$

$$\beta_{wr} = (s - 1) \cdot \frac{\sum \nu_i^2}{(\sum \nu_i)^2} \quad (26)$$

- $E_0$  : Potentialschwelle
- $E_Z$  : Nullpunktenergie
- $\nu_i$  : Schwingungsfrequenzen
- $s$  : Anzahl der Schwingungen.

$\log F_{cent}^{wc}$  berechnet sich aus:

$$\log F^{wc} = \frac{\log F_{cent}^{wc}}{1 + \left( \frac{\log(k_0/k_\infty) + c}{N^{wc} - d \cdot \log(k_0/k_\infty) + c} \right)^2} \quad (27)$$

mit  $\log F^{wc} = 0$  für starke Stöße, also wenn  $\beta_c = 1$  ist.

$$\log F_{cent}^{wc} = 0.14 \cdot \log \beta_c \quad (28)$$

$$N^{wc} = 0.7 + 0.3 \cdot S_K + 0.25 \cdot \beta_c \quad (29)$$

$$c = 0.085 \cdot S_K - 0.17 \cdot \log \beta_c \quad (30)$$

$$d = -0.2 - 0.12 \cdot \beta_c \quad (31)$$

In den Tabellen 23 und 24 sind die Molekülparameter von Cyclopentadien und Cyclopentadienyl und weitere benötigte Parameter, die für die Berechnung verwendet wurden, zusammengestellt. Die Frequenzen für Cyclopentadien wurden der Arbeit von Dorofeeva et al. [61] entnommen, die Frequenzen des Cyclopentadienyl-Radikals der Arbeit von Burcat et al. [62]. Da die Frequenzen für das  $C_5H_5$ -Radikal bei Burcat für die  $C_{2v}$ -Symmetrie gelten, ergibt sich daraus ebenfalls eine Unsicherheit in der Reaktionsenthalpie für das Radikal. Diese ist jedoch nur gering, da die Frequenzen nur in die Berechnung der Schwingungszustandssumme eingehen und daher nicht stark ins Gewicht fallen.

Symmetrie; Symmetriezahl	$C_{2v}$ ; $\sigma = 2$
Frequenzen [cm <sup>-1</sup> ] (Entartung)	3091(1), 3105(1), 2886(1), 1500(1), 994(1), 959(1), 1100(1), 925(1), 1106(1), 1090(1), 700(1), 664(1), 805(1), 350(1), 3075(1), 3043(1), 2900(1), 1580(1), 915(1), 1378(1), 1239(1), 1365(1), 1292(1), 941(1), 891(1), 802(1), 516(1)
Rotationskonstanten	$A_0 = 0.147 \text{ cm}^{-1}$ $B_0 = 0.275 \text{ cm}^{-1}$ $C_0 = 0.298 \text{ cm}^{-1}$

**Tabelle 23:** Molekülparameter des Cyclopentadien

Symmetrie; Symmetriezahl	$D_{5h}$ ; $\sigma = 10$
Frequenzen [cm <sup>-1</sup> ] (Entartung)	3040(5), 1404(1), 1364(1), 1337(1), 1275(1), 1201(1), 1080(1), 982(1), 954(1), 917(1), 902(1), 893(1), 833(1), 814(1), 766(1), 709(1), 702(1), 652(1), 496(1), 484(1)
Rotationskonstanten	$A_0 = 0.148 \text{ cm}^{-1}$ $B_0 = 0.272 \text{ cm}^{-1}$ $C_0 = 0.309 \text{ cm}^{-1}$

**Tabelle 24:** Molekülparameter des Cyclopentadienyl-Radikals

Parameter	Wert
$\alpha$	1.1
$n_\alpha$	1
$\beta_c$	0.03
$\langle \Delta E_{tot} \rangle$	110 cm <sup>-1</sup>

**Tabelle 25:** Weitere benötigte Parameter für die Fall-off-Analyse



## 8.5 Thermodynamische Daten

In der Tabelle 26 sind die thermodynamischen Daten der für diese Arbeit relevanten Substanzen zusammengefaßt.

