

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6498

Experimentelle und numerische Untersuchung des Benzolabbaus im Strömungsreaktor bei mittleren Temperaturen

A. Schöbel

**Institut für Kern- und Energietechnik
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren**

Dezember 2000

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6498

**Experimentelle und numerische Untersuchung
des Benzolabbaus im Strömungsreaktor
bei mittleren Temperaturen***

A. Schöbel

Institut für Kern- und Energietechnik
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

*Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität
Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2000

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

Kurzfassung

Experimentelle und numerische Untersuchung des Benzolabbaus im Strömungsreaktor bei mittleren Temperaturen

Die Verbrennungsführung in Müllverbrennungsanlagen muss einen vollständigen Ausbrand von aromatischen Kohlenwasserstoffen aufgrund ihres krebserregenden Potentials garantieren können. Die Kontrolle der aromatischen Emissionen durch Primärmaßnahmen führt zur Kosteneinsparung bei der Rauchgasreinigung. Ein grundlegendes Verständnis der Bildung und des Abbaus dieser gesundheitsschädlichen Stoffe ist deshalb von praktischem Interesse. Lokale Gebiete, in denen kalte Strömungen oder brennstoffreiche Mischungen auftreten, können Quellen aromatischer Emissionen sein.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Benzoloxidation unter typischen Bedingungen in den Ausbrandzonen von Müllverbrennungsanlagen zu untersuchen. Die experimentellen Ergebnisse stellen eine umfassende Datenbank für die Verifikation von Benzolmechanismen dar.

Die Experimente werden in einem Strömungsreaktor innerhalb des Temperaturbereiches von 850 K bis 960 K bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die Oxidation des Benzols wird als eine Funktion der Verweilzeit, Temperatur und Sauerstoffkonzentration in einer Rauchgasumgebung untersucht. Typische Benzolprodukte sind Phenol, Acetylen und hohe Konzentrationen von anoxidierten Kohlenwasserstoffen. Bei tiefen Temperaturen wird eine Hemmung des Benzolabbaus mit zunehmendem Sauerstoffgehalt beobachtet.

Experimentell bestimmte Teilchenprofile werden mittels der in der Literatur gängigen Benzolmechanismen simuliert. Außer für Benzol wird eine schlechte Übereinstimmung zwischen den Modellen und den Experimenten gefunden. Deshalb wurde der Mechanismus von Zhang und McKinnon unter Anwendung von Reaktionsfluss- und Sensitivitätsanalyse modifiziert. Die mit dem modifizierten Mechanismus durchgeführte Simulation der Benzoloxidation zeigt in Bezug auf die experimentellen Daten eine sehr gute Übereinstimmung für den untersuchten Temperaturbereich und für brennstoffreiche sowie brennstoffarme Mischungen.

Abstract

Experimental Study and Modeling of Benzene Oxidation at Middle Temperatures

The combustion conditions in waste incinerators have to ensure the complete destruction of aromatic compounds due to the carcinogenic potential of these compounds. The control of aromatic emissions by primary methods reduces the costs of the flue gas cleaning processes. A fundamental understanding of the formation and destruction of these hazardous compounds during the combustion process are therefore of practical interest. Local regions where cold or fuel rich conditions are encountered might be the sources of aromatic emissions.

The objective of this work is to investigate benzene oxidation in typical conditions encountered within the burnout zones of waste incinerators. Our experimental results provide an extensive database for the verification of benzene mechanisms.

The experiments are carried out in a plug flow reactor operating temperatures in the range of 850 *K* to 960 *K*, and at atmospheric pressure. The oxidation of benzene is studied in a flue gas environment as a function of residence time, temperature and oxygen concentration. Typical benzene products are phenol, acetylene, and high amounts of partially oxidized hydrocarbons. At low temperatures a retardation of the benzene conversion with increasing oxygen concentration is observed.

Measured species profiles are modeled using well-known detailed benzene mechanisms reported in the literature. Except for benzene poor agreement is found between theory and experiments. Therefore the benzene mechanism by Zhang and McKinnon has been modified applying reaction path and sensitivity analysis. Applying the modified mechanism to simulate the benzene oxidation results in a very good agreement with respect to the experimental data for the examined temperature range, and for both rich and lean conditions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	2
2	Benzolmechanismus	5
3	Experimenteller Aufbau	11
3.1	Konzeption	11
3.2	Versuchsaufbau	12
3.2.1	Gasdosierung	12
3.2.2	Benzol-Sättiger	14
3.2.3	Strömungsreaktor	14
3.3	Qualifizierung des Strömungsreaktors	19
3.3.1	Qualität der Einmischung	19
3.3.2	Charakterisierung der Strömung	21
3.3.3	Bestimmung der Verweilzeit	24
4	Messtechnik	27
4.1	Temperaturmessung	27
4.2	Probennahme	31
4.3	Quantitative Analytik	33
4.3.1	Online-Gasanalytoren	33
4.3.2	Gaschromatographische Analyse	34
4.3.3	HPLC-Analytik	35

5	Darstellung der Messergebnisse	39
5.1	Messprogramm	39
5.2	Temperaturprofile	41
5.3	Konzentrationsprofile	42
5.3.1	Konzentrationsprofile bei $T = 960\text{ K}$ und sauerstoffreichen Bedingungen	43
5.3.2	Einfluss der Temperatur auf die Benzoloxidation	49
5.3.3	Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Benzoloxidation	51
6	Simulation des Benzolabbaus	57
6.1	Startbedingungen	58
6.2	Vergleich gängiger Benzolmechanismen	60
6.3	Modifikation des Benzolmechanismus	64
6.4	Anwendung des modifizierten Mechanismus	86
6.4.1	Speziesprofile bei der Stöchiometrie $\phi_{Benzol} = 0,8$ und $T = 960\text{ K}$	86
6.4.2	Variation der Stöchiometrie bei $T = 960\text{ K}$	89
6.4.3	Einfluss der Startradikalkonzentrationen	92
6.4.4	Einfluss der Temperatur bei $\phi_{Benzol} = 0,5$	93
7	Zusammenfassung	95
A	Symbole	99
B	Grundlagen der Verbrennung	103
B.1	Chemische Reaktionskinetik	103
B.2	Radikalmechanismus der Verbrennung	107
C	Messtechnik	111
C.1	Schlierenoptik	111
C.2	Thermoelement-Sonde	112
C.3	Quantitative Analytik	113

D	CHEMKIN	117
D.1	Modellierung mit CHEMKIN	117
D.1.1	Erhaltungsgleichungen für laminare eindimensionale Vor- mischflammen	117
D.1.2	Die Unterprogramme PREMIX und SENKIN	120
D.1.3	Startbedingungen für die durchgeführten Rechnungen mit PREMIX und SENKIN	122
E	Modellierung des Benzolabbaus	124
E.1	Vergleich der Mechanismen	124
E.2	Sensitivitätsanalysen	125
E.3	Modifizierter Mechanismus	127
	Literatur	137

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Die Lagerung von Müll in Deponien ist die älteste und einfachste Methode der Müllentsorgung. Jedoch hat sich in den dichtbesiedelten Gebieten die Entsorgung des Mülls durch Verbrennung durchgesetzt, da sie eine Reduktion des Müllvolumens und gleichzeitig die Energierückgewinnung ermöglicht. In Abbildung 1.1 ist eine typische Müllverbrennungsanlage mit Rostfeuerung dargestellt.

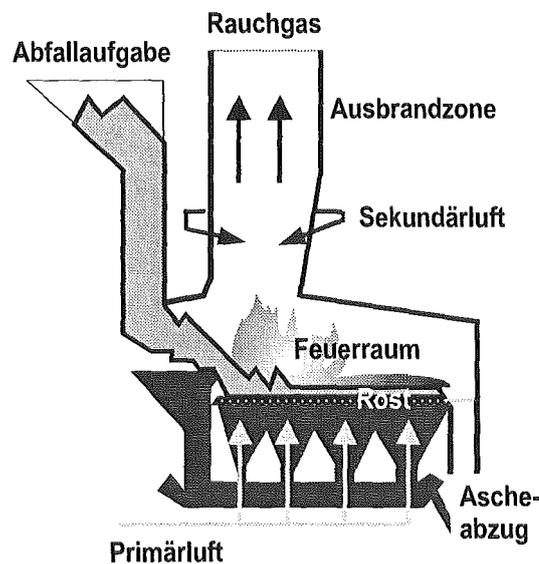


Abbildung 1.1: Prinzip einer Müllverbrennungsanlage mit Rostfeuerung

Der Müll wird über die Abfallaufgabe zugeführt und brennt mit der von unten eingespeisten Primärluft auf dem sich bewegenden Rost. Am Ende des Rostes werden die ausgebrannte Schlacke und die Asche abgezogen. In der Ausbrandzone wird Sekundärluft durch Düsen in der Brennkammerwand eingespeist, um mit hohen Sauerstoffgehalten einen vollständigen Ausbrand

des Rauchgases zu erreichen. Anschließend durchläuft das Rauchgas eine aufwendige Rauchgasreinigung.

Müll ist ein sehr heterogener Brennstoff, dessen optimale Verbrennung eine schwierige Aufgabe ist. Die 17. Bundes-Immissionsschutzverordnung (17. BImSchV) schreibt die Prozessgrößen der Ausbrandzone vor, um einen vollständigen Ausbrand zu garantieren. Das Rauchgas muss bei Temperaturen von $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei Sauerstoffkonzentrationen größer als 6 % über 2 Sekunden lang im Feuerraum geführt werden. Zusätzlich zur Ausbrandzone sind kostenintensive Rauchgasreinigungsstrecken notwendig, um die gesetzlich vorgeschriebenen Schadstoffgrenzwerte einzuhalten. Heute versucht man die Kosten der Sekundärmaßnahmen zu senken, indem die Schadstoffbildung bereits durch Primärmaßnahmen während des Verbrennungsprozesses minimiert wird.

In der Ausbrandzone von Müllverbrennungsanlagen wird der aromatische Kohlenwasserstoff Benzol in messbaren Konzentrationen nachgewiesen, obwohl die gesetzlich vorgeschriebenen Prozessbedingungen eingehalten werden. Anlagenbedingte lokale Abweichungen von den Prozessbedingungen können die Ursache für eine Bildung oder einen unzureichenden Abbau des Benzols sein. Um mit Primärmaßnahmen die Benzolemissionen zu kontrollieren, müssen die chemisch-kinetischen Vorgänge in der Ausbrandzone zuerst verstanden werden.

Nicht nur bei Müllverbrennungsanlagen sondern auch bei anderen technischen Verbrennungssystemen werden Benzolemissionen gemessen. Der Verkehr trägt zu einem großen Teil an den Emissionen von Aromaten bei. Zum Beispiel enthält unverbleites Benzin bis zu 32 % Aromaten, wobei der Benzolanteil 1,6 % beträgt (Sawyer (1992)). Kerosin, das als Kraftstoff für Flugzeuge eingesetzt wird, besteht aus 20 % Aromaten und Naphthene (Guéret, C. (1989)). Des Weiteren neigen aromatische Brennstoffe stärker als aliphatische Verbindungen zur Rußbildung (Haynes und Wagner (1980)). Das mechanistische Verständnis der Oxidation von Aromaten in der Verbrennungstechnik ist von grundsätzlichem Interesse und kann helfen, die gesundheitsschädlichen Emissionen von Aromaten und Ruß zu reduzieren.

1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, die chemisch-kinetischen Vorgänge beim Benzolabbau in der Ausbrandzone von Müllverbrennungsanlagen zu untersuchen. Benzol ist einer der wichtigsten Vertreter der aromatischen Kohlenwasserstoffen, dessen Abbaumechanismus in Rauchgasströmungen noch wenig untersucht wurde. Bei Einhaltung der gesetzlich vorgegebenen Prozessparameter der 17. BImSchV, sollte das Benzol vollständig abgebaut werden. Kalte Strömungsgebiete oder fette Rauchgaszonen können jedoch in der Ausbrandzone zur unvollständigen Verbrennung des Benzols führen. Sinken die Temperaturen in den kalten Zonen in den Bereich der Niedertemperaturkinetik (T

$< 900\text{ K}$), beginnen Reaktionen mit Peroxiden, Aldehyden, Carbonsäuren an Einfluss zu gewinnen (siehe z.B. Chevalier, Warnatz und Melenk (1990)). Der Abbaumechanismus wird wesentlich komplexer und damit schwieriger zu beschreiben. Für diesen Temperaturbereich liegen nur wenige kinetische Untersuchungen vor. Die in der Literatur gängigen Benzolmechanismen sind meist bis zu dem mittleren Temperaturbereich ($900\text{ K} < T < 1100\text{ K}$) überprüft. Sie eignen sich nicht, die Reaktionskinetik bei den niederen Temperaturen detailliert vorherzusagen. Um die Gewichtung der Einflussfaktoren Rauchgas, Stöchiometrie, Temperatur und Verweilzeit für die Schadstoffbildung bei Temperaturen $T < 1000\text{ K}$ zu kennen, muss der Benzolabbau detailliert experimentell untersucht werden.

In einer Müllverbrennungsanlage kann der Einfluss eines Prozessparameters auf den Ausbrand und die Schadstoffbildung nur integral gemessen werden. Um die Reaktionskinetik einer Spezies beschreiben zu können, muss der Konzentrationsverlauf der Produkte in Abhängigkeit von Temperatur, Verweilzeit und Stöchiometrie gemessen werden. Da dies in einem technisch komplexen System wie in einer Müllverbrennungsanlage nicht möglich ist, wird die Reaktionskinetik in einem laminaren Strömungsreaktor (siehe Abbildung 1.2) im Labormaßstab untersucht.

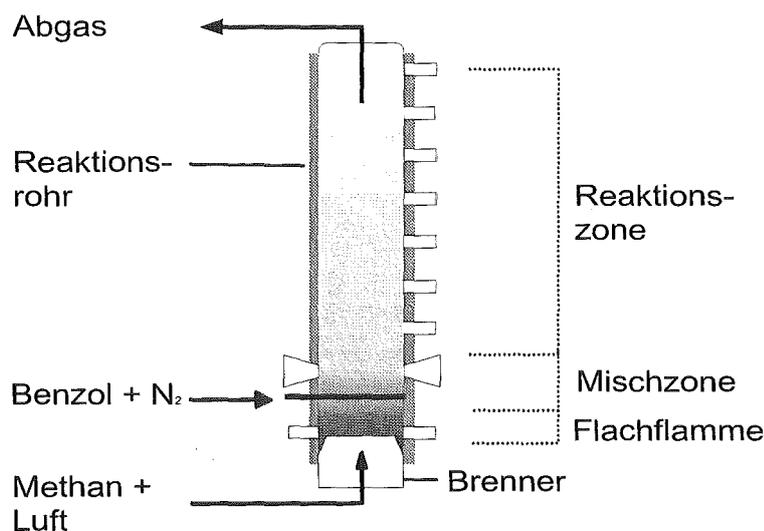


Abbildung 1.2: Strömungsreaktor

Hierzu wird das Benzol in den Rauchgasstrom einer Methanflamme analog den Bedingungen in der Ausbrandzone eingebracht. Unter Variation der Temperatur ($850\text{ K} < T < 960\text{ K}$) und des Sauerstoffgehaltes des Rauchgases ($0\% < O_2 < 4,5\%$) werden die Konzentrationsprofile des Benzols und seiner Produkte als Funktion der Verweilzeit ($\tau < 3\text{ s}$) gemessen. Eine umfassende Analytik wird zur Bestimmung des Produktspektrums eingesetzt.

Die Oxidation von Benzol ist ein sehr komplexer chemischer Prozess, der besonders in Bezug auf die Ringöffnung noch nicht vollständig verstanden ist. Ein Vergleich der experimentell ermittelten und mit CHEMKIN berechneten Konzentrationsprofile ermöglicht die Überprüfung der Benzolmechanismen.

Der Benzolabbau kann relativ gut simuliert werden, jedoch bestehen noch Unsicherheiten bei den Bildungs- und Abbaukanälen der Benzolprodukte und vor allem der anoxidierten Kohlenwasserstoffe. In Rahmen dieser Arbeit wird auf den umfassenden Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) ausführlich eingegangen und mit aktuellen kinetischen Daten modifiziert, um eine gute Vorhersage der Bildung und des Abbaus der Hauptkomponenten zu erlangen. Die Analyse des Benzolmechanismus unter Anwendung von Reaktionsfluss- und Sensitivitätsanalysen führt zur Identifikation der wichtigsten Abbauschritte.

Diese Arbeit liefert einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Benzoloxidation bei den bisher wenig untersuchten niedrigen Temperaturen und hohen Sauerstoffgehalten, wie sie in der Ausbrandzone einer Müllverbrennungsanlage auftreten können. Die experimentellen, kinetischen Ergebnisse für die untersuchten, extremen Bedingungen ($T < 1000\text{ K}$, $\phi_{Benzol} < 0,5$) stellen eine erweiterte Datenbank für die Verifikation von umfassenden Benzolmechanismen dar.

Kapitel 2

Benzolmechanismus

Die Oxidationsmechanismen von aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind im Vergleich zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen besser bekannt. Durch Angriff von Radikalen wird bei Aliphaten ein Alkyldradikal gebildet. Aufgrund thermischer Instabilität zerfallen die langkettigen Radikale in kleinere Kohlenwasserstoffe bis hin zu C_1 - und C_2 -Spezies, die schließlich zu CO und CO_2 oxidiert werden. Die Aromaten unterscheiden sich von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch den mesomerie-stabilisierten Ring. Sie sind thermisch stabiler und zerfallen erst bei hohen Temperaturen in kleinere Kohlenwasserstoffe. Ein einfacher Vertreter der Aromaten stellt das Benzol dar. Die Ringöffnung des Benzols ist bis heute nicht vollständig geklärt.

Literaturübersicht

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über die Entwicklung des Benzolmechanismus gegeben. In Tabelle 2.1 sind die Eigenschaften der beschriebenen Mechanismen und der jeweiligen Verifikationsexperimente zusammengefasst. Die hervorgehobenen Reaktionen sind in dem in dieser Arbeit modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) enthalten, der im Anhang Kapitel E.3 aufgelistet ist.

Die Princeton-Gruppe (Venkat, Brezinsky und Glassman (1982), Brezinsky (1986), Lovell, Brezinsky und Glassman (1989), Emdee, Brezinsky und Glassman (1992)) untersucht die Oxidation von aromatischen Verbindungen in einem Strömungsreaktor mit turbulenter Gasströmung. Sie führen ihre Experimente bei atmosphärischen Bedingungen und innerhalb eines engen Temperaturfensters ($1100\text{ K} < T < 1200\text{ K}$) durch. Sie stellen fest, dass die Radikale Cyclopentadienyl (C_5H_5) und Phenoxy (C_6H_5O) eine Schlüssel-funktion bei der Benzoloxidation einnehmen. Im Benzolmechanismus von Emdee et al. (1992) wird der Oxidationspfad des Benzols über den Phenoxy-Cyclopentadienyl-Kanal beschrieben:





Das Phenyl-Radikal oxidiert zu dem Phenoxy-Radikal, das unter Abspaltung von CO zu dem C_5 -Radikal Cyclopentadienyl (C_5H_5) zerfällt. Das Cyclopentadienyl führt zur Ringöffnung.

Lindstedt und Skevis (1994) vergleichen ihren Benzolmechanismus mit den experimentellen Daten von Bittner und Howard (1981). Bittner und Howard (1981) führen eine detaillierte Analyse der Teilchenprofile an einer Unterdruck-Benzolflamme durch. Lindstedt und Skevis (1994) erweitern das bestehende Reaktionsschema mit Isomerisierungsreaktionen von cyclischen und aromatischen Spezies. Bei den hohen Temperaturen in der Hauptreaktionszone einer Flamme isomerisieren das Phenyl- und Cyclopentadienyl-Radikal zu offenkettigen Spezies (Reaktion R_{78} und R_{126}), die anschließend zu kleineren Kohlenwasserstoffen zerfallen.



Zhang und McKinnon (1995) erweitern den Benzolmechanismus von Emdee et al. (1992) zu einem detaillierten Mechanismus. Sie beachten die Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen, führen einen Submechanismus für die Singulett-Methylen-Chemie ein und nehmen Umlagerungsreaktionen der cyclischen Kohlenwasserstoffe zu offenkettigen (z.B. R_{78}) in den Mechanismus auf. Die Phenyl- und Phenol-Chemie wird detailliert diskutiert. Ebenso wie Lindstedt und Skevis (1994) verifizieren sie ihren Mechanismus mit dem Flammenexperiment von Bittner und Howard (1981). Die Mechanismen von Zhang und McKinnon (1995) und Lindstedt und Skevis (1994) stellen eine wesentliche Verbesserung im Vergleich zu den früheren Mechanismen dar. Sie beschreiben die Oxidationsschritte des Benzols detailliert und erlangen eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Teilchenprofilen der Hauptkomponenten in einer Benzolflamme.

Zhong und Bozzelli (1997) diskutieren in einer theoretischen Arbeit die Additionsreaktionen von H , O , OH und HO_2 an Cyclopentadien (C_5H_6). Ebenso berechnen sie näherungsweise die Reaktionskinetik der Assoziationsreaktionen der Radikale H , O , OH und HO_2 mit dem Radikal Cyclopentadienyl (C_5H_5) (Zhong und Bozzelli (1998)). Die Oxidation des Cyclopentadienyls führt zu einer Reihe von anoxidierten Kohlenwasserstoffen: Alkohole, Aldehyde und Ketene. Als energetisch begünstigter Kanal der Oxidation des Cyclopentadienyl mit atomarem Sauerstoff wird die Bildung des Cyclopentadienons (C_4H_5O) gesehen. Der sofortige Zerfall zu C_4H_5 und CO wird von den Autoren postuliert. Die zwei Reaktionsschritte werden als Globalreaktion R_{134} zusammengefasst.