Substanz	$\Delta H_{f,298}^0$ [kcal/mol]	Referenz
$C_6H_6$	19.8	[78]
$C_6H_5$	78.5	[78]
$C_5H_6$	32.4	[64]
$C_5H_6$ (A)	79.0	[78]
$C_5H_5$ -c	$62.5 \pm 1.0$	d.A.
$C_5H_5$ -La	128.0	[31]
(Propinylvinyl)		
$C_5H_5$ -Lb	120.0	[31]
(Allenylvinyl)		
$C_5H_4$ -La	111.1	[31]
$C_5H_4$ -Lb	106.1	[31]
$C_5H_4$ -c	131.8	[31]
$C_5H_4O$	10.0	[58]

Substanz	$\Delta H_{f,298}^0$ [kcal/mol]	Referenz
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> OO	42.0	[58]
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OOH	32.0	[58]
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	128.2	[31]
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	72.2	[64]
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	44.3	[78]
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (B)	66.0	[78]
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	40.4	[64]
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	82.7	[78]
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	121.6	[31]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	54.2	[31]
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	71.0	[31]
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	36.0	[78]
CH <sub>2</sub> CO	-12.4	[64]
CH <sub>2</sub> O	-25.9	[31]
CH <sub>2</sub>	93.3	[78]

Substanz	$\Delta H_{f,298}^0$ [kcal/mol]	Referenz
CO	-26.4	[78]
HCCO	42.4	[78]
HCO	10.4	[78]
H <sub>2</sub> O	-57.8	[78]
HO <sub>2</sub>	2.5	[78]
OH	9.3	[78]
O	59.5	[78]
H	52.1	[31]

**Tabelle 26:** Thermodynamische Daten der zur Modellierung benötigten Moleküle, d.A.: diese Arbeit

## Literatur

- [1] Bittker, B.A., *Comb. Sci. Tech.* 79 (1991), 49.
- [2] Emdee, J.L., Brezinsky, K., Glassman, I., *J. Phys. Chem.* 96 (1992), 2151-2161.
- [3] Brezinsky, K., *Prog. Energy Comb. Sci.* 12 (1986), 1-24.
- [4] Frenklach, M., Clary, D.W., Gardiner, W.C., Jr., Stein, S.E., 20<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1985), 887-901.
- [5] Miller, J.A., Melius, C.F., *Comb. Flame* 91 (1992), 21.
- [6] Melius, C.F., Colvin, E.C., Marinov, N.M., Pitz, W.J., Senkan, S.M., 26<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1996) 685-692.
- [7] Frenklach, M., Wang, H., *J. Phys. Chem.* 98 (1994), 11456-11489.
- [8] Colket, M.B., Seery, D.J., 25<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1994), 883-891.
- [9] Marinov, N.M., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Castaldi, M.J., Senkan, S.M., *Comb. Sci. Tech.* 116-117 (1996), 211-287.
- [10] Gear, C.W., *Commun., ACM* 14 (1971), 176.
- [11] Greene, E.F., Toennies, J.P., *Chemische Reaktionen in Stoßwellen*, Steinkopff-Verlag Darmstadt, 1959.
- [12] Braun-Unkhoff, M., *Dissertation, DLR, Stuttgart*, 1990.
- [13] Just, Th. in 'Shock Waves in Chemistry' (Lifshitz, A.), M. Decker, New York (1981) 279.

- [14] Appel, D., Appleton, J.P., 15<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1975) 701.
- [15] Frank, P., Just, Th., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89 (1985), 181.
- [16] Herzler, J., Dissertation, DLR, Stuttgart, 1994.
- [17] Horn, C., Dissertation, DLR, Stuttgart, 1997.
- [18] Frank, P., Just, Th., in: Shock Tubes and Waves, Eds. Archer, R.D., Milton, B.E., Sidney Shock Tube Symposium Publishers, Sydney (1983), 705.
- [19] Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of diatomic Molecules, 2<sup>nd</sup> edition, D. van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, Toronto, London, New York, 1950.
- [20] Dean, A.M., J. Phys. Chem. 94 (1990), 1432-1439.
- [21] Chen, C.-J., Back, M.H., Back, R.A., Can. J. Chem. 53 (1975), 3580-3590.
- [22] Lovell, A.B., Brezinsky, K., Glassman, I., 22<sup>nd</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1989) 1063-1074.
- [23] Brezinsky, K., Litzinger, T.A., Glassman, I., Int. J. Chem. Kinetics 16 (1984), 1053.
- [24] Zhong, X., Bozzelli, J.W., J. Phys. Chem. A 102 (1998), 3537-3555.
- [25] Gey, E., Ondrushka, B., Zimmermann, G., J. Prakt. Chem. 329 (3) (1987), 511-519.
- [26] Butler, R.G. Msc. Thesis Princeton University (1992).
- [27] Bruinsma, O.S.L., Tromp, P.J.J., de Sauvage Nolting, H.J.J., Moulijn, J.A., FUEL 67 (1988), 334-340.

- [28] Colket, M.B., "Eastern States Section of Combustion Institute annual meeting", Orlando, Paper No. 1 (1990).
- [29] Burcat, A., Dvinyaninov, M., *Int. J. Chem. Kinetics* 29 (7)(1997), 505-514.
- [30] Kern, R.D., Zhang, Q., Yao, J., Jursic, B.S., Tranter, R.S., Greybill, M.A., Kiefer, J.H., 27<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1998), in Druck.
- [31] Melius, C.F., 'Heats of Formation at 298K and error estimate' Sandia National Laboratories (1997), <http://herzberg.ca.sandia.gov/~melius>
- [32] Walsh, R., Wells, J.M., *Int. J. Chem. Kinetics* 7 (1975), 319-329.
- [33] Roy, K., Horn, C., Frank, P., Slutsky, V., Just, Th., 27<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1998), in Druck.
- [34] Manion, J.A., Louw, R., *J. Phys. Chem.* 93 (1989), 3563- 3574.
- [35] Breslow, R., Hoffman, J.M., *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972), 2110.
- [36] Wintergerst, K., Dissertation, DLR, Stuttgart, 1993.
- [37] Baulch, D.L., Duxbury, J., Grant, S.J., Montague, D.C., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10 (1981) Suppl. 1.
- [38] Lorenz, K., Wagner, H. Gg., Zellner, R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979), 556.
- [39] Burcat, A., McBride, B., Rabinowitz, M., Technion Aerospace Reports Haifa, Israel 657 (1990).
- [40] Benson, S.W., *Thermochemical Kinetics*, J. Wiley, New York, 1976.
- [41] Wu, C.H., Kern, R.D., *J. Phys. Chem.* 91 (1987), 6291-6296.

- [42] 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., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23 (1994): 847.
- [43] Scherer, S., DLR, Stuttgart, persönliche Mitteilung.
- [44] Kumaran, S.S., Su, M.-C., Lim, K.P., Michael, J.V., 26<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1996), 605-611.
- [45] Wang, H., Brezinsky, K., *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), 1530-1541.
- [46] Naumann, C., Dissertation, DLR, Stuttgart, 1998.
- [47] Bittner, J.D., Howard, J.B., 18<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1980), 1105.
- [48] Messungen von P. Frank 1984, persönliche Mitteilung.
- [49] Frank, P., Bhaskaran, K.H., Just, Th., 21<sup>st</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1986), 885-893.
- [50] Miller, J.A., Melius, C.F., 22<sup>nd</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1989), 1031.
- [51] Harris, S.J., Weiner, A.M., Blint, R.J., *Comb. Flame* 72 (1988), 91-109.
- [52] Glarborg, P., Hadvig, S., Reaction Rate Survey for Natural Gas Combustion, Nordic Gas Technology Centre, TU of Denmark (1991).
- [53] Slagle, I.R., Gutman, D., 21<sup>st</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1986), 875-883.
- [54] Bowman, C.T. et al., [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)

- [55] Miller, J.A. and C.T. Bowman: Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion. Prog. Energy Combust. Sci., Vol.15, 1989.
- [56] Timonen, R.S., Ratajczak, E., Gutman, D., Wagner, A.F., J. Phys. Chem. 91 (1987), 5325.
- [57] Hsu, C.-C., Mebel, A.M., Lin, M.C., J. Chem. Phys., 105 (1996), 2346.
- [58] Just, Th., persönliche Mitteilung.
- [59] Curran, H.J., Gaffuri, P., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Comb. Flame 114 (1998), 149-177.
- [60] Mebel, A.M., Lin, M.C., J. AM. Chem. Soc. 116 (1994), 9577- 9584.
- [61] Dorofeeva, O.V., Gurvich, L.V., Jorish, V.S., J. Phys. Chem. Ref. Data Vol. 15, No. 2 (1986), 437.
- [62] Burcat, A., Karni, M., Oref, I., J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 20 (1991), No.4, 665-683.
- [63] Chase, M.W., Davies, C.A., Downey, J.R., Frurip, D.J., McDonald, R.A., Syverud, A.N., J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14 (1985) Suppl. 1, JANAF Thermochemical Tables, 3<sup>rd</sup> edition.
- [64] Burcat, A., McBride, B., '1997 Ideal Gas Thermodynamic Data for Combustion and Air-Pollution Use', Technion Aerospace Engineering Report TAE 804, 1997.
- [65] Liebling, G.R., McConnell, H.M., J. Chem. Phys. 42 (1965), 3931.
- [66] Ohnishi, S.-I., Nitta, I., J. Chem. Phys. 39 (1963), 2848.
- [67] Meyer, R., Graf, F., Ha, T.-K., Günthard, Hs.H., Chem. Phys. Lett. 66 (1979), 65.