Sie verifizieren ihren Benzolmechanismus, der die detaillierte C_5 -Chemie beinhaltet, mit den Teilchenprofilen von Lovell et al. (1989). Ihre Reaktionsflussanalysen zeigen, dass Alkohole, Aldehyde und Ketene bei der Oxidation der C_5 -Ringe eine bedeutende Rolle spielen. Die Autoren schreiben, dass zur vollständigen Simulation der Benzoloxidation Bedarf an kinetischen Daten für Alkoholen, Aldehyden und Ketene besteht.

In Tabelle 2.1 sind alle hier beschriebenen Veröffentlichungen mit den jeweiligen experimentellen Daten nochmals aufgelistet.

Veröffentlichung	Verifikationsexperiment
Emdee et al. (1992)	Strömungsreaktor, a) $p = 0,1 \text{ MPa}$ $1100 \text{ K} < T < 1190 \text{ K}$ $\phi_{Benzol} = 0,65 - 1,33$ 43 Spezies, 130 Reaktionen
Lindstedt und Skevis (1994)	Benzolflamme, b) $p = 2,6 \text{ KPa}$ $300 \text{ K} < T < 1900 \text{ K}$ $\phi_{Benzol} = 1,8$ 78 Spezies, 395 Reaktionen
Zhang und McKinnon (1995)	Benzolflamme, b) $p = 2,6 \text{ KPa}$ $300 \text{ K} < T < 1900 \text{ K}$ $\phi_{Benzol} = 1,8$ 76 Spezies, 514 Reaktionen
Zhong und Bozzelli (1998)	Strömungsreaktor, a) $p = 0,1 \text{ MPa}$ $900 \text{ K} < T < 1300 \text{ K}$ $\phi_{Benzol} = 0,74 - 1,36$ 150 Spezies, 350 Reaktionen

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der Benzolmechanismen und der jeweiligen Verifikationsexperimente, a) Princeton-Gruppe, b) Bittner und Howard (1981)

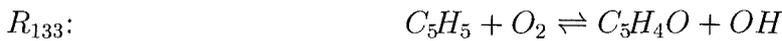
Modifizierter Benzolmechanismus von Zhang und McKinnon (1995)

In der vorliegenden Arbeit wird der Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) vor allem mit den kinetischen Daten aus den Stoßrohruntersuchungen der Gruppe Just (Frank, Herzler, Just und Wahl (1994), Horn (1997), Roy, Horn, Frank, Slutsky und Just (1998)) und aus der Reaktionsdatenbewertung von Baulch et al. (1994) aktualisiert. Im Kapitel 6.3 werden die durchgeführten Modifikationen des Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) ausführlich erläutert. An dieser Stelle soll nur auf die neu eingeführten Reaktionskanäle verwiesen werden. Entsprechend den experimentellen Untersuchungen von Frank et al. (1994) wird die Oxidation des Phenyl-Radikals zum

Phenoxy-Radikal C_6H_5O (R_{74}) und zum Parabenzochinon OC_6H_4O (R_{88}) eingeführt.



Die Stoßrohruntersuchungen von Roy et al. (1998) stellen kinetische Daten für den Abbau des Cyclopentadienyl-Radikals zur Verfügung. Der C_5 -Submechanismus wird mit der Oxidation von C_5H_5 u.a. mit molekularem Sauerstoff zu Cyclopentadienon (C_5H_4O) (R_{133}) erweitert. Ein Submechanismus für das Cyclopentadienon (C_5H_4O) wird neu eingeführt. Die Ringöffnung findet anschließend beim Abbau des C_5H_4O durch Radikalangriff zu kleineren Kohlenwasserstoffen, CO und CO_2 statt.



Ferner wird in der vorliegenden Arbeit der Benzochinonmechanismus von Alzueta, Oliva und Glarborg (1998) zur Beschreibung des Benzochinonkanals eingesetzt.

In Abbildung 2.1 ist der hier verwendete Benzolmechanismus schematisch wiedergegeben. Es sind nur die wichtigsten Kanäle eingezeichnet. Der einleitende Schritt der Oxidation des Benzols ist die Bildung des Phenyl-Radikals (C_6H_5) durch Radikalangriff. Das Phenyl-Radikal oxidiert im nächsten Schritt zu dem Phenoxy-Radikal (C_6H_5O). In einem weiteren Schritt entsteht das Phenoxy-Radikal aus dem Phenol, das hauptsächlich durch die direkte Oxidation des Benzols gebildet wird. Der Zerfall des Phenoxy-Radikals und des Phenols führt unter Abspaltung von CO zu der Bildung von C_5 -Ring. Ausgehend von dem cyclischen C_5 -Radikal Cyclopentadienyl (C_5H_5) wird die Ringöffnung eingeleitet. Ein Kanal der Ringöffnung verläuft über die Isomerisierung zu einem offenkettigen C_5 -Kohlenwasserstoff und dem anschließenden Zerfall in C_2 - und C_3 -Spezies. Ein weiterer Kanal wird über das Cyclopentadienon (C_5H_4O) beschrieben. Das Cyclopentadienon entsteht durch Oxidation des Cyclopentadienyl-Radikals (C_5H_5). Der anschließende Radikalangriff führt unter Ringöffnung zu offenkettigen C_4 -Kohlenwasserstoffen, CO und CO_2 . Ein paralleler Kanal zur Ringöffnung über das Cyclopentadienyl stellt die Bildung des Parabenzochinons OC_6H_4O dar. Es wird durch Oxidation des Phenyl- und Phenoxy-Radikals gebildet. Das Parabenzochinon zerfällt einerseits unter Abspaltung von CO in das Cyclopentadienon. Andererseits kann das Parabenzochinon nach einer H -Abstraktion in C_2 -Kohlenwasserstoffe und CO zerfallen.

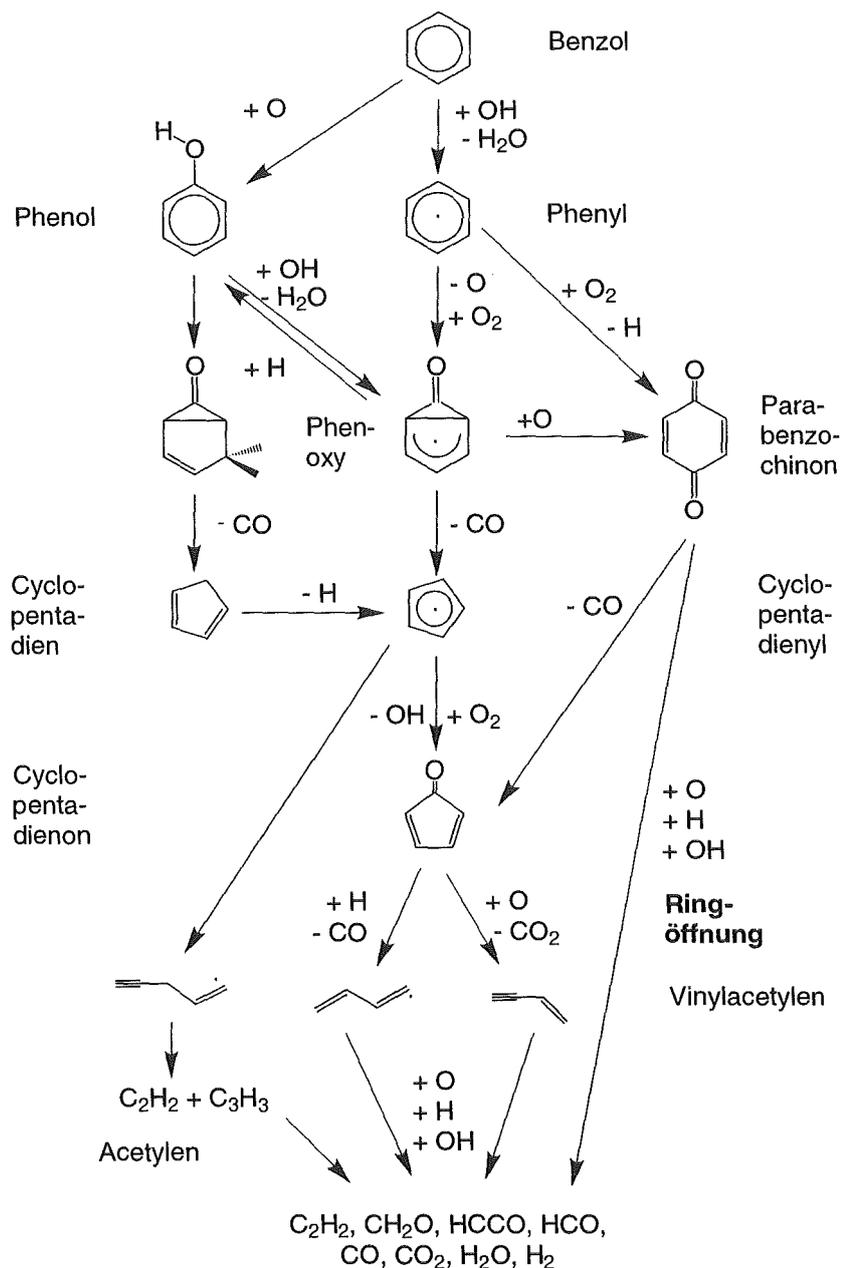


Abbildung 2.1: Darstellung des Benzolmechanismus, der in dieser Arbeit untersucht wird

Als wichtigstes Ergebnis ist festzuhalten, dass die Ringöffnung des Benzols von der Reaktionskinetik der C_5 -Ringe bestimmt wird. Die Princeton-Gruppe (Venkat et al. (1982), Brezinsky (1986), Lovell et al. (1989), Emdée et al. (1992)) hat den entscheidenden Oxidationspfad über die Radikale Phenoxy und Cyclopentadienyl zum ersten Mal formuliert. Weiterhin beschreiben Zhang und McKinnon (1995) sowie Lindstedt und Skevis (1994) die Benzoloxidationspfade detailliert und erreichen eine gute Übereinstimmung von Rechnung und Experiment. Beide Autoren berücksichtigen die Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen und der Radikalrekombinationsreaktionen. Ebenfalls wird die Isomerisierung von den C_6 - und C_5 -Ringen in den Mechanismus mit einbezogen.

Allerdings ist der Abbaumechanismus des Parabenzochinons noch nicht vollständig geklärt. Theoretische Betrachtungen von Just (2000) über die möglichen Reaktionskanäle beim Zerfall und bei den Reaktionen mit *OH*-Radikale werden im Kapitel 6.3 (ab Seite 81) vorgestellt. Zur Zeit stehen nur die integralen Strömungsreaktorexperimente von Alzueta et al. (1998) zur Ableitung der kinetischen Daten für den Parabenzochinonabbau zur Verfügung. Die für den Benzolabbau sehr sensitive Reaktionskinetik der C_5 -Ringe ist noch mit Unsicherheiten behaftet. Die Oxidation von Cyclopentadien und Cyclopentadienyl-Radikal werden von Zhong und Bozzelli (1997),(1998) näherungsweise berechnet. Experimentelle Ergebnisse der Reaktionskinetik von Cyclopentadien stehen aus Stoßrohruntersuchungen von Roy et al. (1998) zur Verfügung. Eine Abschätzung des Reaktionskanals der Ringöffnung durch *OH*-Radikalangriff an das Cyclopentadienon wird von Just (2000) durchgeführt und im Kapitel 6.3 (S. 81) diskutiert. Zur mechanistischen Aufklärung der Oxidation des Parabenzochinons und des Cyclopentadienyl-Radikals über das Cyclopentadienon fehlen jedoch noch weitere experimentell ermittelte kinetische Daten.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

3.1 Konzeption

Ziel dieser Arbeit ist die experimentelle Bestimmung des Benzolabbaus bei niederen Temperaturen in Rauchgasatmosphäre. Dies erfolgt an einer Laboranlage durch Oxidation des Benzols im Rauchgas einer Methanflamme in Abhängigkeit von Temperatur, Sauerstoffgehalt und Verweilzeit. In Abb. 3.1 ist der hierfür entwickelte Strömungsreaktor schematisch dargestellt. Das Reaktionsrohr aus Edelstahl hat eine Nennweite von DN 80 und eine Länge von 1 m. Ein Flachflammenbrenner der Firma McKenna (1,5 KW Leistung) wird zur Erzeugung des heißen Rauchgases eingesetzt. Eine reproduzierbare Verbrennung des Methan/Luft-Gemisches und ein großer Leistungsbereich wird mit dem McKenna-Brenner ermöglicht. Somit kann die Sauerstoffkonzentration im Rauchgas über die Stöchiometrie der Methanflachflamme eingestellt werden. Das Benzol wird 10 cm oberhalb der Flachflamme in das Methanrauchgas eingemischt, so dass ein Einfluss der Methanflachflamme auf die Oxidation des Benzols ausgeschlossen werden kann. Das Einmischsystem wird so konzipiert, dass eine möglichst schnelle, homogene Mischung erfolgt, um Diffusionseffekte zu minimieren. Um pyrolytische Reaktionen der Benzolmoleküle während der Einmischung zu unterdrücken, wird das Düsen-system wassergekühlt. Die Untersuchung des Abbaus des Benzols wird in dem anschließenden Reaktionsrohr, dem eigentlichen Strömungsreaktor, in einer laminaren Strömung durchgeführt. Die Wand des Reaktors wird von außen zusätzlich elektrisch beheizt, um eine homogene Temperaturverteilung über den Querschnitt und entlang des Reaktionsrohres zu gewährleisten. Entlang der Höhe des Reaktors werden Rauchgasproben entnommen und die stabilen Benzolprodukte analysiert. Die Temperatur des Rauchgases wird mittels strahlungskorrigierter Thermoelemente nach der Zwei-Perlen-Methode (Fischer (1968)) vermessen.

Die Konzeption dieser Anlage erlaubt es, den Benzolabbau sowie die Bildung und Abbau der Reaktionsprodukte unter ähnlichen Bedingungen wie in der Ausbrandzone einer Müllverbrennungsanlage experimentell zu untersuchen.

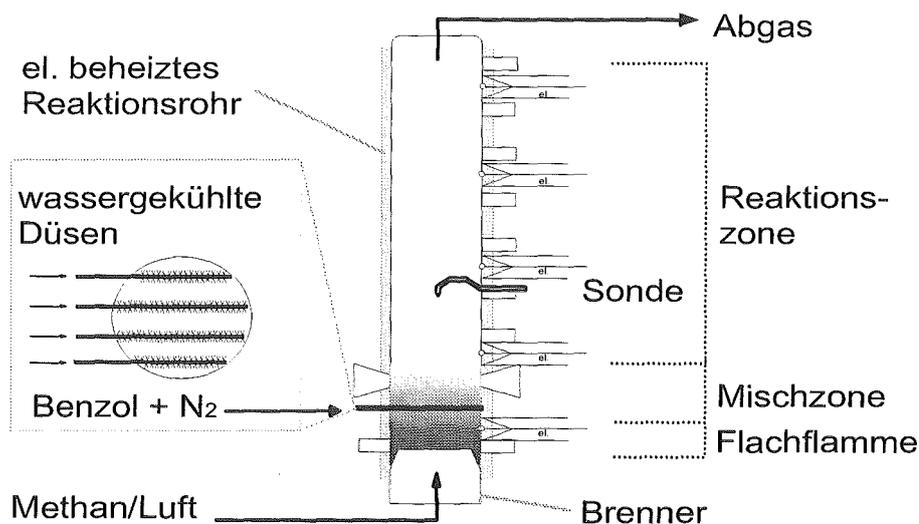


Abbildung 3.1: Schema des Strömungsreaktors

3.2 Versuchsaufbau

Abbildung 3.2 zeigt ein Fließbild der gesamten Versuchsanordnung. Sie besteht aus dem Strömungsreaktor (R), der sich aus Flachflammenbrenner (B), Unterrohr, Einmischsystem und Reaktionsrohr zusammensetzt sowie aus den zugehörigen Versorgungssystemen Gasdosierung, Benzolsättiger (S) und Flammenkühlung. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten der Versuchsanordnung beschrieben.

3.2.1 Gasdosierung

Das Frischgas für den Flachflammenbrenner besteht aus einer Mischung von Methan und Luft. Methan wird aus handelsüblichen Gasflaschen (siehe Tabelle 3.1), Luft dem lokalen Druckluftnetz entnommen. Das Fließbild der Gasdosierung ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Entspannung der Gase erfolgt über Druckminderer. Die Volumenströme werden mit Massenflussreglern (FIRC1, FIRC2) der Firma MKS (MKS Instruments, INC) geregelt. Um die Verschmutzung der Regler zu vermeiden, werden Partikelfilter vorgeschaltet. Nach dem Methanflussregler ist ein Magnetventil (MV1) eingebaut. Beim Erlöschen der Flachflamme wird die Methaneinspeisung automatisch gestoppt, der Luftvolumenstrom fließt jedoch weiter, um eine Verpuffung oder späteres Wiederzünden zu vermeiden. Nach den Reglern werden die Volumenströme Luft und Methan in einem statischen Mischer (M1) homogen gemischt. Der Druckanstieg in den Frischgasleitungen, verursacht durch Druckverluste im Flachflammenbrenner, wird mit einem Absolutdruckaufnehmer (PI6) gemessen.

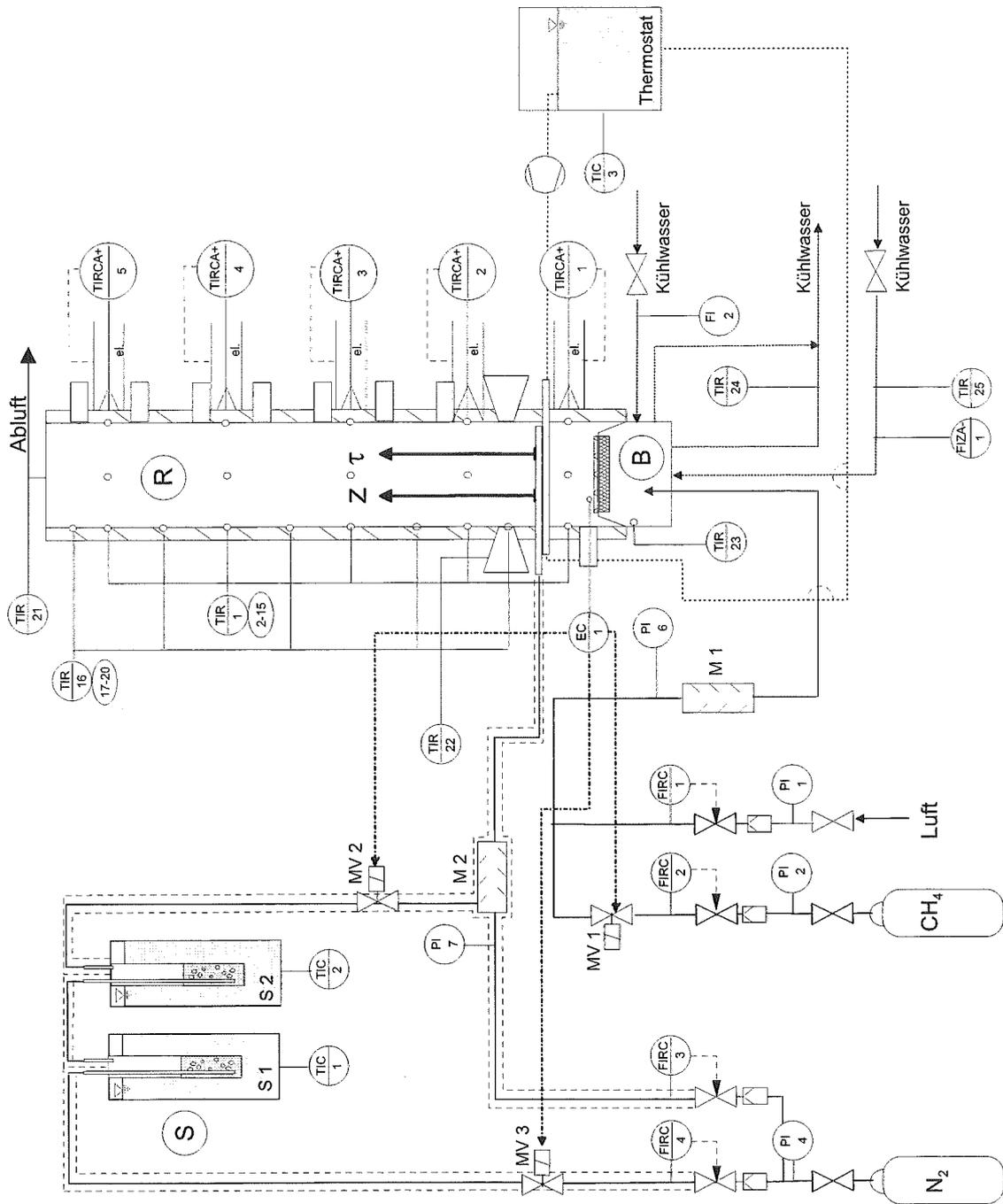


Abbildung 3.2: Fließbild der Versuchsanordnung

Ausgangsstoff	Reinheit (Vol%)	Hersteller
Methan 2.5	99,5	Messer Griesheim
Stickstoff 4.6	99,996	Messer Griesheim
Druckluft	ölfrei	DLR Stuttgart
Benzol p.A.	99,7	Merck

Tabelle 3.1: Übersicht über Reinheit und Hersteller der eingesetzten Stoffe

3.2.2 Benzol-Sättiger

Zur Herstellung eines Stickstoff-Benzol-Gemisches wird ein Teilstrom des Stickstoffs in einem zweistufigen Sättiger (siehe Fließbild 3.2: S1 und S2) mit Benzol beladen und anschließend mit einem zweiten Stickstoffteilstrom im Mischer (M2) verdünnt. Alle Zu- und Ableitungen werden elektrisch auf $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ geheizt, um ein Auskondensieren des Benzols zu vermeiden. Die Volumenströme werden mit den Massenflussreglern FIRC3 und FIRC4 eingestellt. Durch den Sättiger wird ein Volumenstrom von $0,1\text{ }l_N/min$ geleitet und mit $1,4\text{ }l_N/min$ reinem Stickstoff gemischt. Somit wird eine Benzolbeladung von 4300 ppm des Gesamtstickstoffstromes erreicht. Der Sättiger S1 wird auf $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, der Sättiger S2 auf $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ thermostatisiert. Die Temperatur des ersten Sättigers wird um 5 K höher als die des zweiten Sättigers eingestellt, so dass ein Auskondensieren des überschüssigen Benzols im zweiten Sättiger erfolgt und eine konstante Beladung garantiert werden kann. Die genaue Benzolkonzentration des Stickstoffstromes wird analytisch bestimmt, in diesem Fall photometrisch. Der Druck im gesamten Sättigersystem wird mit einem Absolutdruckaufnehmer (PI7) aufgenommen. Der mit Benzol beladene Stickstoffstrom wird über ein Magnetventil (MV2) in das Einmischsystem eingeführt. Aus Sicherheitsgründen wird ein zweites Magnetventil (MV3) vor dem Zugang des Sättigers installiert. Bei Stromausfall und vor allem wenn die Flachflamme erlischt wird eine selbsttätige Unterbrechung der Benzoleinspeisung ausgelöst. Die Reinheit des verwendeten Stickstoffes und Benzols ist in Tabelle 3.1 aufgeführt.

3.2.3 Strömungsreaktor

In Abbildung 3.4 ist der prinzipielle Aufbau des Strömungsreaktors dargestellt. Er setzt sich aus den Komponenten Flachflammenbrenner (1), Unterrohr (11), Einmischsystem (5) und Reaktionsrohr (9) zusammen, deren Konstruktion detailliert vorgestellt wird.

Flachflammenbrenner

Zur Erzeugung einer homogenen Rauchgasströmung wird der Vormischbrenner der Firma McKenna, Pittsburg, USA eingesetzt. Der Aufbau des Bren-

ners ist in Bild 3.3 dargestellt. Er wird in der Literatur (Ruy (1996), Prucker, Meier und Stricker (1994)) als Referenz- und Kalibrierbrenner verwendet, da er eine stabile, reproduzierbare Flamme erzeugt. Der Brenner hat eine maximale Leistung von 1,5 KW und eine große Modulationsbreite, d.h. er brennt stabil in einem Bereich von 0,5 l_N/min bis 3,0 l_N/min Methan. Unsere eingesetzten Methanvolumenströme von 1,3 - 1,5 l_N/min liegen also im stabilen Betriebsbereich des Flachflammenbrenners. Der Brenner besteht aus einer Mischkammer für die Frischgase Methan und Luft und einer wassergekühlten Sinterplatte ($\varnothing = 6\text{ cm}$), auf deren Oberfläche die Flachflamme stabilisiert wird. Die Flamme brennt blau und flach auf der Oberfläche der Sinterplatte. Innerhalb der Sinterplatte ist eine Kühlschlange eingearbeitet, durch die 24 °C kaltes Kühlwasser mit einem Volumenstrom von 1,2 l_N/min gepumpt wird.

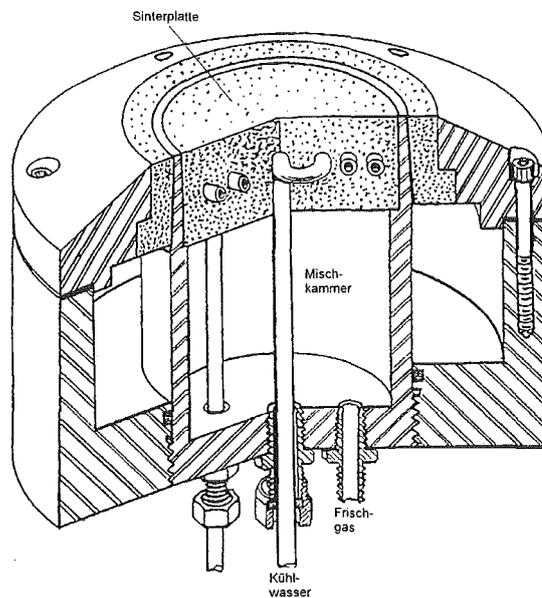


Abbildung 3.3: Flachflammenbrenner der Firma McKenna

Unterrohr

Der McKenna Brenner wird gegen das Unterrohr des Strömungsreaktors mittels eines O-Rings abgedichtet, damit kein Austausch der Rauchgase mit der Umgebung stattfinden kann, siehe Abbildung 3.4. Eine Kühlschlange (4), direkt in dem Unterrohr eingebettet, dient zur Kühlung des Brennergehäuses. Im Unterrohr des Strömungsreaktors befinden sich zwei Öffnungen. Eine Öffnung wird zur Zündung des Brennstoffgemisches und zur Reinigung der Sinterplatte verwendet. An die andere Öffnung ist als Überwachungseinheit ein UV-Wächter (in Abb. 3.2 mit EC 1 beziffert) von der Firma Honeywell angeschlossen. Der UV-Wächter gibt ein elektronisches Signal, wenn die Flamme nicht mehr brennt. Automatisch wird der Methanvolumenstrom und der Zugang zu dem Benzolsättiger gesperrt. Durch diese Kontrolleinrichtung wird ein sicherer Betrieb gewährleistet.

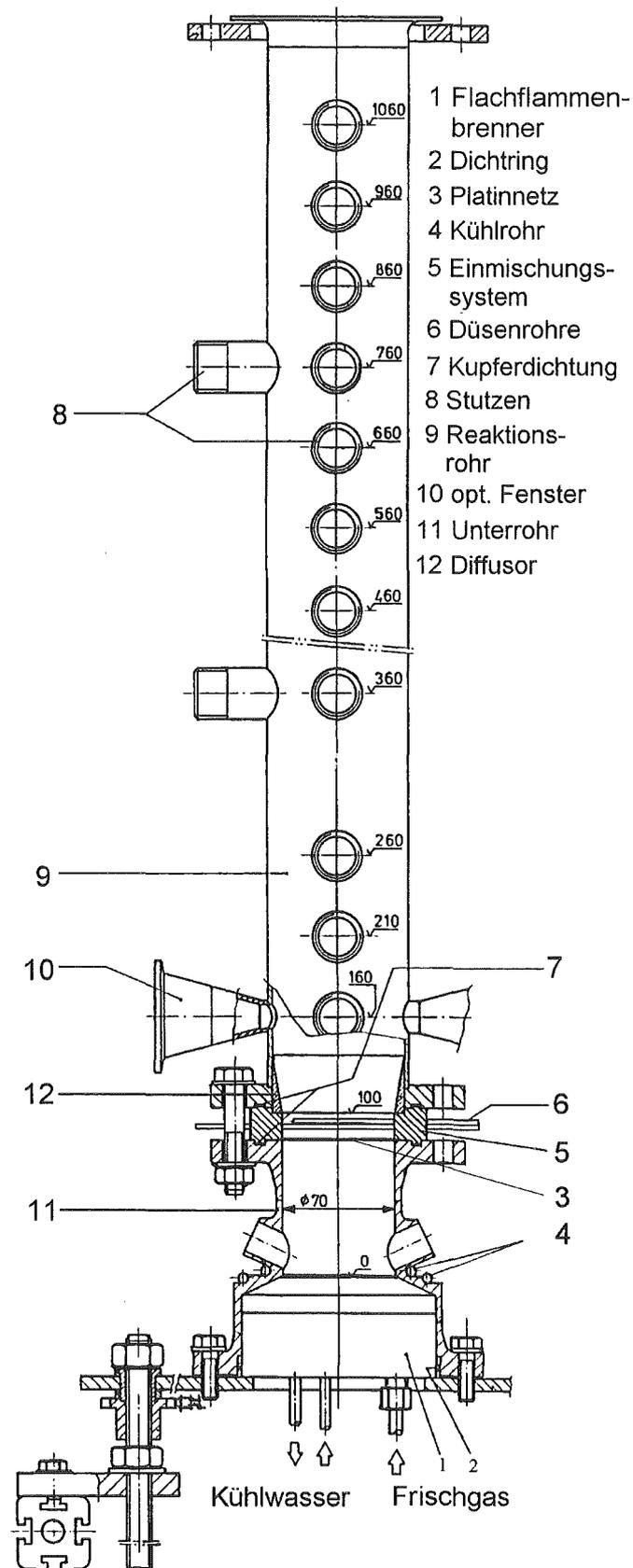


Abbildung 3.4: Prinzipieller Aufbau des Strömungsreaktors

Einmischsystem

Die Anforderungen an das Einmischsystem sind sehr hoch. Die laminare vertikale Rauchgasströmung soll nicht nachhaltig durch die Einmischung gestört werden. Andererseits muss der mit Benzol beladene Stickstoff möglichst turbulent in die Rauchgasströmung eingedüst werden, damit schnell eine homogene Mischung entsteht. Die Lösung kann nur ein Kompromiss beider Forderungen sein. Die Düse wird hohen Temperaturen ($T > 1000\text{ K}$) ausgesetzt, bei denen auch hochlegierter Edelstahl nicht mehr beständig ist. Der Edelstahl wird durch den Sauerstoff im Rauchgas oxidiert und die Düsenöffnungen verstopfen. Ein weiteres Problem ist die katalytische Eigenschaft des heißen Edelstahls. Bei hohen Temperaturen kann der pyrolytische Abbau des Benzols bereits in den Düsen stattfinden.

Die von Schelb (2000) entwickelte Düsentechnik hält den hohen Anforderungen stand. Sie dient als Grundlage für unser Einmischsystem. Das Prinzip der Einmischung ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Vier parallele Edelstahlrohre mit dem Durchmesser von $3,18\text{ mm}$ sind gleichmäßig über den Querschnitt des Reaktionsrohres verteilt. Seitlich an den Rohren sind mit dem Laser gebohrte Bohrungen mit einem Durchmesser von $170\text{ }\mu\text{m}$ angebracht. Der Abstand der Löcher beträgt 2 mm . Die Düsenrohre sind in einem Düsenring befestigt. Das einzumischende Gas wird senkrecht zur Strömungsebene eingedüst.

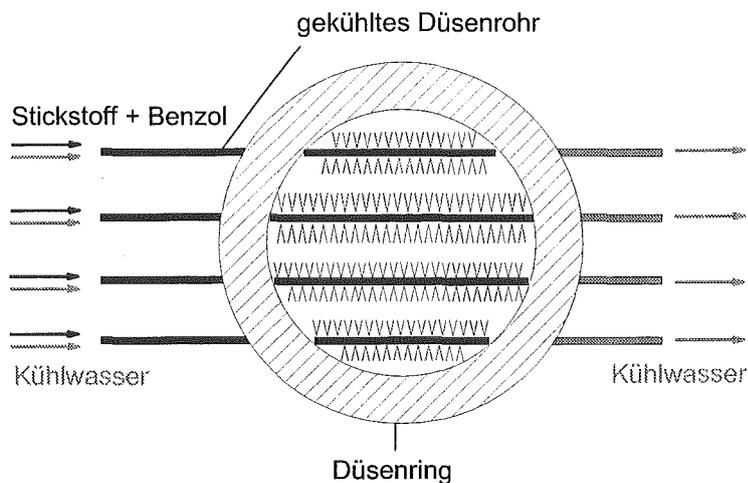


Abbildung 3.5: Draufsicht auf das Einmischsystem

Um die Standzeit erheblich zu verlängern, werden den Düsenrohren Kühlrohre von gleichem Durchmesser mit Hilfe von Lasertechnik angeschweißt. Die Kühlrohre sind auf der zum Brenner hin zeigenden Seite angeordnet, um die Strahlung der Flachflamme abzuschirmen. In Abbildung 3.6 wird die Anordnung demonstriert. Die Kühlrohre werden mit $82\text{ }^{\circ}\text{C}$ warmen Kühlwasser gekühlt und schützen so die Düsen vor dem Verzundern. Die Temperaturzunahme des Kühlwassers in den Kühlrohren beträgt bis zu 4 K . Die Kühlung

der Düsen garantiert, dass das Benzol erst beim Eintritt in das Rauchgas zu reagieren beginnt und die Bohrungen offen bleiben.

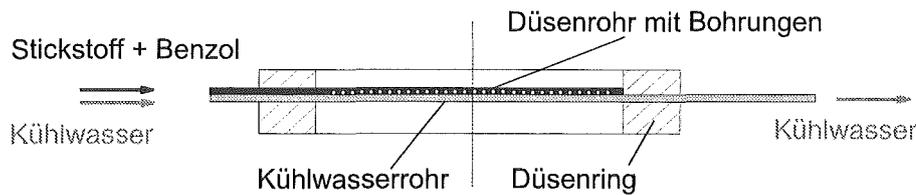


Abbildung 3.6: Ausschnitt aus dem Einmischsystem: Schema eines Düsenrohres mit angeschweißtem Kühlrohr

Ausgehend von den Versuchsergebnissen, erhalten mit der Schlierenoptik (siehe Kapitel 3.3.1), wird der mit Benzol beladene Stickstoffstrom mit einem Volumenstrom von $1,5 \text{ l}_N/\text{min}$ in das Rauchgas eingedüst.

Die Anordnung des Düsenringes (5) ist in Abb. 3.4 dargestellt. Er befindet sich zwischen dem Reaktionsrohr und dem Unterrohr. Die Rohre sind über einen Flansch miteinander verschraubt, so dass ein Wechseln des Düsenringes ohne großen Aufwand möglich ist.

Reaktionsrohr

Das Edelstahl-Reaktionsrohr ist in Abb.3.4 mit der Nummer (9) gekennzeichnet. Es hat eine Länge von 1000 mm und eine Nennweite DN 80 ($d_i = 82,5 \text{ mm}$, $d_a = 88,9 \text{ mm}$). Der Übergang vom Düsenringdurchmesser ($d_i = 70 \text{ mm}$) auf den Durchmesser des Reaktionsrohres $d_i = 82,5 \text{ mm}$ wird mit einem Diffusor ((12), Abb.3.4) verwirklicht. Seitlich angeschweißte Stutzen (8) dienen zur Einführung der Thermoelement- und der Probennehmesonden. Eine höhere Auflösung im Bereich der Mischung wird erreicht, indem unmittelbar hinter dem Düsenring drei Stutzen im Abstand von 50 mm angebracht sind. Die restlichen Stutzen sind in einem Abstand von 100 mm angeordnet. Insgesamt stehen 11 Messebenen zur Untersuchung der Reaktionskinetik zur Verfügung. In der Höhe von 360 mm und 760 mm sind senkrecht zur Hauptreihe zwei weitere Stutzen angebracht. Diese dienen zur Überprüfung der Achsensymmetrie der Strömung und der optischen Justierung der Sonden. In der ersten Messebene sind orthogonal zum 1. Stutzen zwei Kleinflansche angeschweißt, die den Einsatz optischer Fenster (Nr. 10) ermöglichen.

Der gesamte Strömungsreaktor ist mit einer elektrischen Heizung versehen und isoliert. In Abbildung 3.2 sind die fünf getrennt regelbaren Widerstandsheizungen (TIRA+1 - TIRA+5) eingetragen. Ein Heizkreis ist am Unterrohr und vier Heizkreise sind an dem 1 m langen Reaktionsrohr angebracht. Gleichmäßig über den Umfang und über die Höhe verteilt sind insgesamt 23 Thermoelemente vom Typ K (TIR1- TIR23, Abb. 3.2) an den Strömungsreaktor angelascht. Somit kann die Temperaturverteilung entlang des Rohres

gut gemessen werden. Die Temperaturen werden von einem Messrechner angezeigt und gespeichert und von einem YOKOGAWA Messschreiber (Typ 3081 Hybrid Recorder, Hokoshin Electric) aufgezeichnet. Die Regelkreise sind mit kontinuierlichen Siemensreglern (Typ SIPART DR20S/4) und Stellgliedern der Firma TYROVAR (Typ ITEAW) ausgestattet.

Ein feinmaschiges Platinnetz (Abb. 3.4 (3)) wird 10 mm unterhalb der Düse in den Düsenring eingelegt. Mit Hilfe dieses Netzes wird das radiale Temperaturprofil des Flammenrauchgases vergleichmäßig und die Rauchgase strömen mit flachen Temperaturgradienten in das Reaktionsrohr hinein. Die anschließende gleichmäßige Wärmekompensation der elektrischen Heizung schafft die Voraussetzung für eine homogene Temperaturverteilung entlang des Reaktionsrohres (siehe Abb. 3.9). Das Rauchgas wird durch einen Aluminiumwellenschlauch (DN 100) mit Kondensatabscheider ins Freie geleitet. Am Ende des Reaktionsrohres ist eine Druckverluststufe in Form eines Strömungsgleichrichters eingebaut. Der leichte Überdruck im Reaktionsrohr garantiert, dass keine Falschlucht aus der Atmosphäre in den Strömungsreaktor gelangen kann.

3.3 Qualifizierung des Strömungsreaktors

Der Strömungsreaktor wurde so konzipiert, dass eine Untersuchung der Kinetik in Achsnähe ohne Einflüsse von Transportvorgängen vorgenommen werden kann. Voraussetzung hierfür ist, dass die Einmischung des Benzols schnell und homogen stattfindet und die reagierende Rauchgasströmung flache Gradienten aufweist.

Die Versuchsbedingungen geben lange Verweilzeiten und mittlere Temperaturen vor, die mit Hilfe einer laminaren Grundströmung realisiert werden. Bei den Betriebsbedingungen $T = 960 \text{ K}$ und $\dot{V} = 18 \text{ l}_N/\text{min}$ ist die Reynoldszahl $Re = 160$ weit unterhalb der Grenze von $Re = 2300$ zur turbulenten Strömung. Zur Berechnung der Reynoldszahl werden die Stoffdaten des Rauchgases und die volumetrisch gemittelte Strömungsgeschwindigkeit eingesetzt.

Zu Beginn wird die Qualität der Einmischung mittels schlierenoptischer Aufnahmen gezeigt. Die Annahme der Kolbenströmungsbedingung in Achsnähe wird diskutiert und abschließend die Berechnung der Verweilzeit erläutert.

3.3.1 Qualität der Einmischung

Das Einmischsystem, das im Kapitel 3.2.3 beschrieben wird, wird mit Hilfe der Schlierenoptik auf die Güte der Einmischung hin optimiert. Die Schlierenoptik ist eine qualitative Studie des Dichtegradienten entlang eines Lichtstrahls. Sie basiert auf der Dichteabhängigkeit des Brechungsindex. Den vereinfachenden Zusammenhang zwischen Dichte (ρ) und Brechungsindex (n) bei $n \sim 1$ beschreibt die Gladstone-Dale Gleichung (siehe Goldstein (1970)):

$$\frac{n - 1}{\rho} = C \quad (3.1)$$

hierbei steht C für die stoffspezifische Gladstone-Dale-Konstante, die eine Funktion der Lichtwellenlänge ist (Oertel (1994)). Die erste Ableitung nach dem Ort y (siehe Gleichung 3.2) zeigt, dass eine Dichteänderung direkt proportional zur Änderung des Brechungsindexes ist.

$$\frac{\partial \rho}{\partial y} = \frac{1}{C} \frac{\partial n}{\partial y} \quad (3.2)$$

Mit dieser Methode können die Strahlen eines eingedüsten Gases aufgrund von Dichteunterschieden sichtbar gemacht werden. Der Versuchsaufbau wird im Anhang Kapitel C.1 vorgestellt.

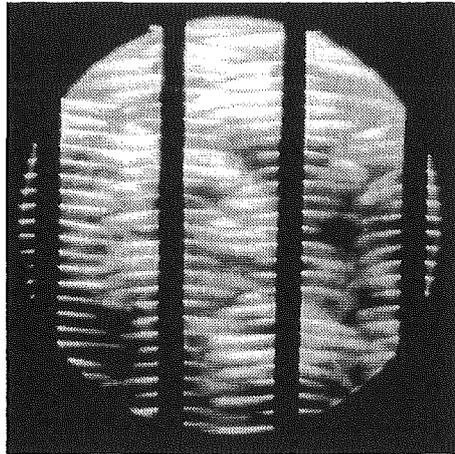


Abbildung 3.7: Schlierenaufnahme der Einmischung von Propan in ruhende Luft für die Düsenanordnung: $170 \mu\text{m}$ Bohrungen, Abstand der Bohrungen: 2 mm , $\dot{V}_{\text{Propan}} = 1,5 \text{ l}_N/\text{min}$

Es wird die optimale Einmischung von Propan in ruhende Luft in Bezug auf die Anordnung der Bohrungen und den einzumischenden Volumenstrom gesucht. Propan wird wegen seiner höheren Dichte als Luft als einzumischendes Testgas eingesetzt. Der Abstand der Düsenbohrungen wird zwischen 2 mm , 4 mm und 8 mm variiert. Für die jeweiligen Düsen wird ein Propanvolumenstrom von $0,5 \text{ l}_N/\text{min}$, $1,0 \text{ l}_N/\text{min}$ und $1,5 \text{ l}_N/\text{min}$ getestet. Die beste flächendeckende Einmischung von Propan wird für den Volumenstrom $1,5 \text{ l}_N/\text{min}$ und den Bohrungsabstand von 2 mm erreicht. Die zugehörige Schlierenaufnahme wird Abbildung 3.7 gezeigt. Die schwarzen Streifen stellen die Düsenrohre innerhalb des Düsenringes (schwarzer Kreis) dar. Deutlich wird die gute Einmischungsqualität aufgrund der gleichmäßigen Verzahnung der einzelnen Strahlen zwischen den Düsenrohren sichtbar.

3.3.2 Charakterisierung der Strömung

Charakteristisch für eine Kolbenströmung sind radial flache Gradienten für die Konzentrations- und Temperaturverteilung. Im Folgenden werden radiale Temperatur- und Konzentrationsmessungen im Reaktor vorgestellt, um die Bedingung der homogenen Verteilung in Achsnähe nachzuweisen. Des Weiteren wird der Einfluss der Diffusion unter den gegebenen Strömungsbedingungen abgeschätzt. Bei vernachlässigbarer Diffusion und zusätzlich flachen Gradienten kann schließlich von Plug-Flow-Bedingungen in Achsnähe ausgegangen werden.