- [68] Ha, T.-K., Meyer, R., Günthard, Hs.H., Chem. Phys. Lett. 69 (1980), 510.
- [69] Borden, W.T., Davidson, E.R., J. Am. Chem. Soc. 101:14 (1979), 3771.
- [70] Clark, T., Chandrasekhar, J., von Rague Schleyer, P., J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1980, 265.
- [71] McMillen, D.F.; Golden, D.M., Ann. Rev. Phys. Chem. 33 (1988), 493-532.
- [72] DeFrees, D.J., Mclver, R.T., Hehre, W.J., J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), 3334-3338.
- [73] Bischof, P., J. Am. Chem. Soc. 99 (1977), 8145-8149.
- [74] Troe, J., J. Chem. Phys. 66 (1977), 4745.
- [75] Troe, J., J. Chem. Phys. 66 (1977), 4758.
- [76] Troe, J., J. Phys. Chem. 83 (1979), 114.
- [77] Troe, J., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87 (1983), 161.
- [78] NIST, Standard Reference Database 25, Version 2.01 (1994).

## Lebenslauf

Name: Karin Roy  
Geburtstag: 25.7.1968  
Geburtsort: Frankfurt/Main  
Eltern: Dr. Smritindu Roy  
Dr. Vera Roy, geb. Sparing

Schulbildung: 1974-1978: Textor-Grundschule Frankfurt/Main.  
1978-1987: Schiller-Gymnasium Frankfurt/Main,  
Abitur Mai 1987.

Hochschulbildung: 10/1987  
-12/1993: Studium der Chemie an der  
Technischen Hochschule, Darmstadt,  
Abschluß: Diplom-Ingenieur.

Industrietätigkeit: 3/1994  
-7/1994: Firma E. Merck, Darmstadt,  
Prozeßrückführung von chemischen  
Reststoffen.

Wissenschaftliche 11/1994  
Tätigkeit: - 12/1998: Anfertigung der Dissertation am  
Institut für Verbrennungstechnik,  
Deutsches Zentrum für Luft- und  
Raumfahrt (DLR), Stuttgart,  
unter der Leitung von Prof. Dr. Th. Just.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit von November 1994 bis Dezember 1998 am Institut für Verbrennungstechnik des Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart unter der Leitung von Prof. Dr. Th. Just durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Th. Just danke ich für die freundliche Aufnahme in sein Institut, die Stellung des Themas und die engagierte Betreuung.

Herrn Prof. Dr. M. Hauser danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Frank für die Einweisung in das Gebiet, seine stete Diskussionsbereitschaft und die hilfreichen Ratschläge während der Durchführung dieser Arbeit.

Außerdem danke ich Frau Dr. M. Braun-Unkloff für ihre stete Gesprächsbereitschaft.

Weiterhin möchte ich mich bei N. Ackermann und M. Kallfass für die tatkräftige Unterstützung und Hilfsbereitschaft bedanken.

Ebenso möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe Chemie bedanken, für die Herstellung schwierigster und exotischer Substanzen: Dr. C. Wahl, M. Kapernaum, Silke Wintrich und Thomas Scharl.

Frau Ott danke ich für die zuverlässige Betreuung des Simulationsprogramms.

Ich danke meinen Kolleginnen und Kollegen Anke, Clemens, Christof, Dehuan, Dietmar, Stefan und der Mensarunde: Jutta, Olaf, Joachim, Yorck, Oliver, Peter und nicht zu vergessen Reinhold und Harry für Unterstützung aller Art.

Besonders möchte ich mich bei Carsten für sein Verständnis bedanken.

Und schließlich möchte ich mich bei meiner Familie für ihre Unterstützung bedanken.