Konzentrationsverteilung

Die homogene Einmischung des Benzols stellt die Grundlage für eine flache Konzentrationsverteilung dar. Die turbulenten Strahlen des mit Benzol gesättigten Stickstoffes werden senkrecht zur Rauchgasströmung eingedüst und erzeugen eine turbulente Mischzone. Ab welcher Verweilzeit eine homogene Verteilung vorliegt, wird mit der radialen und axialen Konzentrationsmessung des Kohlenmonoxids bestimmt. Die CO -Konzentrationen werden als Referenz gewählt, da sie sehr sensitiv zum Benzolabbau sind und mit Hilfe der Gasanalysatoren (siehe Kapitel 4.3.1) online bestimmt werden können.

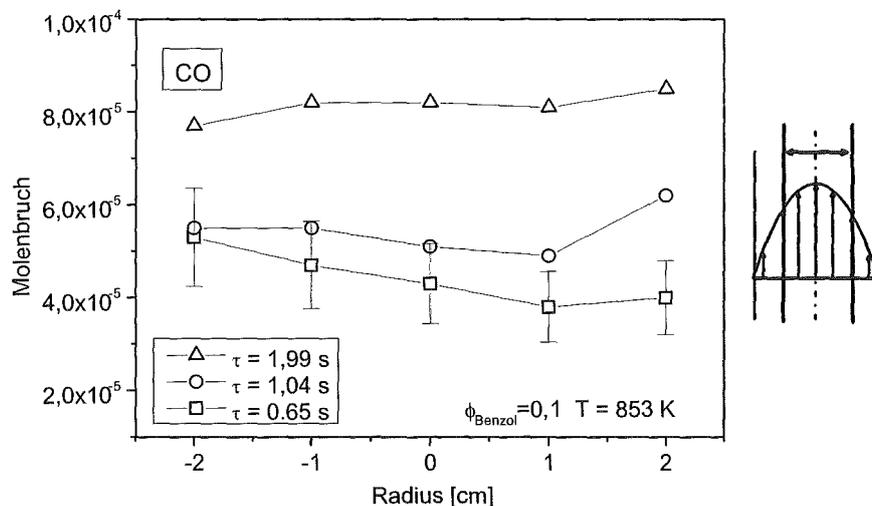


Abbildung 3.8: Radiale CO -Konzentrationsverteilung entlang des Reaktionsrohres bei $T = 853$ K und $\phi_{Benzol} = 0,1$; Darstellung des achsnahen Messbereiches im Reaktionsrohr

Die radialen Profile werden in Achsnähe, in der keine starken Geschwindigkeitsgradienten herrschen, gemessen. Zur Verdeutlichung ist ein Schema des Geschwindigkeitsfeldes der ausgebildeten laminaren Strömung und des Messbereiches ($r = \pm 2$ cm, $R_{Reaktor} = 4,1$ cm) der radialen CO -Messung ergänzt. In Abbildung 3.8 sind die radialen CO -Konzentrationsprofile für

drei Verweilzeiten bei der Versuchstemperatur $T = 853 \text{ K}$ und der Stöchiometrie $\phi_{Benzol} = 0,1$ aufgetragen.

Die Messwerte einer Ebene schwanken um den Mittelwert innerhalb der Messgenauigkeit von $\pm 10 \text{ ppm}$. Die Abweichung vom Mittelwert nimmt mit steigender Verweilzeit ab. Im achsnahen Bereich liegen ab der 3. Messebene (hier bei $\tau = 0,65 \text{ s}$) ebene Konzentrationsprofile vor. Die Benzoloxidation entlang des Strömungsreaktors wird deshalb ab der 3. Messebene verfolgt.

Temperaturverteilung

Die Temperaturverteilung in der Strömung wird mit strahlungskorrigierten Thermoelementen nach der Zwei-Perlen-Methode (siehe hierzu Kapitel 4.1) gemessen. Ebenso wie bei den Rauchgaskomponenten muss auf flache Gradienten geachtet werden. In Abbildung 3.9 ist die radiale Temperaturverteilung als Funktion des Radius entlang der Höhe des Reaktionsrohres für $T = 913 \text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,5$ im achsnahen Bereich ($r = \pm 2 \text{ cm}$) zu sehen.

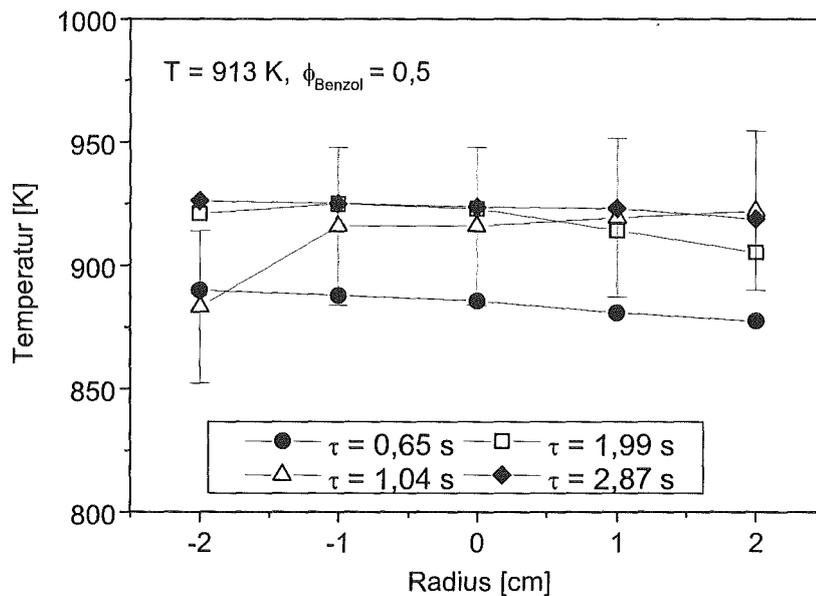


Abbildung 3.9: Radiale Temperaturverteilung entlang des Reaktionsrohres bei $T = 913 \text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,5$

Das Rauchgas wird innerhalb von $\tau = 1 \text{ s}$ auf die Reaktionsrohrtemperatur erwärmt. Ab der 3. Messebene (hier bei $\tau = 1,0 \text{ s}$) sind radial und axial ebene Temperaturverteilungen gemessen worden. Die maximale Abweichung von der mittleren Temperatur liegt bei allen radialen Profilen innerhalb des Messfehlers. Ab der 3. Messebene ist damit die Annahme ebener Temperaturprofile in Achsnähe nachgewiesen.

Einfluss der Diffusion

Eine ausgebildete, laminare Strömung verursacht Konzentrationsgradienten, da auf der Achse die Strömungsgeschwindigkeit größer und damit die Reaktionszeit bei gegebener Beobachtungsposition kürzer als in Wandnähe ist. Laut Mulcahy (1973) kann die Diffusion in Unterdruckreaktoren ausgleichend wirken und Plug-Flow-Bedingungen vorliegen. Bei atmosphärischen Bedingungen zeigt Roesler (1998), dass im Falle einer laminaren Strömung Plug-Flow-Bedingungen im achsnahen Bereich herrschen, wenn die Diffusion vernachlässigt werden kann bzw. wenn die Damköhlerzahl $Da \gg 1$ ist. Im Allgemeinen beschreibt die Damköhlerzahl das Verhältnis des Zeitmaßes der Diffusion τ_D zum Zeitmaß der Kinetik τ_K (siehe Gl. 3.3).

$$Da = \frac{\tau_D}{\tau_K} \quad (3.3)$$

$$Da_i(z, r) = \frac{\tau_{D,i}}{\tau_{K,i}} = \frac{(R^2/D_{i,N_2})}{(c(z, r) \cdot |\frac{\partial \ln X_i(z)}{\partial z}|)^{-1}} \quad (3.4)$$

Roesler (1998) definiert eine lokale spezifische Damköhlerzahl (Gl.3.4) als Verhältnis der charakteristischen Diffusionszeit zu der charakteristischen Reaktionszeit für ein Teilchen i in Abhängigkeit von den Ortskoordinaten z und r . In der Gleichung wird der Diffusionskoeffizient eines Teilchens in Stickstoff mit D_{i,N_2} und das Längenmaß für die Diffusion mit R ($R = 4 \text{ cm}$) bezeichnet. Die Abschätzung des Reaktionszeitmaßes lässt sich über eine Beziehung aus der Geschwindigkeit $c(z, r)$ und der Ableitung des Logarithmus des Molenbruches eines Teilchens i (X_i) nach der Ortskoordinate z beschreiben.

Die spezifische Damköhlerzahl wird auf der Achse für $r = 0 \text{ cm}$ für die Versuchsbedingungen dieser Arbeit exemplarisch für atomaren Wasserstoff und für Kohlenstoffdioxid abgeschätzt. Die binären Diffusionskoeffizienten $D_{H/H_2} = 17,7 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{CO_2/N_2} = 1,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ werden aus Warnatz, Maas und Dibble (1997) für $T = 1000 \text{ K}$ und $p = 0,1 \text{ MPa}$ entnommen. Ausgehend von dem Diffusionskoeffizienten D_{H/H_2} wird der Diffusionskoeffizient D_{H/N_2} von Wasserstoffatomen in Stickstoff mit $D_{H/N_2} \approx 11 \text{ cm}^2/\text{s}$ abgeschätzt.

Die mittlere spezifische Damköhlerzahl Da_{CO_2} für die radiale Diffusion von CO_2 in N_2 ist um ein Vielfaches größer als eins. Somit ist die Diffusion in radialer Richtung für Hauptkomponenten wie z.B. CO_2 vernachlässigbar. Bei Betrachtung der radialen Diffusion von Wasserstoffatomen in Stickstoff ergibt die Abschätzung eine mittlere spezifische Damköhlerzahl $Da_{H_2} \approx 4$. Die Diffusion der Wasserstoffatome kann nicht sicher vernachlässigt werden. Die flachen Konzentrationsgradienten in Achsnähe, verdünnte Mischungen und die inaktive, verzünderte Edelstahlwand sprechen allerdings dagegen, dass mit Wandeinflüssen auf der Achse gerechnet werden muss.

Die Diffusion in axialer Richtung ist vernachlässigbar, da die Damköhlerzahl um ein Vielfaches größer als eins ist. Hierbei wird die Länge der Reaktionszone $l_D = 100 \text{ cm}$ anstatt des Radius als charakteristisches Längenmaß für

die Diffusion eingesetzt und die oben beschriebenen binären Diffusionskoeffizienten D_{H/N_2} , D_{CO_2/N_2} verwendet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die gemessenen flachen Temperatur- und CO -Profile im Achsbereich und die vernachlässigbare Diffusion die Annahme rechtfertigen, dass Plug-Flow-Bedingungen im achsnahen Bereich vorliegen.

3.3.3 Bestimmung der Verweilzeit

Die Zusammensetzung der Rauchgaskonzentrationen wird entlang der Höhe des Reaktionsrohres gemessen. Für den jeweiligen Betriebszustand muss zur Bestimmung der Kinetik die Höhenangabe in eine Verweilzeit des Rauchgases umgerechnet werden. Die Höhe (Koordinate z) wird von der Düse bis zur Sondenspitze gemessen (siehe Abbildung 3.2). Nach der turbulenten Einmischung des mit Benzol gesättigten Stickstoffs bildet sich eine laminare Strömung im Reaktionsrohr aus. Die Strömung ist für die Versuchsbedingungen $T = 960\text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,8$ bei der Höhe $z \approx 52\text{ cm}$ eingelaufen (Abschätzung der Einlaufstrecke einer laminaren Strömung Gl. 3.5 nach Zierep (1990)). Hierbei steht l für die Einlauflänge, D für den Durchmesser des Reaktionsrohres und Re für die Reynoldszahl in Abhängigkeit vom Durchmesser.

$$\frac{l}{D} = 0,04Re(D) \quad (3.5)$$

Die Grenzschichtdicke $\delta(z)$ wächst mit einlaufender Strömung in Abhängigkeit von der Höhe z an (z.B. Zierep (1990)):

$$\delta(z) = \frac{3,5}{\sqrt{2c_m/\nu}} \cdot \sqrt{z}, \quad (3.6)$$

wobei in der Gleichung 3.6 $c_m = \dot{V}/A$ die volumetrisch gemittelte Geschwindigkeit und ν die kinematische Viskosität darstellt. Ebenso wie die Grenzschichtdicke steigt die Strömungsgeschwindigkeit auf der Achse mit dem Ausbilden des parabolischen Profils stetig an (siehe Abb. 3.10 und Abb.3.11).

Die Strömung ist eingelaufen, wenn die Grenzschicht die Achse erreicht hat ($\delta(z = l) = R$). Auf der Achse wird die maximale Geschwindigkeit $c_{max} = 2c_m$ erreicht. Zur Bestimmung der Verweilzeit muss die Geschwindigkeit auf der Achse $c_0(z)$ für die einlaufende Strömung abgeschätzt werden. Nach dem Ausbilden des laminaren Geschwindigkeitsprofils ist die Achsgeschwindigkeit gleich der maximalen Geschwindigkeit $c_0(z > l) = c_{max}$.

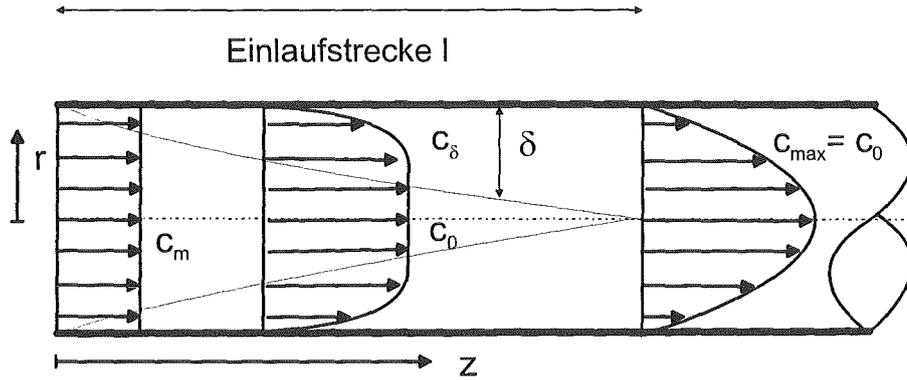


Abbildung 3.10: Strömung in der Einlaufstrecke eines Kreisrohres

Durch Integration über das radiale Geschwindigkeitsprofil $c(r, z)$ (Gl.3.7) bei einer Höhe z , das sich aus einem angenommenen quadratischen Profil der Grenzschicht $c_\delta(r, z)$ (Gl.3.8) und einer Achsgeschwindigkeit $c_0(z)$ zusammensetzt, erhält man den Gesamtvolumenstrom \dot{V} (Gl.3.9).

$$c(r, z) = c_\delta(r, z) + c_0(z) \quad (3.7)$$

$$c_\delta(r, z) = c_0(z) \left[1 - \frac{((R - \delta(z)) - r)^2}{\delta^2(z)} \right] \quad (3.8)$$

Die gesuchte Achsgeschwindigkeit $c_0(z)$ für eine gegebene Höhe z lässt sich durch Gleichsetzen des integrierten Volumenstromes mit dem experimentell bestimmten Volumenstrom ermitteln.

$$\dot{V} = \int_R^{R-\delta} c_\delta(r, z) 2\pi r dr + \pi(R - \delta(z))^2 c_0(z) \quad (3.9)$$

In den Gleichungen ist r die Laufvariable, R der Radius des Reaktionsrohres und $\delta(z)$ stellt die Dicke der Grenzschicht dar. Der experimentell bestimmte Volumenstrom wird bei Normbedingungen gemessen und auf die Rauchgas-temperatur umgerechnet, so dass die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temperatur mit einbezogen wird. In Abb. 3.11 wird die Zunahme der Achsgeschwindigkeit mit der Höhe z bis zur maximalen Geschwindigkeit auf der Achse beispielhaft für die Versuchsbedingungen $T = 960 \text{ K}$ und $\phi_{\text{Benzol}} = 0,8$ gezeigt.

Die lokale Verweilzeit auf der Rohrachse wird durch Integration über der Höhe z mit einem relativen Fehler von 15 % ermittelt:

$$\tau = \int_0^z \frac{1}{c_0(z)} dz. \quad (3.10)$$

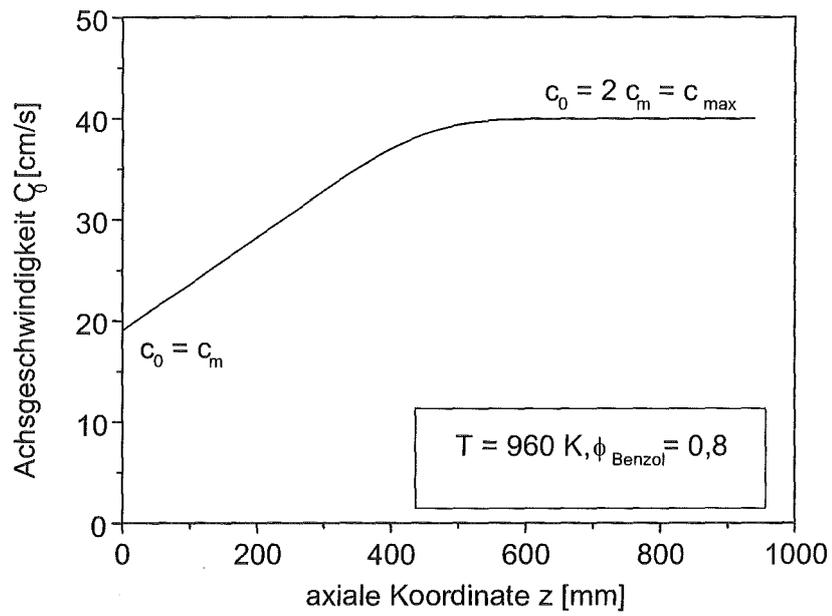


Abbildung 3.11: Achsgeschwindigkeit $c_0(z)$ als Funktion der Höhe z für die Versuchsbedingungen $T = 960 \text{ K}$ $\phi_{\text{Benzol}} = 0,8$

Kapitel 4

Messtechnik

In diesem Kapitel werden die eingesetzten Sondentechniken bei der Temperaturmessung und bei der Probennahme vorgestellt. Die quantitative Analytik zur Konzentrationsbestimmung der Benzolprodukte wird im Anschluss behandelt.

4.1 Temperaturmessung

Da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Temperatur abhängig ist, wird sehr viel Wert auf eine exakte Bestimmung der Rauchgastemperatur gelegt. Um diesen hohen Anforderungen gerecht zu werden, wird die Zwei-Perlen-Methode zur Bestimmung der Rauchgastemperatur herangezogen. In diesem System werden dazu zwei blanke Thermoelemente vom Typ S (Pt-PtRh 9010) mit einem Drahtdurchmesser von $0,5\text{ mm}$ und $0,1\text{ mm}$ zur Temperaturmessung eingesetzt. Zunächst wird die Thermoelement-Sonde vorgestellt und anschließend die Bestimmung der Rauchgastemperatur mit der Zwei-Perlen-Methode erläutert.

In Abbildung 4.1 ist die Thermoelement-Sonde dargestellt. In einem Vierloch-Keramikköhrchen werden die Thermoelementschenkel (Firma Heraeus) von $0,5\text{ mm}$ durchgeführt und mit Keramikkleber fixiert. Bei dem dickeren Thermoelement von $0,5\text{ mm}$ werden die beiden Schenkel einfach an der Spitze zu einer Perle ($\varnothing \approx 0,5\text{ mm}$) verschweißt. Bei dem dünneren Thermoelement von $0,1\text{ mm}$ Durchmesser ist die Konstruktion etwas komplizierter. Es werden die gleichen Thermoelementschenkel von $0,5\text{ mm}$ zum Durchführen durch das Keramiköhrchen verwendet. Aus Stabilitätsgründen werden erst im Messbereich die dünnen Thermoelementschenkel von $0,1\text{ mm}$ eingesetzt und mit einer Perle von etwa $\varnothing \approx 0,1\text{ mm}$ verbunden. Die dünnen Thermoelementschenkel werden an die dickeren Schenkel angeschweißt (siehe Abb. 4.1).

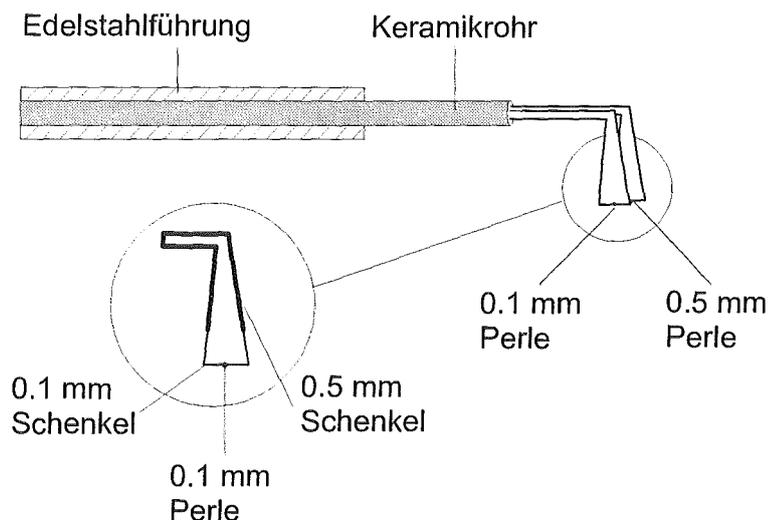


Abbildung 4.1: Prinzip der Thermoelement-Sonde

Außerhalb des Sondenrohres werden die Thermoelementdrähte über Ausgleichsleitungen an ein Auswertegerät IMP (Isolated Measurement Pods) der Firma Schlumberger (Typ 3595A) angeschlossen und auf einen Datenerfassungsrechner geführt. Als Vergleichsstelle der Pt-PtRh-Thermoelemente dient der Thermistor der IMP-Geräte. Da die beiden Thermoelemente senkrecht nach unten abgewinkelt sind, wirkt sich der störende Einfluss der Sonde erst oberhalb der Messstelle aus. Die Sonde selber ist ungekühlt, während die Verstellvorrichtung wassergekühlt wird. Die Temperatursonde wird über die Messstutzen in das Reaktionsrohr eingeführt und radiale wie axiale Messungen sind durchführbar.

Bestimmung der Rauchgastemperatur mit der Zwei-Perlen-Methode

Ein Thermoelement in strömender Umgebung nimmt im stationären Zustand eine Gleichgewichtstemperatur an, die aus dem zugeführten und von dem Thermoelement abgegebenen Wärmestrom resultiert. Das Thermoelement wird hauptsächlich durch konvektiven Wärmetransport und Wärmestrahlung der umgebenden Gase erwärmt. Katalytische Effekte auf der Oberfläche der Thermoelementperle können ebenso zur Erwärmung beitragen. Zusätzlich gibt die Perle Wärme in Form von Wärmeleitung an die Thermoelementdrähte und Wärmestrahlung an die kältere Umgebung ab. Die wahre Gastemperatur lässt sich aus einer Bilanz der Wärmeströme um die Thermoelementperle berechnen.

Die thermochemischen und katalytischen Effekte an der Oberfläche der Perle können schwer theoretisch und experimentell erfasst werden. In reduzierender Atmosphäre können Platin und seine Legierungen, gemäß Heitor und Moreira (1993), katalytisch auf Radikalrekombination wirken. Dieser systematische Fehler wird hauptsächlich in vorgemischten Flammen erwartet, dagegen kann in Rauchgasströmungen, in der die Radikalkonzentration wesentlich geringer ist, der Fehler außer Acht gelassen werden. Die Wärmeleitung

zwischen Thermoelementperle und Draht kann durch konstruktive Maßnahmen verringert werden. Wenn der Thermoelementschenkel mindestens 20-fach länger als der Durchmesser der Perle ist, muss der Fehler laut Fischer (1968) nicht berücksichtigt werden. In unserem Fall werden die Thermoelemente 10 *mm* entlang der Isotherme, d.h. senkrecht zur Strömungsrichtung, geführt, um die Wärmeleitung in der Bilanz ausschließen zu können. Die Erwärmung der Perle durch die Gasstrahlung des Rauchgases muss ebenfalls nicht berücksichtigt werden. Diese Strahlung fällt nur bei großen Temperaturunterschieden zwischen Perle und Gasumgebung und bei dicken Gas-schichten ins Gewicht. Nicht zu vernachlässigen ist jedoch der Wärmetransport zwischen Thermoelement und Reaktorwand durch Strahlung.

Die Bilanz der Wärmeströme im stationären Fall sieht daher unter der Annahme, dass Wärmeleitung, Gasstrahlung und die katalytischen Effekte vernachlässigt werden können, wie folgt aus:

$$\dot{Q}_{Konvektion} = \dot{Q}_{Strahlung} \quad (4.1)$$

$$\alpha_{konv}(T_{Gas} - T_{Th}) = \epsilon_{Th} C_S (T_{Th}^4 - T_W^4) \quad (4.2)$$

Die Wärmebilanz Gl. 4.2 kann nach der Gastemperatur (Gl. 4.3) aufgelöst werden, wobei T_{Th} die gemessene Temperatur des Thermoelementes, T_W die Temperatur der Wand, ϵ_{Th} der Strahlungskoeffizient des Thermoelementes, C_S die Stefan-Boltzmann-Strahlungskonstante und α_{konv} der Wärmeübergangskoeffizient an die Perle ist.

$$T_{Gas} = T_{Th} + \frac{\epsilon_{Th} C_S}{\alpha_{konv}} (T_{Th}^4 - T_W^4) \quad (4.3)$$

Zur Bestimmung der wahren Gastemperatur mit der Gleichung 4.3 benötigt man genaue Stoffdaten für den Strahlungskoeffizient und für den Wärmeübergang an die Thermoelementperle. Die Korrektur der gemessenen Temperatur wird damit sehr aufwendig und fehlerhaft, da der exakte Strahlungskoeffizient sehr schwer zu ermitteln ist. Fischer (1968) und Kremer und Russmann (1970) schlagen vor, zwei Thermoelementperlen aus gleichem Material aber verschiedenen Perlendurchmessern zu verwenden. Beide Thermoelemente werden zur selben Zeit am gleichen Ort zur Temperaturmessung eingesetzt. Bei Annahme gleicher Emissionskonstanten kürzen sich die Strahlungsterme heraus, und es ergibt sich folgende Korrekturgleichung (aus Fischer (1968)) für die Gastemperatur:

$$T_{Gas} = T_D + \frac{T_{Th,d} - T_{Th,D}}{1 - \frac{\alpha_D}{\alpha_d} \frac{T_{Th,d}^4 - T_W^4}{T_{Th,D}^4 - T_W^4}} \quad (4.4)$$

In dieser Beziehung steht der Index D für den größeren Durchmesser und der Index d für den kleineren Durchmesser der Thermoelementperle. T_W stellt die gemessene Temperatur der Reaktorwand dar. Die Wärmeübergangskoeffizienten können mit dem Wärmeübergangsgesetz an die Thermoelementperle

(Gleichung 4.5) von McAdams (1954) beschrieben werden. Für Reynoldszahlen ($Re = c * d/\nu$) zwischen $20 < Re < 1,5 * 10^5$ gilt für die Nusseltzahl Nu :

$$Nu = 0,33 * Re^{0,6} = \frac{\alpha_{konv}d}{\lambda} \quad (4.5)$$

Das Verhältnis der beiden Wärmeübergangskoeffizienten lässt sich zu einem Verhältnis der beiden Durchmesser der Thermoelementperlen vereinfachen:

$$\frac{\alpha_D}{\alpha_d} = \left(\frac{Re(D)}{Re(d)}\right)^{0,6} \frac{d}{D} = \left(\frac{d}{D}\right)^{0,4} = G \quad (4.6)$$

Die Gastemperatur (Gleichung 4.4) hängt nun nur noch von den Messgrößen $T_{Th,D}$, $T_{Th,d}$, T_W und von einem Geometriefaktor $G = \left(\frac{d}{D}\right)^{0,4}$ ab. Da die Form der Schweißperle nicht exakt einer Kugel entspricht, muss der Geometriefaktor experimentell bestimmt werden. Dies wird in Anlehnung an die Arbeit von Schelb (2000) durchgeführt. Bei verschiedenen Flachflammen eines Kalibrierbrenners (McKenna Brenner) wird die Temperatur mit CARS (Coherente Anti Stokes Raman Streuung) optisch vermessen und anschließend werden die Temperaturen der zwei Thermoelemente in dem Rauchgas und die Umgebungstemperatur aufgenommen. Mit diesen vier gemessenen Temperaturen lässt sich der Geometriefaktor für das Thermoelementpaar bestimmen. Im Anhang C.2 sind die vermessenen Flachflammen und die zugehörige Kalibrierung dargestellt.

Fehlerbetrachtung der Temperaturmessung

Als Vergleichsstelle der Thermoelemente vom Typ K (Ni-CrNi) und Typ S (Pt-PtRh 9010) dienen die Thermistoren der IMP-Geräte und eines YOKOGAWA Schreibers jeweils mit einer Genauigkeit von $\pm 0,4 K$. Kalibrierungen der Thermoelemente vom Typ K ergeben bei Ofentemperaturen von $T = 873 K$ einen absoluten Fehler von $5 K$. Der relative Fehler der Thermoelementschenkel aus dem Metall Pt und der Legierung PtRh liegt laut Hersteller (Heraeus) bei $0,2 \%$. Die Temperaturen schwanken in der Rauchgasströmung $1 K$ um den Mittelwert. Die Positionierung der Thermoelementperlen kann auf $2 mm$ und der Abstand der Perlen auf $0,5 mm$ genau eingestellt werden.

Bei der Berechnung der „wahren“ Gastemperatur mit der Zwei-Perlen-Methode müssen mehrere Fehlerquellen beachtet werden. Bei der Bestimmung des Geometriefaktors der beiden Perlendurchmesser ist der relative Fehler von $2,5 \%$ der CARS-Messung (Prucker et al. (1994)) die dominierende Größe. Sie wird im Rauchgas mehrerer Methan/Luft- und Wasserstoff/Luft-Flammen $15 mm$ oberhalb der Brenneroberfläche des McKenna Brenners bestimmt. Bei der Fehlerangabe sind bereits die Unsicherheiten des Gasstromes und der Positionierung enthalten. Die mit dem Geometriefaktor ermittelten Gastemperaturen des Zwei-Perlen-Thermoelementes liegen innerhalb der Fehlergrenzen der CARS-Messung. Der Fehler der Gastemperatur im Strömungsreaktor enthält zusätzlich die Ausrichtung der beiden Perlen in Strömungsrichtung und vor allem die Bestimmung der Wandtemperatur. Insgesamt wird mit einem maximalen relativen Fehler der Gastemperatur von $3,5 \%$ gerechnet.

4.2 Probennahme

Um Reaktionskinetik experimentell zu bestimmen, bedarf es neben der genauen Temperaturmessung vor allem einer exakten Konzentrationsmessung der Reaktanden. Bei Konzentrationsmessungen in einem Reaktor muss man grundsätzlich zwischen der berührungslosen Messtechnik und der Sondentechnik unterscheiden. Mit der Lasertechnik kann die Konzentration einiger Hauptspezies und die Temperatur der Rauchgasströmung berührungslos gemessen werden. Eine detaillierte Produktaufschlüsselung bis in den Spurenbereich ist jedoch mit der Lasertechnik nicht möglich. Da die zu untersuchenden Spezies in Spurenkonzentrationen auftreten, eignet sich für eine Untersuchung der Reaktionskinetik am besten die Sondentechnik. Die Sondentechnik erlaubt die Anreicherung und Anwendung der Chromatographie, so dass bis zu einer Konzentration von 10 vppb Moleküle nachgewiesen werden können (siehe Abschnitt 4.3).

Um eine repräsentative Probennahme zu gewährleisten, müssen die Effekte, die bei Anwendung einer Sonde auftreten, bei der Bewertung der Messergebnisse berücksichtigt werden. Eine ideale Sonde sollte eine Gasprobe aus der Rauchgasströmung entnehmen, dabei die Reaktionen vor der Sondenöffnung nicht stören und gleichzeitig die Reaktionen der abgesaugten Gase sofort stoppen. Eine solche Sonde ist leider nicht zu verwirklichen. Andererseits stellt die Sondentechnik bei Beachtung und Minimierung der möglichen Fehlerquellen die beste zur Zeit zur Verfügung stehende Messtechnik dar, um spurenanalytische Untersuchungen durchzuführen.

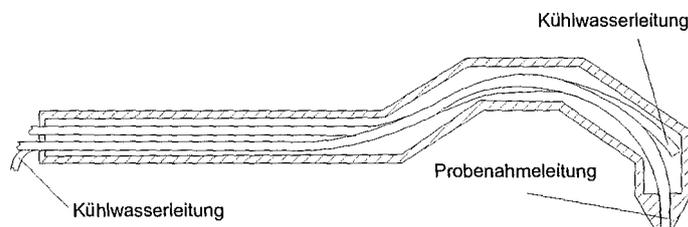


Abbildung 4.2: Wassergekühlte Edelstahlsonde

Um die oben beschriebenen Kriterien zu erfüllen, wird die in Abbildung 4.2 gezeigte wassergekühlte Edelstahlsonde eingesetzt. Mit dieser Technik können nur stabile Rauchgaskomponenten gemessen werden, da die kurzlebigen Radikale bereits innerhalb der Sonde zu rekombinieren beginnen. Die Edelstahlsonde wird einer Mikroquarzsonde (siehe hierzu Fristom und Westenberg (1965)) vorgezogen, da die Gasentnahme nicht innerhalb einer Flamme mit steilen Temperatur- und Konzentrationsgradienten, sondern in einer laminaren Rauchgasströmung mit flachen Gradienten vorgenommen wird. Die Edelstahlsonde ist 25 cm lang und der Außendurchmesser beträgt 10 mm. Die Kühlwasser- und Probennahmerohre sind aus 1/8 " Edelstahlrohr gefertigt. Das Probennahmerohr ist ein mit Quarz ausgekleidetes Edelstahlrohr (Firma SUPELCO), damit Adsorption und Reaktion an den inerten

Quarzwänden minimiert werden. Mit Hilfe von 80 °C temperiertem Kühlwasser wird das Einfrieren der Reaktionskinetik im Probennahmerohr garantiert. Die Hakenform der Sonde verringert den Einfluss auf die Strömung. Das Rauchgas kommt zum Zeitpunkt der Probennahme nur mit der Spitze der gekühlten Sonde in Kontakt. Die Einflüsse der durch Wärmeleitung verursachten Temperatursenke und der Staustromung vor der Sondenöffnung sollen damit so gering wie möglich gehalten werden.

Ist die Absauggeschwindigkeit in der Sonde gleich groß der Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases, so herrschen isokinetische Bedingungen vor und die lokale Zusammensetzung vor der Probenöffnung wird durch die Absaugung minimal beeinflusst. Der messtechnisch vorgegebene Probennahmenvolumenstrom (siehe Gasanalytoren Kapitel 4.3.1) von 1 l_N/min bedingt aber eine Probengasgeschwindigkeit in der Sonde, die um eine Größenordnung höher als die Geschwindigkeit im Reaktionsrohr ist. Im Vergleich zu Mikrosonden (siehe Heitor und Moreira (1993)) liegen die Strömungsverhältnisse der verwendeten Sonde näher am Idealfall Isokinetik. Die Abmaße werden so gewählt, dass ein Kompromiss zwischen der Einhaltung der isokinetischen Bedingungen und der Forderung möglichst kleiner Sondenabmessungen erreicht wird.

Die Sonde wird seitlich in das Reaktionsrohr eingeführt und kann mittels einer Verstellvorrichtung verschoben werden. Die Probennahmeleitung von der Sondenspitze bis zur Gasmaus ist insgesamt 50 cm lang. Sie ist auf 120 °C elektrisch beheizt und ebenfalls in Verbindung mit der Sonde vertikal und horizontal verstellbar. Über die vertikal angeordneten Stützen können somit radiale und axiale Profile der Rauchgaskomponenten aufgenommen werden.

Fehlerbetrachtung der Sondentechnik

Die Abweichung von den isokinetischen Bedingungen verursacht eine integrale Probennahme im achsnahen Bereich. Da flache Gradienten von Temperatur, Konzentration und Geschwindigkeit in der Umgebung der Rohrachse herrschen, gibt die Messung die tatsächliche Rauchgaszusammensetzung längs der Achse gut wieder. Die gekühlte Sonde stellt eine Wärmesenke dar und kann eventuell zu einer Verschiebung der Reaktionsgleichgewichte am Probeneinlass führen. Ruy (1996) hat anhand von Rechnungen für Rauchgastemperaturen unterhalb von $T = 1000 K$ nachgewiesen, dass eine wassergekühlte Sonde die Konvertierungsreaktion von CO zu CO_2 ausreichend schnell stoppt. Die Reaktionen der stabilen Komponenten werden demnach in der Sonde hinreichend eingefroren, während Radikale Rekombinationsreaktionen eingehen. Katalytische Effekte können durch den Einsatz des ausreichend inertisierten Probennahmerohres vernachlässigt werden.

4.3 Quantitative Analytik

Die Konzentration des Benzols und dessen Oxidationsprodukte werden mit Hilfe der instrumentellen Spurenanalytik bestimmt. Für die quantitative Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden Gaschromatographen und für die schwerflüchtigen und teiloxidierten Kohlenwasserstoffe ein Flüssigchromatograph eingesetzt. Zur Bestimmung der Konzentrationen von O_2 , CO und CO_2 werden konventionelle Online-Gasanalytoren eingesetzt.

In Abbildung 4.3 ist die Probenaufbereitung und die angewandte Analytik schematisch dargestellt. Die Probennahmeleitungen werden konstant auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ elektrisch beheizt. Zur Kontrolle der Temperatur (TIC1) sind Thermo-elemente vom Typ K eingesetzt. Der Druck in der Probennahmeleitung wird mit einem Absolutdruckaufnehmer (PI1) gemessen.

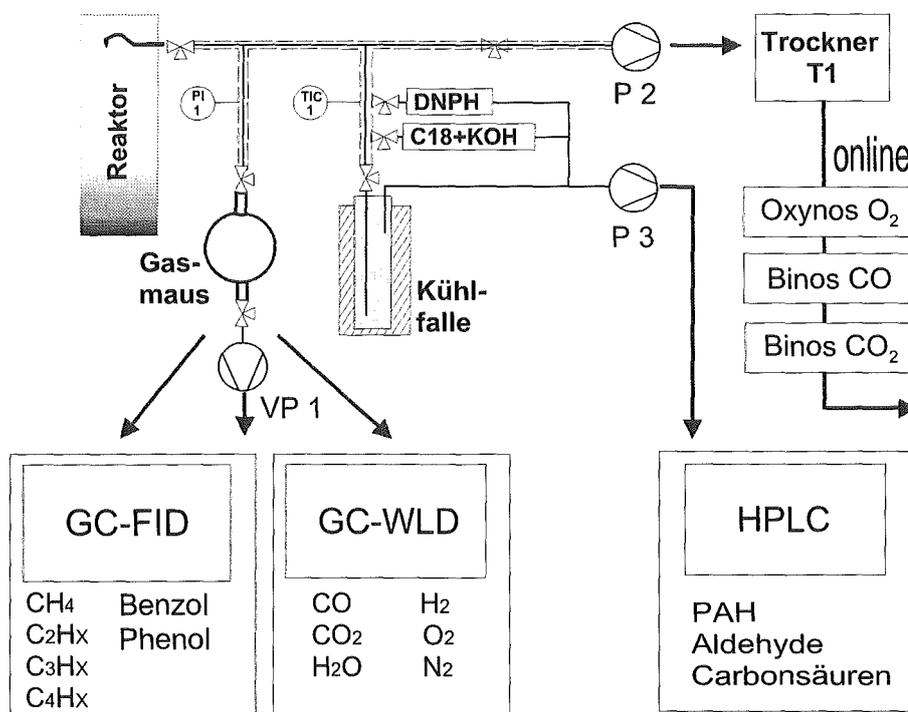


Abbildung 4.3: Probenaufbereitung und eingesetzte Analystechnik

4.3.1 Online-Gasanalytoren

Für die Online-Gasanalytoren (Oxy nos, Binos) steht die Probennahmepumpe (P2) und ein Trockner (T1) (Rosemount GmbH, Hanau) mit Kondensatabscheidung zur Verfügung, um die Messgeräte vor dem Wasser des Rauchgases zu schützen. Mit dem vom Hersteller Rosemount empfohlenen Probennahmestrom von $1\text{ l}_N/\text{min}$ wird das Rauchgas abgesaugt. Die Volumenkonzentration des Sauerstoffs und der Kohlenstoffoxide werden trocken bestimmt und auf feuchte Bedingungen umgerechnet.

Die Messgeräte der Firma Rosemount GmbH, Hanau arbeiten mit zwei unterschiedlichen Messprinzipien. Der Oxy nos bestimmt den Sauerstoffgehalt

auf Grund der paramagnetischen Eigenschaften des Sauerstoffmoleküls. Der Binos misst die Kohlenstoffdioxidkonzentrationen jeweils mit nichtdispersiver IR-Absorption. Im Anhang Kapitel C.3 werden in Tabelle C.2 die Messprinzipien und Messbereiche zusammengefasst.

Die Gasanalytoren werden an jedem Messtag kalibriert. Der Nullpunkt wird mit Stickstoff, der Sauerstoffendwert wird mit getrockneter Luft eingestellt. Für die Kalibrierung der Bereichsendwerte der Kohlenstoffdioxidmessgeräte wird eine Gasmischung aus 1000 ppm CO und 15 % CO₂ von der Firma AGA (siehe Anhang C.3, Tabelle C.5) verwendet.

4.3.2 Gaschromatographische Analyse

Die Probennahme für die Spurenanalytik wird diskontinuierlich mit Hilfe von Gasmäusen durchgeführt. Jede Probe wird unter Einsatz des GC-FID und des GC-WLD analysiert.

Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor

Für die gaschromatographische Analyse der kleineren Kohlenwasserstoffe wird ein GC der Firma PERKIN ELMER Typ SIGMA 300 mit Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt. Die Aufzeichnung und Integration der Detektorsignale findet an einem Computer statt. Die verwendete Trennsäule ist eine Poraplot-Q-Säule mit einer Länge von 15 m. Sie wird mit dem Trägergas Helium gespült und ein Temperaturprogramm zur Trennung der Kohlenwasserstoffe wird angewendet. Detektor und Injektor sind auf 200 °C temperiert. Im Anhang C.3 sind in Tabelle C.3 die Parameter der GC-FID Analyse zusammengefasst.

Spezies	Summenformel	Spezies	Summenformel
Methan	CH_4	Ethen	C_2H_4
Acetylen	C_2H_2	Propen	C_3H_6
Propin	C_3H_4	Allen	C_3H_4
n-Butan	C_4H_{10}	cis-1-Buten	C_4H_8
trans-1-Buten	C_4H_8	Vinylacetylen	C_4H_4
Cyclopentadien	C_5H_6	1-Penten-4-in	$C_5H_6(L)$
Benzol	C_6H_6	Phenol	C_6H_5OH

Tabelle 4.1: GC-FID: Zusammenfassung der detektierten Kohlenwasserstoffe

Die in Tabelle 4.1 aufgeführten Kohlenwasserstoffe werden quantitativ bestimmt und anhand ihrer charakteristischen Retentionszeit den Detektorsignalen des FID zugeordnet. Die Struktur des offenkettigen C₅-Kohlenwasserstoffes C₅H₆(L) ist nicht eindeutig geklärt. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um das 1-Penten-4-in.

Die Kalibrierung wird mit einem inneren Standard, in diesem Fall n-Butan (Gasflasche mit 100 ppm n-Butan in Stickstoff, siehe Anhang C.3, Tabelle C.5), durchgeführt, um den Fehler bei der Analyse so gering wie möglich zu halten. Kalibriermischungen werden zum einen Teil in einem Mischkessel selbst hergestellt, und zum anderen Teil als fertige Gasmischungen SCOTTY von der Firma SUPELCO (Anhang C.3, Tabelle C.5) bezogen.

Im Anhang C.3 ist beispielhaft ein Chromatogramm Abb. C.3 für die bei der Oxidation von Benzol detektierten Komponenten dargestellt.

Gaschromatograph mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) eignet sich zur Analyse von Permanentgasen (siehe Tabelle 4.2) wie Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff. Der verwendete Gaschromatograph ist von der Firma HEWLETT PACKARD (Typ 5890). Die Aufzeichnung, die Integration der Detektorsignale und die Berechnung der Konzentration wird wie bei dem GC-FID auf einem separaten PC durchgeführt.

Gas	Summenformel
Wasserstoff	H_2
Stickstoff	N_2
Kohlenstoffdioxid	CO_2
Kohlenstoffmonoxid	CO
Sauerstoff	O_2

Tabelle 4.2: GC-WLD: Zusammenfassung der detektierten Gase

Im Anhang C.3 in Tabelle C.4 werden die Analyseparameter der GC-WLD-Methode aufgelistet. Im Gegensatz zum GC-FID wird bei diesem Messprogramm zusätzlich zu einem Temperaturprogramm eine Zwei-Säulen-Parallel-Schaltung mit einer Molsieb- und einer Hayesep-Q-Säule (Firma HEWLETT PACKARD) verwendet, siehe hierzu Tabelle C.4, Anhang C.3. Die Temperatur von Injektor und Detektor wird wie beim GC-FID auf 200 °C konstant gehalten.

Als innerer Standard wird in diesem Fall Stickstoff genommen, der sich aus dem Frischgasstrom der Flamme berechnen lässt. Die Kalibrierung der Permanentgase erfolgt mit handelsüblichen Gasmischungen SCOTTY der Firma SUPELCO und mit der Kohlenstoffdioxid-Gasmischung der Firma AGA (siehe Anhang C.3 Tabelle C.5).

4.3.3 HPLC-Analytik

Die Probennahme zur Analyse im Flüssigchromatograph (HPLC = High Pressure Liquid Chromatograph) erfolgt für jede Produktgruppe spezifisch.

Ein Probennahmegerät der Firma DESAGA (Typ GS 312) wird zum Probe ziehen und zur Bestimmung des gezogenen Messvolumens eingesetzt. Es enthält eine Probennahmepumpe, die mit einer Einheit zur Bestimmung des Volumenstromes mit einer Genauigkeit von 1 % gekoppelt ist.

Die technischen Daten des eingesetzten HPLC der Firma SHIMADZU (Typ LC-9A) sind im Anhang C.3 in der Tabelle C.6 aufgeführt. Die automatische Integration und Auswertung der Daten wird mit dem Programm SPD-M6A von SHIMADZU auf einem separaten PC durchgeführt. Der HPLC wird mit einem zeitlich veränderlichen Mischungsverhältnis (Laufmittelgradient) von destilliertem Wasser und Acetonitril betrieben. Die Laufmittel Wasser und Acetonitril müssen entgast und gefiltert werden, bevor sie zum Einsatz kommen. Die Trennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt aufgrund ihrer Polarität und Größe. Die Zuordnung der Kohlenwasserstoffe zu den Detektorsignalen geschieht anhand ihrer charakteristischen Retentionszeit und zusätzlich mit Hilfe der spezifischen Absorptionsspektren ($200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$).

Analyse der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe

Die schwerflüchtigen polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH = Polyaromatic Hydrocarbons) kommen in sehr geringen Konzentrationen vor und werden deshalb in einer auf $T = -60 \text{ }^\circ\text{C}$ thermostatisierten Kühlfalle angereichert. Ein Probevolumen von 15 l_N wird bei einem Rauchgasstrom von $1 \text{ l}_N/\text{min}$ durch die Kühlfalle gesaugt. Der Kühlfalleninhalt wird mit einer Lösung von Acetonitril und Dinitrophenol (innerer Standard) aufgenommen und anschließend durch einen Mikrofilter in ein Aufbewahrungsgefäß gegeben. Die Analysenparameter können im Anhang C.3 in Tabelle C.7 eingesehen werden. Die Kalibrierung wird gravimetrisch durchgeführt und mit der Standard-PAH-Mischung von SUPELCO überprüft.

In Testversuchen bei $T > 1200 \text{ K}$ und Startkonzentrationen von ca. 1000 ppm Benzol konnten neben Benzol auch Phenol, Toluol, Biphenyl, Naphthalin und Phenanthren nachgewiesen werden. Allerdings scheinen bei den in dieser Arbeit gewählten Versuchsbedingungen ($T < 1000 \text{ K}$, $x_{\text{Benzol}} = 400 \text{ ppm}$) die PAH-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von $0,1 \text{ ppm}$ zu liegen.

Analyse von Carbonylverbindungen

Die Carbonylverbindungen (teiloxydierte Kohlenwasserstoffe) sind sehr reaktiv und werden deshalb direkt nach der Sonde auf einem Röhrchen chemisch fixiert. Das Probevolumen von 2 l_N wird mit einem Volumenstrom von $1 \text{ l}_N/\text{min}$ durch die Kartusche gesaugt. Die Carbonylverbindungen reagieren mit dem DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazin), das in den DNPH-Kartuschen (Firma WATERS) enthalten ist, zu stabilen, farbigen Hydrazoneverbindungen. Diese Verbindungen werden mit Acetonitril, in dem bereits der innere Standard Anthracenaldehyd gelöst ist, von der Kartusche gewaschen und

durch einen Mikrofilter in ein Aufnahmegefäß gefüllt. Die Analyseparameter der DNPH-Methode sind im Anhang C.3 in Tabelle C.8 zusammengefasst.

Carbonylverbindung	Summenformel
Formaldehyd	CH_2O
Acrolein	C_3H_4O
Acetaldehyd	C_2H_4O
Propinal	C_3H_2O
Propandialdehyd	$C_3H_4O_2$
1-Buten-3-on	C_4H_6O
Keten	C_2H_2O
Glyoxal	$C_2H_2O_2$
Methylglyoxal	$C_3H_4O_2$

Tabelle 4.3: HPLC: Zusammenfassung der detektierten Carbonylverbindungen

In Tabelle 4.3 sind die Summenformeln der analysierten Carbonylverbindungen aufgelistet. Die Strukturformeln sind im Anhang C.3 in Abbildung C.4 zusammengestellt. Quantitativ werden Keten, Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Propinal, 1-Buten-3-on, Glyoxal und Methylglyoxal gemessen. Propandialdehyd kann bisher nur qualitativ bestimmt werden.

Die Carbonylverbindungen werden gravimetrisch kalibriert. Zur Kalibrierung werden die Carbonylverbindungen zuerst mit dem Reagenz DNPH zu dem jeweiligen Hydrazonderivat umgesetzt, anschließend eingewogen, aufgelöst und injiziert. Die herkömmlichen Carbonylverbindungen werden von der Firma Aldrich bezogen und haben eine Reinheit von 99%. Die nicht im Handel erhältlichen Carbonylverbindungen werden im Labor synthetisiert.

Im Anhang C.3 ist beispielhaft ein Chromatogramm Abb. C.5 für die bei der Oxidation von Benzol detektierten Carbonylverbindungen bei $T = 960\text{ K}$ dargestellt.

Analyse der Carbonsäuren

Zur Fixierung der reaktiven Carbonsäuren sind mit Kaliumhydroxid und Methanol behandelte C18-Kartuschen (Firma WATERS) vorgesehen. Die Carbonsäuren bilden in den Kartuschen stabile Kaliumsalze, die mit dem Reagenz Dibromacetophenon umgesetzt werden sollen. Die Aufbereitung der Kartuschen verläuft sehr aufwendig und ist noch nicht vollständig ausgereift. Erste qualitative Messungen haben gezeigt, dass Ameisen-, Essig- und Crotonsäure bei den eingestellten Versuchsbedingungen Reaktionsprodukte der Benzoloxidation darstellen. Weitere Entwicklungsarbeit muss noch für die Carbonsäuren-Methode geleistet werden, um quantitative Aussagen zu erzielen.

Fehler bei der Bestimmung der Molenbrüche

Bei der Bestimmung der Molenbrüche gehen die Fehler der angewandten Messtechniken GC, HPLC und Online-Geräte sowie die Fehler bei der Kalibrierung der zu untersuchenden Spezies ein. Die Fehler der Probennahme und Probenaufbereitung, die Ungenauigkeit bei der Einstellung der Versuchsparameter sind mit zu beachten. Schließlich sind die bereits in Kapitel 4.2 beschriebenen Wechselwirkungen der Probennahmesonde mit der Rauchgasströmung zu berücksichtigen.

Die gaschromatographischen Analysen sind mit einem relativen Fehler von 10 % behaftet, wobei die Nachweisgrenze beim GC-FID bei 0,1 ppm und beim GC-WLD bei 1 % liegt. Der Hersteller der Online-Gasanalytoren gibt eine Genauigkeit der Analyse von 1 % des Bereichsendwertes an. Der absolute Fehler der Konzentrationsbestimmung von Sauerstoff liegt somit bei 0,19 %, von Kohlenstoffmonoxid bei 10 ppm und von Kohlenstoffdioxid bei 0,15 %. Die geringen O₂ und CO-Konzentrationen werden mit den Online-Messgeräten bestimmt, während für die hohen Konzentrationen der GC-WLD eingesetzt wird. Im Vergleich der beiden CO₂-Messverfahren (GC-WLD - Online-Messgerät) erhält man eine mittlere Abweichung der CO₂-Konzentrationen von 10 %.

Der HPLC gibt die Möglichkeit, Konzentrationen der Carbonylverbindungen bis zu 10 ppb nachzuweisen. Je nach vorherigem Anreicherungsverfahren können PAH bis zu 0,1 ppm gemessen werden. Der relative Fehler bei der Bestimmung der Carbonylverbindungen ist maximal 10 %.

Die Bestimmung der Benzolkonzentration des mit Benzol beladenen Stickstoffstromes wird am Photometer durchgeführt. Die Kalibrierkurve wird gravimetrisch erstellt, so dass der absolute Fehler bei 5 % liegt. Die Benzolsättigung des Stickstoffstromes ist nach kurzer Einlaufzeit von 5 min konstant mit einer mittleren Abweichung von 0,5 %.

Die Genauigkeit der Messwerte wird durch die Fehler bei der Einstellung der Betriebsbedingungen beeinträchtigt. Die relativen Fehler beim Einstellen der Volumenströme und Messen der Temperatur führen zu einer mit 15% Fehler behafteten Verweilzeitbestimmung. Die relativen Abweichungen der Konzentrationen, die aus verschiedenen Messungen des gleichen Betriebspunktes an einem Messort erhalten werden, liegen z.B. für CO bei maximal $\pm 7\%$ und bei Benzol maximal $\pm 10\%$ vom Mittelwert. Wenn man alle Fehler durch die Einstellung der Versuchsparameter, die Probennahme, die Probenaufbereitung und Analyse summiert, erhält man bei einer konservativen Abschätzung einen relativen Fehler bei der Bestimmung der Molenbrüche von 30 %.

Die in dieser Arbeit eingesetzte quantitative Analyse und die damit einhergehende Messgenauigkeit ist die zur Zeit bestmögliche Methode, um reaktionskinetische Mechanismen experimentell zu bestimmen.

Kapitel 5

Darstellung der Messergebnisse

Bei jeweils konstanter Temperatur wird im Temperaturfenster $850\text{ K} < T < 960\text{ K}$ die Oxidation des Benzols als Funktion des Sauerstoffgehaltes und der Verweilzeit untersucht. Der Sauerstoffgehalt des Rauchgases wird zwischen 0% und 4,5 % bei konstanter Einmischung von Benzol variiert. Somit wird einerseits den hohen Sauerstoffgehalten in den Müllverbrennungsanlagen Rechnung getragen und andererseits die Auswirkung unzureichender Sauerstoffvermischung untersucht. Der Einfluss des radikalreichen Flammenrauchgases bewirkt, dass die Benzoloxidation bereits bei $T = 853\text{ K}$ einsetzt. Innerhalb des untersuchten Temperaturfensters ($850\text{ K} < T < 960\text{ K}$) läuft die Reaktionskinetik so langsam ab, dass die Oxidation des Benzols bis zu Verweilzeiten von 3 Sekunden verfolgt werden kann.

Über die seitlich am Reaktionsrohr angebrachten Stutzen werden Temperatur- und Konzentrationsmessungen entlang der Höhe des Reaktors durchgeführt. Die Verweilzeit wird in Bezug auf die Rauchgasgeschwindigkeit für die Messhöhen ermittelt (siehe Kapitel 3.3, Abschnitt 3.3.3).

Im ersten Abschnitt wird das durchgeführte Messprogramm erläutert. Im Anschluss erfolgt die Darstellung der axialen Temperaturprofile im Reaktionsrohr. Die typischen Konzentrationsprofile für ausgewählte Versuchsparmeter werden gezeigt. Abschließend wird der Einfluss der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration auf die Oxidation des Benzols ausführlich diskutiert.

5.1 Messprogramm

In Tabelle 5.1 ist das Messprogramm zur Untersuchung der Reaktionskinetik von Benzol tabellarisch zusammengefasst. Die Tabelle enthält die jeweiligen Normvolumenströme \dot{V}_{Luft} , \dot{V}_{CH_4} , \dot{V}_{N_2} (Normbedingungen $T_N = 298\text{ K}$, $p_N = 0,1\text{ MPa}$), die zugehörige feuchte Sauerstoffkonzentration O_2 , die Benzolkonzentration, die Brennstoffzahl ϕ und die Versuchstemperatur T .

\dot{V}_{Luft} (l_N/min)	\dot{V}_{CH_4} (l_N/min)	\dot{V}_{N_2} (l_N/min)	O_2 (%)	Benzol (ppm)	ϕ_{Benzol} (-)	T (K)
16,5	1,29	1,5	4,4	335	0,06	853
15,3	1,35	1,5	2,54	356	0,1	853
13,4	1,35	1,5	0,55	398	0,52	853
13,2	1,37	1,5	0,08	402	3,77	853
16,5	1,29	1,5	4,4	335	0,06	913
15,5	1,37	1,5	2,5	352	0,1	913
13,4	1,35	1,5	0,54	398	0,56	913
13,2	1,37	1,5	0,09	402	3,35	913
17,0	1,5	1,5	2,31	323	0,1	960
15,0	1,5	1,5	0,57	359	0,47	960
15,0	1,5	1,5	0,33	358	0,8	960
14,9	1,5	1,5	0,2	361	1,3	960
14,8	1,5	1,5	0,1	370	2,5	960

Tabelle 5.1: Messprogramm zur Untersuchung der Reaktionskinetik von Benzol

Sämtliche Messungen erfolgen bei Atmosphärendruck. Es werden insgesamt 13 Experimente in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffkonzentration durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich mit Volumenkonzentrationen gearbeitet. Die Konzentration 1 ppm (= vppm) entspricht bei Anwendung des idealen Gasgesetzes einem Molenbruch von 1E-06 und die Konzentration von 1 % entspricht einem Molenbruch von 1E-02.

Der Sauerstoffgehalt im Rauchgas wird über den Frischgasvolumenstrom der Methanflamme reguliert. Bei gleichbleibendem Methanvolumenstrom wird der Luftüberschuss variiert, so dass der gewünschte Restsauerstoffgehalt im Rauchgas erreicht wird. Die Benzolkonzentration wird zum Zeitpunkt der Einmischung bestimmt. Ein Stickstoffstrom von 1,5 l_N/min wird mit Benzol in einem zweistufigen Sättiger angereichert und in das Rauchgas gedüst. Der Benzolgehalt des Rauchgases wird aus dem Verdünnungsverhältnis der Volumenströme $\dot{V}_{N_2} / \dot{V}_{ges}$ berechnet. Der Gesamtvolumenstrom ist die Summe des Methan-, Luft- und mit Benzol gesättigtem Stickstoffstromes. Bei allen Betriebspunkten wird der Volumenstrom des mit Benzol gesättigten Stickstoffes konstant gehalten, so dass die Konzentration des Benzols je nach Frischgasvolumenstrom zwischen 323 ppm und 402 ppm variiert.

Die Brennstoffzahl ϕ_{Benzol} bezieht sich auf das zu oxidierende Benzol zum Zeitpunkt der Einmischung. Sie wird aus dem Verhältnis des stöchiometrischen Sauerstoffbedarfs des Benzols zu dem im Rauchgas gemessenen Sauerstoff ermittelt.

$$\phi_{Benzol} = \frac{\text{Stöchiometrischer } O_2 - \text{Bedarf}}{\text{tatsächlicher } O_2 - \text{Gehalt im Rauchgas}} = 7,5 * \frac{(C_6H_6)}{(O_2)} \quad (5.1)$$

Die vermessenen Stöchiometrien reichen von sehr brennstoffarmen Mischungen $\phi_{Benzol} = 0,06$ bis zu sehr brennstoffreichen Mischungen $\phi_{Benzol} = 3,77$.

Bei $T = 960 \text{ K}$ werden zusätzlich Messpunkte nahe der Stöchiometrie $\phi_{Benzol} = 1,0$ aufgenommen. Die in Tabelle 5.1 angegebene Versuchstemperatur ist eine für den Versuch charakteristische, ab der 3. Messebene über den axialen Temperaturverlauf gemittelte Temperatur.

5.2 Temperaturprofile

Die axialen Temperaturprofile werden mit der Thermoelement-Sonde aufgenommen, wobei die Temperatur nach der Zwei-Perlen-Methode (siehe hierzu Kapitel 4.1) bestimmt wird. In Abbildung 5.1 sind die axialen Temperaturprofile im Strömungsreaktor bei den Versuchstemperaturen $T = 853 \text{ K}$, 913 K und 960 K exemplarisch für die Benzoloxidation bei $\phi_{Benzol} = 0,5$ dargestellt. Zusätzlich wird die Verweilzeit, ab der die Modellierung des Benzolabbaus durchgeführt wird, in der Abbildung angedeutet.

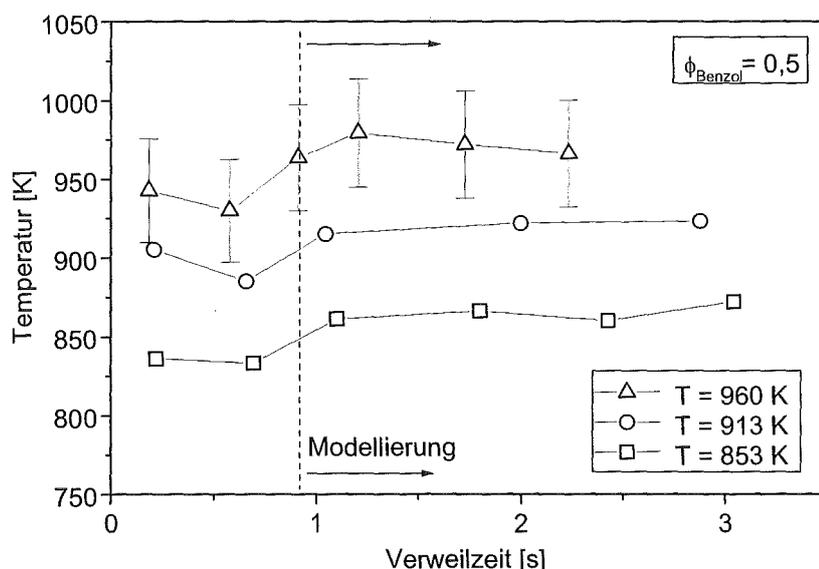


Abbildung 5.1: Axiale Temperaturprofile bei den Versuchstemperaturen $T = 853 \text{ K}$, 913 K , 960 K bei $\phi_{Benzol} = 0,5$

Der letzte Messpunkt entspricht bei allen drei Temperaturverläufen der gleichen Messebene. Die unterschiedlichen maximalen Verweilzeiten ergeben sich aus den verschiedenen Gesamtvolumenströmen und Rauchgastemperaturen. In der Einmischungsebene kann aus messtechnischen Gründen keine Temperatur gemessen werden. Der erste Messpunkt, 40 mm oberhalb der Einmischungsebene, entspricht einer Verweilzeit von $0,2 \text{ s}$.

In Abbildung 5.1 steigt bei der Versuchstemperatur $T = 853 \text{ K}$ die Temperatur zu Beginn um 20 K an und erreicht ab $\tau = 1,1 \text{ s}$ einen konstanten Wert. Die Rauchgasströmung nimmt innerhalb der ersten Sekunde noch Wärme

von dem elektrisch beheizten Reaktionsrohr auf. Bei den Versuchstemperaturen $T = 913\text{ K}$ und $T = 960\text{ K}$ erfährt das Rauchgas zuerst eine Abkühlung an der 2. Messebene und erreicht anschließend die jeweilige konstante Endtemperatur. Die Abkühlung des Rauchgases ist auf den Bereich der ersten drei Messstutzen beschränkt. In diesem Bereich ist die Wandtemperatur um 50 K tiefer als die restliche Reaktorwand. Grund hierfür sind die zwei Vorrichtungen für die optischen Fenster und die drei dicht aufeinanderfolgenden Messstutzen, die eine Wärmesenke darstellen.

Der Einfluss der Reaktionswärme des oxidierten Benzols ist nur innerhalb der ersten Sekunde messbar. Es werden Temperaturmessungen des Rauchgases mit und ohne eingemischtes Benzol durchgeführt. Die aufgrund der Reaktionswärme gemessene Temperaturerhöhung beträgt maximal 10 K . Dies stimmt mit einer Abschätzung der Rauchgaserwärmung auf der Basis der freiwerdenden Reaktionsenthalpie überein. Für $\tau > 1\text{ s}$ ist kein Temperaturunterschied in der Rauchgasströmung mit und ohne Reaktionswärme mehr festzustellen. Zur Simulation der Benzoloxidation werden die gemessenen axialen Temperaturprofile eingesetzt. Für $T = 960\text{ K}$ ist der relative Messfehler der Rauchgastemperaturbestimmung von $3,5\%$ eingetragen. Radiale Temperaturprofile werden für den Betriebspunkt $\phi_{\text{Benzol}} = 0,5$, $T = 913\text{ K}$ in Kapitel 3.2.3 Abbildung 3.9 vorgestellt.

5.3 Konzentrationsprofile

Bei der Diskussion der Oxidationsprodukte des Benzols liegt das Augenmerk auf sauerstoffreichen Versuchsbedingungen, um Rückschlüsse auf die Schadstoffbildung in der Ausbrandzone einer Müllverbrennungsanlage ziehen zu können. Es hat sich herausgestellt, dass kein nennenswerter Unterschied im Benzolabbau bei Sauerstoffkonzentrationen von $2,3\%$ ($\phi_{\text{Benzol}} = 0,1$) und $4,4\%$ ($\phi_{\text{Benzol}} = 0,06$) vorliegt. In beiden Fällen ist Sauerstoff im Vergleich zur Benzolkonzentration reichlich im Überschuss, und die Konzentration des Sauerstoffs kann als konstant angesehen werden. Deshalb kann angenommen werden, dass die im Experiment im sauerstoffreichen Rauchgas (z.B. $2,3\% O_2$) ermittelte Benzoloxidation und deren Produkte auf die sauerstoffreichen Bedingungen in der Ausbrandzone einer Müllverbrennungsanlage übertragbar sind. Infolgedessen wird das Produktspektrum der Benzoloxidation bei der Stöchiometrie $\phi_{\text{Benzol}} = 0,1$ ($O_2 = 2,3\%$) und bei $T = 960\text{ K}$ im folgenden Abschnitt detailliert erläutert.

Bevor das Benzol eingemischt wird, wird die aus der Methanflachflamme resultierende Rauchgaszusammensetzung für jeden Betriebspunkt experimentell bestimmt. Die Einmischungsebene befindet sich 100 mm oberhalb der Flachflamme, so dass der Ausbrand des Abgases garantiert wird. Beispielsweise ergab die quantitative Analyse des Methanabgases für $T = 960\text{ K}$ und $\phi_{\text{Flamme}} = 0,9$: $7,6\% CO_2$, $15,2\% H_2O$, $2,3\% O_2$, $74,8\% N_2$, 1 ppm CO . Die Startkonzentration des Benzols liegt bei diesem Beispiel bei 323 ppm , so dass sich eine auf die Benzolkonzentration bezogene Brennstoffzahl von $\phi_{\text{Benzol}} =$

0,1 ergibt (siehe Gleichung 5.1). Das aus der Oxidation von Benzol stammende CO_2 (ppm) ist vernachlässigbar gegenüber der CO_2 -Konzentration (%) des Rauchgases. Aus diesem Grund werden CO_2 -Konzentrationen nicht zur Diskussion der Benzoloxidation herbeigezogen. Ferner kann die zur Schließung einer Kohlenstoffbilanz notwendige aus der Benzoloxidation stammende CO_2 -Konzentration nicht experimentell ermittelt werden. Eine Kohlenstoffbilanz ist zur Kontrolle des Systems im gegebenen Fall ohne Aussagekraft.

5.3.1 Konzentrationsprofile bei $T = 960\text{ K}$ und sauerstoffreichen Bedingungen

Der Konzentrationsverlauf der Hauptspezies ist bei den untersuchten Temperaturen und Stöchiometrien grundsätzlich ähnlich. Exemplarisch werden die Konzentrationsprofile der Oxidationsprodukte für $T = 960\text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,1$ vorgestellt. Die Sauerstoffkonzentration im Flammenrauchgas beträgt 2,3 %, der eingemischte Benzolgehalt 323 ppm . Die Konzentrationen (Molenbruch: $1E-06 = 1\text{ ppm}$) werden als Funktion der Verweilzeit dargestellt und sind halblogarithmisch aufgetragen. Durch diese Auftragung kann die weite Spanne der Konzentration von 800 ppm bis 0,1 ppm gut dargestellt werden. Allerdings erscheinen die Maxima der Konzentrationsprofile wenig ausgeprägt.

Hauptkomponenten der Benzoloxidation: Benzol, CO , Phenol, Acetylen und Vinylacetylen

In Abbildung 5.2 werden die Konzentrationsprofile von Benzol, CO , Phenol, Acetylen und Vinylacetylen in Abhängigkeit der Verweilzeit vorgestellt. Der Abbau des Benzols setzt erst ab $\tau = 0,5\text{ s}$ deutlich ein. Die zu Beginn etwas tieferen Temperaturen des Rauchgases verzögern das Einsetzen der Benzoloxidation. Das Benzol wird innerhalb von 2 s von 320 ppm auf 60 ppm langsam abgebaut, so dass der zeitliche Verlauf der Bildung und des Abbaus der Oxidationsprodukte gut nachvollzogen werden kann.

Im Rauchgas der Methanflamme wird ohne Benzoleinmischung kein Phenol, Acetylen und Vinylacetylen nachgewiesen. Allerdings enthält das Rauchgas der Methanflamme eine CO -Restkonzentration, die als CO -Startkonzentration für $\tau = 0\text{ s}$ eingetragen wird.

Die CO -Konzentration steigt zuerst sprunghaft an, nimmt dann langsam zu und ab $\tau = 0,7\text{ s}$ beginnt ein zweiter Anstieg bis die Endkonzentration von 850 ppm erreicht ist. Der sprunghafte Anstieg des CO ist auf den Einfluss des Radikalpools des Flammenrauchgases zurückzuführen. Beim Zerfall des Phenoxy-Radikals, der maßgeblich die Geschwindigkeit des Benzolabbaus beeinflusst, wird direkt ein CO -Molekül abgespalten. Die Bildung des Kohlenstoffmonoxids ist deshalb direkt mit dem Abbau des Benzols gekoppelt. Das langsame Anwachsen der Konzentration nach dem sprunghaften Anstieg und der dritte Anstieg entspricht dem zeitlichen Verlauf des Benzolabbaus.

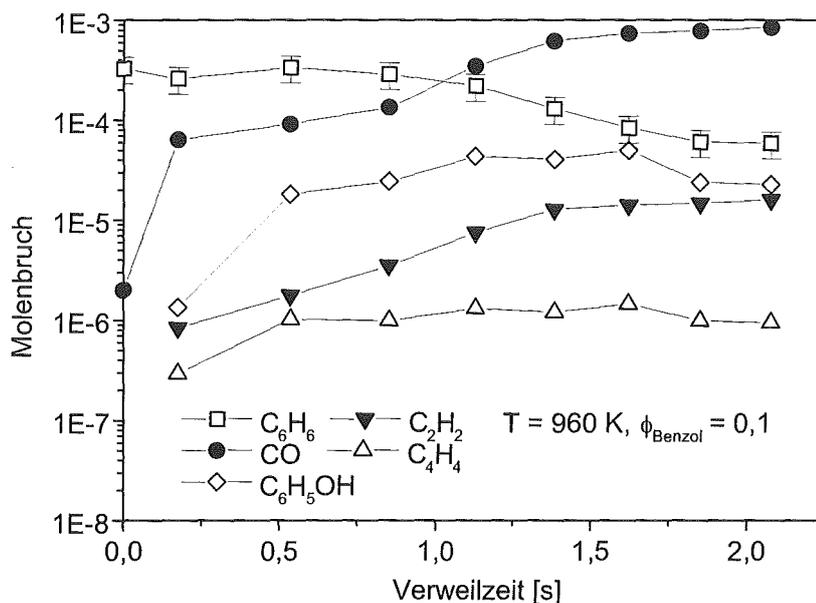


Abbildung 5.2: Konzentrationsprofile von Benzol und dessen Hauptprodukte CO , Phenol, Acetylen und Vinylacetylen $T = 960$ K bei $\phi_{Benzol} = 0,1$

Das Phenol (C_6H_5OH , Abb. 5.2) steigt bis zu Konzentrationen von 50 ppm an und fällt auf 20 ppm wieder ab. Ein Durchlaufen eines Maximums ist erkennbar. Phenol steht am Anfang der Produktkette. Es wird durch die direkte Oxidation des Benzols gebildet und reagiert hauptsächlich zu dem Phenoxy-Radikal weiter. Phenol weist als einziges Hauptprodukt ein Maximum auf. Der Abbau setzt am Ende der Beobachtungszeit ein. Aufgrund der langsamen Kinetik reagiert das Zwischenprodukt Phenol nicht vollständig ab.

Acetylen (C_2H_2 , Abb. 5.2) wird innerhalb der Messzeit langsam bis auf Konzentrationen von 15 ppm aufgebaut. Es wird am Ende der Produktkette über die Oxidation der kleineren aliphatischen C_2 -Kohlenwasserstoffe gebildet. Der Abbaukanal über das Parabenzochinon führt jedoch zu einer direkten Acetylenbildung (siehe hierzu das Schema der Benzoloxidation Abb. 2.1, Seite 9). Während das Phenol innerhalb der Beobachtungszeit wieder abgebaut wird, reagiert das Acetylen nicht weiter und ist bei diesen Versuchsbedingungen ein Endprodukt.

Obwohl Vinylacetylen (C_4H_4 , Abb. 5.2) nur in geringen Konzentrationen von 1 ppm auftritt, wird es mit bei den Hauptprodukten diskutiert, denn es ist der wichtigste Vertreter der C_4 -Kohlenwasserstoffe. Es kann direkt aus der Oxidation der C_5 -Ringe gebildet werden und ist deshalb ein Schlüsselprodukt für die Verifikation eines Benzolmodells. Die gemessenen Vinylacetylen-Konzentrationen sind in der Regel um einen Faktor 10 geringer als die Acetylen-Konzentrationen. Es durchläuft ein schwach ausgebildetes Maximum.

Spuren von cis-1-Buten werden detektiert und 1-Butin wird bis maximal 1 *ppm* gebildet. Cis-1-Buten und 1-Butin sind nicht in das folgende Diagramm der Nebenprodukte eingetragen, da die Werte an der Nachweisgrenze liegen und stark schwanken.

Nebenprodukte der Benzoloxidation: Methan, Ethen, Allen, Propin, 1-Penten-4-in

Im nächsten Diagramm 5.3 werden für die gleichen Versuchsparameter $T = 960\text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,1$ die Kohlenwasserstoffe dargestellt, die in geringeren Konzentrationen auftreten, nämlich Methan, Ethen, Allen, Propin und 1-Penten-4-in.

Für Ethen (C_2H_4 , Abb. 5.3) liegt die Nachweisgrenze bei 1 *ppm*. Erst nach 0,5 s, wenn die Benzoloxidation deutlich einsetzt, kann Ethen nachgewiesen werden. Die Konzentration steigt bis auf 7 *ppm* an und bleibt dann konstant. In diesem Experiment wird Ethen durch Oxidation nicht wieder abgebaut.

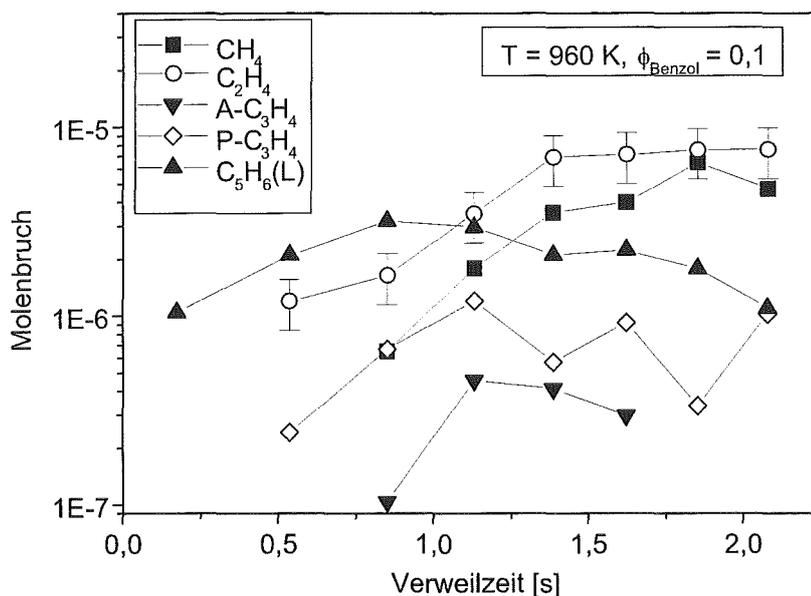


Abbildung 5.3: Konzentrationsprofile der Nebenprodukte von Benzol: Methan, Ethen, Allen, Propin und 1-Penten-4-in bei $T = 960\text{ K}$ bei $\phi_{Benzol} = 0,1$

Ein weiteres wichtiges Nebenprodukt stellt das Methan (CH_4 , Abb. 5.3) dar. Im Rauchgas der Methanflamme werden keine Methanrückstände gefunden. Ebenso wie Ethen wird Methan erst mit dem Einsetzen des Benzolabbaus nachgewiesen. Methan nimmt als ein Endprodukt der Benzoloxidation stetig zu und erreicht maximal 7 *ppm*.

Als Vertreter der C_3 -Kohlenwasserstoffe sind bei diesen Versuchsparametern die Isomere Allen (1,2-Propadien)(C_3H_4 -A, Abb. 5.3) und Propin (C_3H_4 -P)

detektiert worden. In sehr geringen Konzentrationen unter einem ppm wird das Allen gemessen. Das Maximum von $0,5 ppm$ liegt bei $1,2 s$. Das Allen wird in der Hauptreaktionszone des Benzols gebildet und wieder verbraucht. Ein Bildungskanal ist die Rekombinationsreaktion des Propargyl-Radikals mit einem H -Atom. Das Propargyl-Radikal spielt in Flammen eine wichtige Rolle, da die Rekombination zweier Propargyl-Radikale eine Schlüsselrolle bei der Ringschließung in Flammen sein kann (Miller und Melius (1992)). Das Propin wird in höheren Konzentrationen als das Allen detektiert. Es schwankt um den Mittelwert von ca. $0,8 ppm$. Es wird bis zum Ende der Beobachtungszeit in Spuren analysiert.

Der offenkettige $C_5H_6(L)$ Kohlenwasserstoff (Abb. 5.3) wird vor allem bei sauerstoffreichen Mischungen nachgewiesen. Die genaue Struktur des ungesättigten Teilchens ist nicht eindeutig gesichert. Massenspektrometrische und gaschromatographische Analysen deuten darauf hin, dass es sich bei dem aliphaten C_5 -Kohlenwasserstoff um das 1-Penten-4-in handelt. Ab der ersten Messebene bildet sich der C_5 -Kohlenwasserstoff, durchläuft ein Maximum von $3 ppm$ und sinkt wieder auf $1 ppm$ ab. Die Umlagerung des cyclischen C_5 -Radikals (C_5H_5) zu einem offenkettigen, $C_5H_5(L)$ -Kohlenwasserstoff und anschließende Addition eines H -Atoms stellt einen möglichen Bildungskanal dar. Das Zwischenprodukt $C_5H_6(L)$ entsteht deutlich früher als die Produkte Ethen, Methan und die C_3 -Zwischenprodukte.

Das cyclische Cyclopentadien (C_5H_6) wird in Spuren nachgewiesen. Die Konzentration liegt weit unter $1 ppm$. Bei diesen Versuchsparametern nimmt es als Benzolzwischenprodukt eine untergeordnete Rolle ein.

Bei hohen Temperaturen und brennstoffreichen Mischungen bilden sich ausgehend von Benzol entsprechend dem HACA-Mechanismus (Frenklach, Clary, Gardiner und Stein (1985)) polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAH). Dabei wird zunächst ein Wasserstoffatom vom Benzol abstrahiert und anschließend ein Acetylen addiert. Diese Reaktionsfolge wiederholt sich und unter Cyclisierung entsteht der nächste Ring. Es bilden sich nach diesem Mechanismus mehrkernige Kohlenwasserstoffe wie z.B. Naphthalin (zweikernig). Ein weiterer Kanal der PAH-Bildung stellt die Addition zweier Cyclopentadienyl-Radikale zu Naphthalin dar. Qualitative Testversuche mit Temperaturen von $T = 1200 K$ und Benzolstartkonzentrationen von ca. $1000 ppm$ zeigen, dass mit Biphenyl, Naphthalin und Phenanthren als polyaromatische Produkte zu rechnen ist. Bei den untersuchten Bedingungen werden trotz Anreicherungsverfahren keine PAH gefunden. Es wird erwartet, dass nur sehr geringe PAH-Konzentrationen bei den untersuchten, niedrigen Temperaturen und geringen Startkonzentrationen des Benzols entstehen, die unterhalb der Nachweisgrenze ($0,1 ppm$) liegen.

Anoxidierte Produkte der Benzoloxidation: Formaldehyd, Acrolein, Acetaldehyd, Propinal, 1-Buten-3-on, Glyoxal und Methylglyoxal

Besonders bei sauerstoffreichen Bedingungen werden hohe Konzentrationen an anoxidierten Kohlenwasserstoffen nachgewiesen. In Abbildung 5.4 sind alle quantitativ gemessenen Aldehyde dargestellt, die im Folgenden beschrieben werden. Im Anhang C.3, Abbildung C.4, werden die Strukturformeln der Carbonylverbindungen aufgeführt.

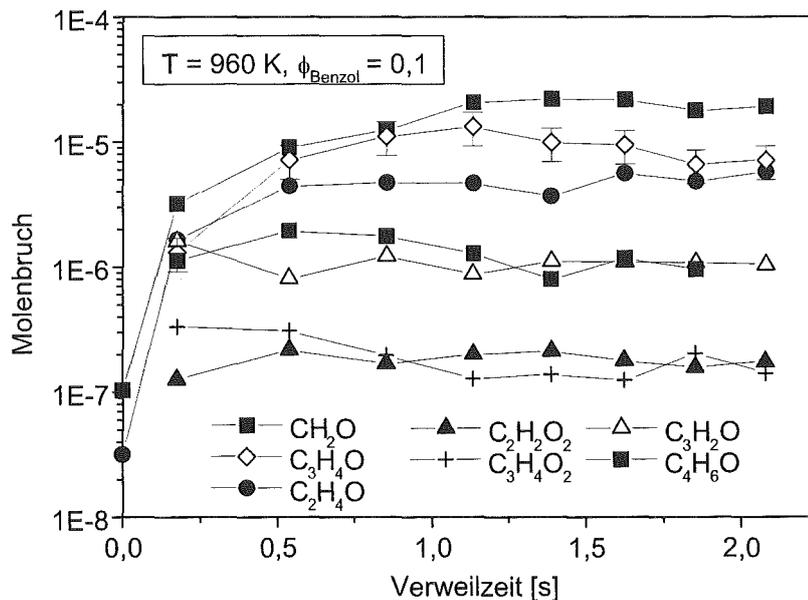


Abbildung 5.4: Konzentrationsprofile der anoxidierten Benzolprodukte: Formaldehyd CH_2O , Acrolein $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, Acetaldehyd $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, Propinal $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$, 1-Buten-3-on $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, Glyoxal $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ und Methylglyoxal $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ bei $T = 960 \text{ K}$ bei $\phi_{\text{Benzol}} = 0,1$

Formaldehyd (CH_2O , Abb. 5.4) wird mit der höchsten Konzentration gemessen und ist neben Phenol für die untersuchten Versuchsbedingungen das bedeutendste Hauptprodukt bei der Benzoloxidation. Im Rauchgas der Methanflamme werden bereits geringe Konzentrationen von $0,1 \text{ ppm}$ Formaldehyd nachgewiesen. Ähnlich des Konzentrationsverlaufes von CO steigt nach dem Einmischen des Benzols die Konzentration des Formaldehyds sprunghaft an, da die Radikale aus dem Flammenrauchgas die Oxidation des Benzols zu Beginn beschleunigen. Die Formaldehydkonzentration durchläuft ein Maximum von 22 ppm bei etwa $1,5 \text{ s}$ und nimmt wieder leicht ab. Formaldehyd wird bei der Oxidation der leichten ungesättigten Kohlenwasserstoffe (C_1 - C_3 -Moleküle) gebildet. Zhong und Bozzelli (1998) geben das Formyl-Radikal (CHO) und ungesättigtes C_4 -Aldehyd als die wahrscheinlichsten Produkte

der Oxidation des Cyclopentadienyl-Radikals C_5H_5 mit molekularem Sauerstoff an. Formaldehyd kann demnach bereits bei der C_5 -Ringöffnung durch H -Addition an das Formyl-Radikal entstehen.

In etwas niedriger Konzentration als Formaldehyd wird Acrolein (C_3H_4O , Abb. 5.4) nachgewiesen. Der Verlauf der Konzentrationsverteilung ist ähnlich dem des Formaldehyds. Die Konzentration von Acrolein sinkt bereits ab 1,2 s.

Acetaldehyd (C_2H_4O , Abb. 5.4) bildet zusammen mit Formaldehyd und Acrolein die drei bedeutendsten Aldehyde. Es wird in sehr geringen Konzentrationen ($< 0,1$ ppm) bereits im Rauchgas der Flamme nachgewiesen. Mit dem Einmischen des Benzols wird ein spontaner Anstieg des Acetaldehyds gemessen. Die Konzentration steigt innerhalb der Beobachtungszeit stetig an. Die Endkonzentration beträgt 5 ppm.

Propinal (C_3H_2O , Abb. 5.4) und 1-Buten-3-on (C_4H_6O) sind Vertreter der größeren Aldehyde. Sie werden in Konzentrationen um 1 ppm nachgewiesen. Ein leichter Abfall des 1-Buten-3-on ist nach 0,5 s von 2 ppm auf 1 ppm sichtbar. Die Konzentration von Propinal liegt entlang des Strömungsreaktors bei 1 ppm.

Keten (C_2H_2O) wird bereits im Rauchgas der Methanflamme mit einer Konzentration von 1 ppm nachgewiesen. Die Konzentration des Ketens bleibt trotz dem Einsetzen der Benzoloxidation konstant. Aus diesem Grund ist es im Diagramm nicht aufgeführt.

Glyoxal ($C_2H_2O_2$, Abb. 5.4) und Methylglyoxal ($C_3H_4O_2$) werden eine Größenordnung tiefer als Propinal gemessen. Die beiden Aldehyde gehören zu der Gruppe der Dialdehyde. Das Profil des Methylglyoxals nimmt tendenziell mit der Reaktionszeit ab. Die Konzentration des Glyoxals liegt konstant bei 0,1 ppm.

Erste qualitative Messungen von Carbonsäuren werden durchgeführt. Es wird nachgewiesen, dass bei den eingestellten Versuchsbedingungen neben Aldehyden auch Carbonsäuren bei der Oxidation des Benzols entstehen. Es werden Ameisen-, Essig- und Crotonsäuren analysiert. Um qualitative Aussage treffen zu können, bedarf es jedoch einer Weiterentwicklung der Analysenmethode.

Zusammenfassend sei festgehalten, dass bei den Versuchsbedingungen $T = 960$ K und $\phi_{Benzol} = 0,1$ die Oxidationsprodukte des Benzols vorgestellt wurden. Die bekannten Benzolprodukte wie z.B. CO, Phenol und Acetylen werden als Hauptprodukte nachgewiesen. Als Nebenprodukte findet man vor allem Vinylacetylen, Methan, Ethen und die Isomere Allen und Propin. Interessanterweise wird der offenkettige C_5 -Kohlenwasserstoff $C_5H_6(L)$ in größeren Konzentrationen als der cyclische C_5 -Kohlenwasserstoff C_5H_6 gemessen. Des Weiteren werden als Folge der relativ niedrigen Temperaturen und der hohen Sauerstoffkonzentration anoxidierte Kohlenwasserstoffe in hohen Konzentrationen und hoher Vielfalt analysiert. Die relativ hohen Konzentrationen von Formaldehyd, Acrolein und auch die Bildung von Dialdehyden weisen auf den

Einfluss der Peroxi-Radikale hin (siehe hierzu den Abschnitt Niedertemperaturkinetik Kapitel B.2). Insgesamt werden bei den sauerstoffreichen Versuchsbedingungen ein weites Produktspektrum an Aldehyden und leichten Kohlenwasserstoffen nachgewiesen.

5.3.2 Einfluss der Temperatur auf die Benzoloxidation

Es wird festgestellt, dass die Benzoloxidation in dem heißen Rauchgasstrom bei niedrigeren Temperaturen einsetzt als in der Literatur angegeben. Chai und Pfefferle (1997) untersuchen die Benzoloxidation bei einer Stöchiometrie von $\phi_{Benzol} = 0,19$ in einem Rührkesselreaktor (well-mixed reactor) im Unterdruck. Die Autoren finden eine Temperatur von 950 K , bei der die Oxidation des Benzols innerhalb der 50 ms Verweilzeit deutlich startet. In der vorliegenden Arbeit findet man im Strömungsreaktor bereits bei der Versuchstemperatur $T = 853\text{ K}$ und einer Verweilzeit von $\tau = 2,7\text{ s}$ einen Benzolabbau von 40% . Der Grund für die unterschiedlichen Starttemperaturen liegt in den Startbedingungen. Im Rührkesselexperiment muss der Radikalpool erst langsam durch Pyrolysereaktionen aufgebaut werden, während in dem Flammenrauchgas bereits ein Radikalpool an O , H , OH und HO_2 -Radikalen vorliegt. Die Radikale des Rauchgases startet die Benzoloxidation bereits bei $T = 853\text{ K}$.

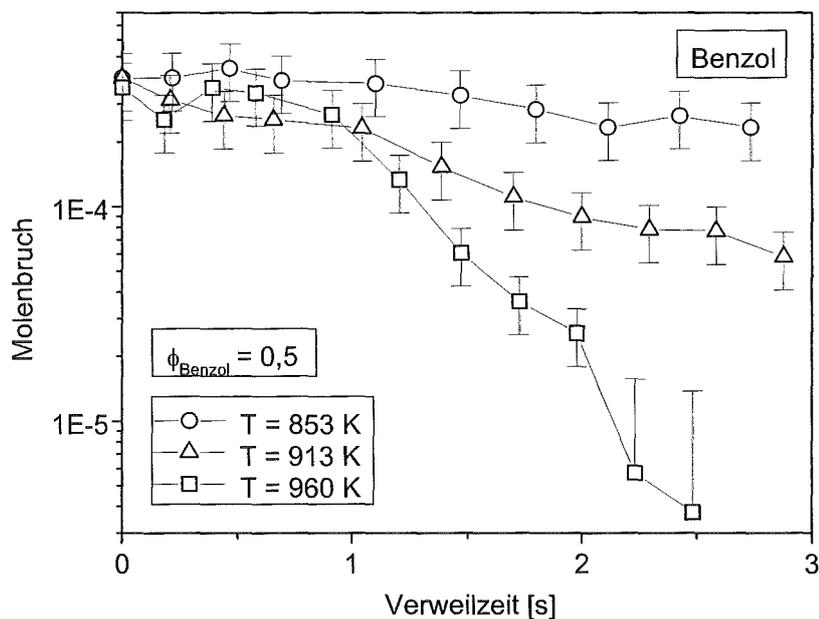


Abbildung 5.5: Konzentrationsprofile von Benzol in Abhängigkeit von der Temperatur bei $\phi_{Benzol} = 0,5$

In diesem Abschnitt wird zunächst der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Benzolabbaus für die Stöchiometrie $\phi_{Benzol} = 0,5$ exemplarisch gezeigt. Im Anschluss daran wird die Bedeutung der Temperatur in

Hinblick auf die Bildung und den Abbau des Benzolproduktes Formaldehyd dargestellt.

In Abbildung 5.5 werden die experimentell bestimmten Benzolprofile für den Temperaturbereich $853\text{ K} < T < 960\text{ K}$ dargestellt. Die Konzentrationsprofile sind im halblogarithmischen Maßstab aufgetragen. Die Fehlerbalken repräsentieren einen relativen, experimentellen Fehler von 30 %. Bei Benzolkonzentrationen unterhalb von 10 ppm liegt allerdings der absolute Fehler in der gleichen Größenordnung. Bei $T = 853\text{ K}$ wird bereits 40 % des eingesetzten Benzols nach $2,7\text{ s}$ umgesetzt. Durch den Radikalpool des Flammengases beginnt die Benzoloxidation bereits bei dieser niedrigen Temperatur. Die Erhöhung der Temperatur um 60 K führt zu einer Umsatzsteigerung von 40 % auf 85 %. Bei $T = 960\text{ K}$ hat am Ende der Beobachtungszeit 98 % des Benzols reagiert.

Die Formaldehydprofile in Abb. 5.6 zeigen die Zunahme der Oxidationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei $T = 853\text{ K}$ steigt die Konzentration mit der Verweilzeit stetig an. Bei der mittleren Temperatur durchläuft das Formaldehyd bereits ein Maximum mit 22 ppm . Bei $T = 960\text{ K}$ wird die gleiche maximale Konzentration von 21 ppm erreicht, allerdings wird das Maximum früher durchlaufen. Während bei $T = 913\text{ K}$ das Formaldehyd nach dem Maximum kaum noch abgebaut wird, sinkt die Konzentration bei $T = 960\text{ K}$ bis auf 3 ppm . Die Verschiebung des Formaldehydmaximums zu kleineren Verweilzeiten ist in Einklang damit, dass die Benzoloxidation mit steigender Temperatur schneller wird.

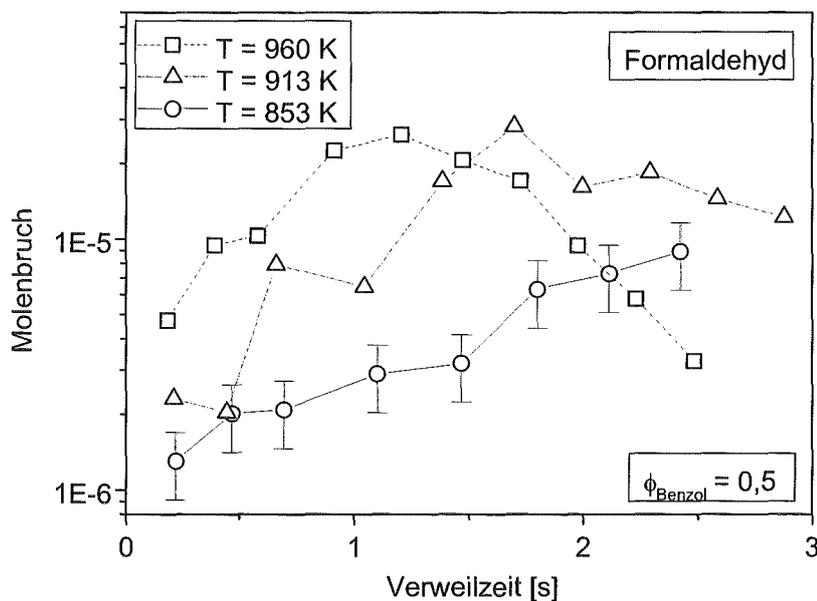


Abbildung 5.6: Konzentrationsprofile von Formaldehyd in Abhängigkeit von der Temperatur bei $\phi_{Benzol} = 0,5$

Hierbei sei zu erwähnen, dass die Zusammensetzung der Benzolprodukte sich

mit zunehmender Temperatur ändert. Während bei $T = 853 \text{ K}$ außer CO nur anoxidierte Kohlenwasserstoffe Formaldehyd, Acrolein und Acetaldehyd nachgewiesen werden, werden bei $T = 913 \text{ K}$ auch die typischen Benzolprodukte wie z.B. Phenol, Acetylen, Ethen, Methan analysiert, allerdings meist noch an der Nachweisgrenze. Erst bei $T = 960 \text{ K}$ können die Kohlenwasserstoffe gesichert nachgewiesen werden. Die Summe der Aldehyde steigt leicht an, wenn die Temperatur von $T = 853 \text{ K}$ auf $T = 913 \text{ K}$ erhöht wird. Für $T > 913 \text{ K}$ ändert sich die Summe der Aldehyde nicht mehr, aber das Maximum der Aldehydbildung verschiebt sich zu kleineren Verweilzeiten.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass innerhalb der Beobachtungszeit bei der Temperaturerhöhung von 100 K eine Steigerung des Benzolumsatzes von 40% auf 98% eintritt, aber kein vollständiger Abbau erreicht wird. Die Konzentrationsprofile von Formaldehyd zeigen deutlich den Einfluss der Temperatur auf die Bildungs- und Abbaugeschwindigkeit eines Benzolproduktes.

5.3.3 Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Benzoloxidation

In diesem Abschnitt wird bei den drei untersuchten Temperaturen die Auswirkung des Sauerstoffgehaltes auf die Konzentrationsprofile von Benzol gezeigt und anschließend diskutiert. Zusammenfassend wird der Einfluss des Sauerstoffs und der Temperatur auf den Benzolumsatz dargestellt.

In Abbildung 5.7 werden die Konzentrationsprofile des Benzols in Abhängigkeit des Sauerstoffs für die Versuchstemperatur $T = 853 \text{ K}$ vorgestellt.

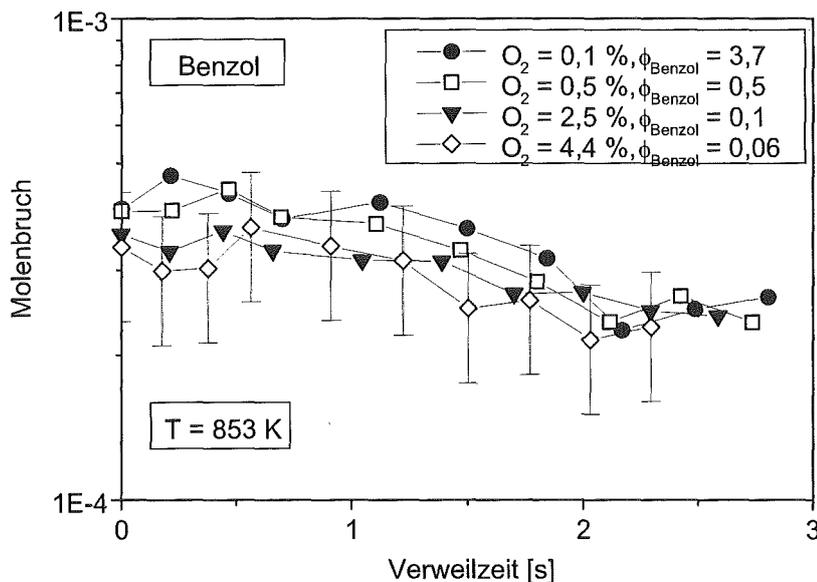


Abbildung 5.7: Konzentrationsprofile von Benzol in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bei $T = 853 \text{ K}$

Der Sauerstoff wird von 0,1 % bis 4,4 % variiert, so dass sich fette $\phi_{Benzol} = 3,7$ und magere Mischungen $\phi_{Benzol} = 0,06$ einstellen. Zusätzlich zur Brennstoffzahl sind die Sauerstoffkonzentrationen eingetragen. Die Benzolstartkonzentrationen unterscheiden sich geringfügig. Die Benzolprofile liegen alle sehr nah beieinander und die Unterschiede befinden sich innerhalb der experimentellen Fehlergrenze. Bei der Versuchstemperatur $T = 853\text{ K}$ kann keine eindeutige Abhängigkeit des Benzolabbaus von der Variation des Sauerstoffgehaltes beobachtet werden.

Im nächsten Diagramm 5.8 wird der Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf den Benzolabbau bei der Versuchstemperatur $T = 913\text{ K}$ dargestellt. Ebenfalls wird der Sauerstoffgehalt von 0,1 % bis zu 4,4 % bei annähernd konstanten Startkonzentrationen des Benzols variiert. Zur besseren Übersicht werden im Diagramm den Benzolabbaukurven die entsprechenden Sauerstoffkonzentrationen zugeordnet. Im Gegensatz zu den niedrigen Temperaturen kann bei $T = 913\text{ K}$ eine Auffächerung der Benzolprofile in Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes erkannt werden.

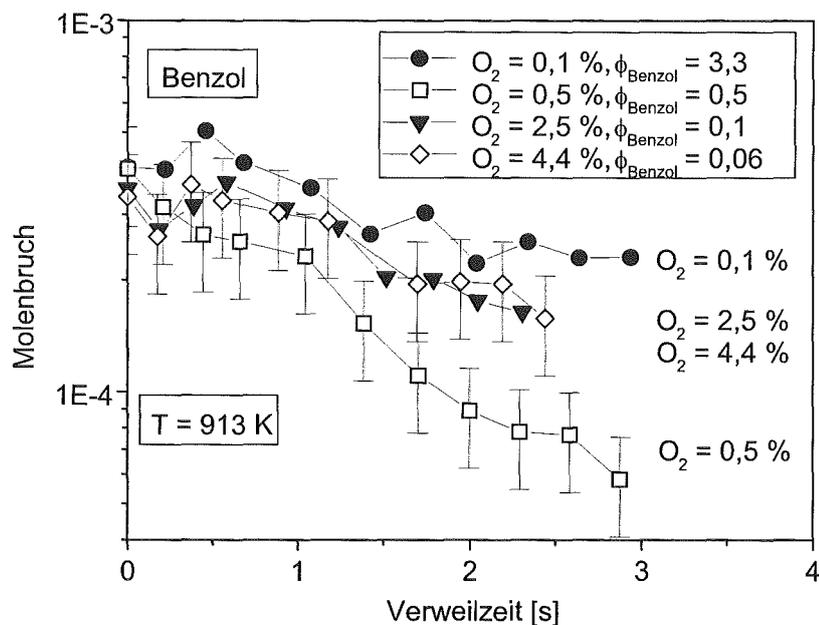


Abbildung 5.8: Konzentrationsprofile von Benzol in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bei $T = 913\text{ K}$

Bei sehr brennstoffreichen Mischungen ($O_2 = 0,1\%$) wird das Benzol nur langsam abgebaut. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt oxidiert das Benzol wesentlich schneller. Bei leicht brennstoffarmen Mischungen ($O_2 = 0,5\%$) wird der maximale Abbau des Benzols von 400 ppm auf 58 ppm gemessen. Mit einer weiteren Steigerung des Sauerstoffgehaltes zu sehr brennstoffarmen Mischungen wird keine Zunahme des Benzolumsatzes beobachtet, sondern ein Rückgang. Es tritt eine Hemmung des Benzolabbaus ein. Bei dem Sauerstoffgehalt von $O_2 = 2,5\%$ und $O_2 = 4,4\%$ wird das Benzol von 350 ppm auf

nur noch 160 ppm umgesetzt. Die Benzolprofile unterscheiden sich innerhalb der Fehlergrenzen für die sehr sauerstoffreichen Mischungen ($O_2 = 2,5\%$ und $O_2 = 4,4\%$) nicht mehr.

In Abbildung 5.9 werden die Benzolprofile für brennstoffreiche ($\phi_{Benzol} = 2,5$) und brennstoffarme ($\phi_{Benzol} = 0,1$) Mischungen bei $T = 960\text{ K}$ aufgetragen. Um den Einfluss des Sauerstoffs auch im Bereich der Stöchiometrie $\phi_{Benzol} = 1,0$ zu messen, werden zusätzlich die Stöchiometrien $\phi_{Benzol} = 1,3$ und $\phi_{Benzol} = 0,8$ untersucht.

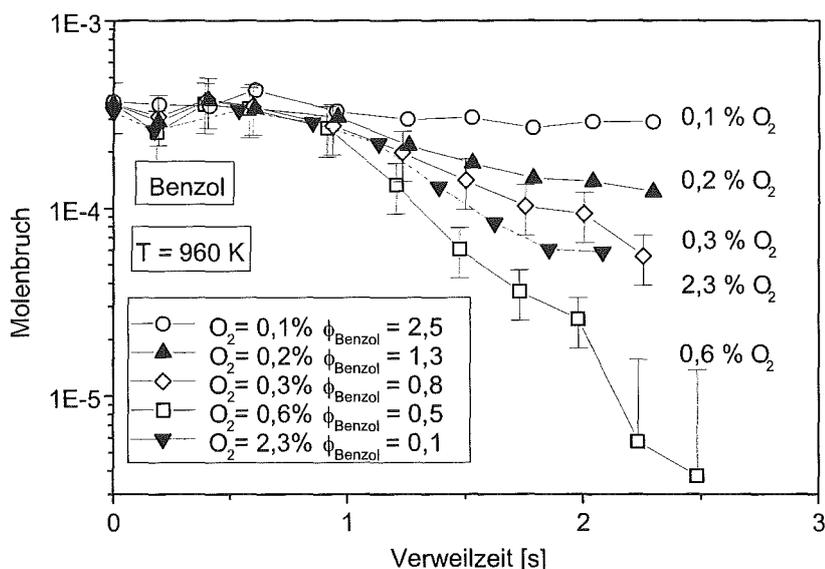


Abbildung 5.9: Konzentrationsprofile von Benzol in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration bei $T = 960\text{ K}$

Bis zu einer Verweilzeit von etwa 1 s unterscheiden sich die Benzolprofile innerhalb der Fehlergrenzen nicht. Im weiteren Verlauf findet aufgrund des Sauerstoffeinflusses eine Auffächerung der Profile statt. Unter brennstoffreichen Mischungen bei $O_2 = 0,1\%$ steht dem Benzol wenig Sauerstoff zur Oxidation zur Verfügung, der Benzolabbau ist entsprechend gering. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wird die Benzoloxidation beschleunigt. Bei leicht brennstoffreichen Mischungen ($O_2 = 0,2\%$) wird das Benzol von 360 ppm auf 122 ppm abgebaut. Im leicht sauerstoffreichen Bereich ($O_2 = 0,3\%$) wird das Benzol bereits bis auf 55 ppm umgesetzt und bei der Sauerstoffkonzentration von $O_2 = 0,6\%$ wird der maximale Benzolabbau gemessen. Das Benzol wird bis auf 5 ppm umgesetzt. Aber bei der nächsten Steigerung der Sauerstoffkonzentration von $O_2 = 0,6\%$ auf $O_2 = 2,3\%$ wird keine vollständige Benzoloxidation beobachtet. Stattdessen tritt eine Art von Hemmung ein, wie sie ebenfalls bei der Versuchstemperatur $T = 913\text{ K}$ beobachtet wird. Das Benzol wird bei $O_2 = 2,3\%$ nur bis zu 58 ppm abgebaut, während bei $O_2 = 0,6\%$ das Benzol bis zu 5 ppm umgesetzt wird.

Zusammenfassung des Einflusses des Sauerstoffgehaltes im untersuchten Temperaturfenster $850\text{ K} < T < 960\text{ K}$ auf die Oxidation des Benzols

Zur besseren Übersicht wird der Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf den Benzolabbau bei den drei untersuchten Temperaturen in dem Diagramm 5.10 zusammengefasst. Die Stöchiometrie $\phi_{Benzol} = 1,0$ ist zur Orientierung eingezeichnet. Dabei wird der Umsatz des Benzols bei der Verweilzeit von $\tau = 2,1\text{ s}$ bestimmt und in Funktion des Sauerstoffgehaltes aufgetragen. Der Umsatz berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$U = \frac{C_a - C_e}{C_a} * 100 \quad (5.2)$$

wobei U der Umsatz, C_a die Startkonzentration des Benzols bei $\tau = 0\text{ s}$, und C_e die Endkonzentration des Benzols bei $\tau = 2,1\text{ s}$ ist. Unabhängig von der Temperatur ist der gleiche Trend zu erkennen. Es ist jeweils ein optimaler Benzolumsatz bei der Sauerstoffkonzentration von $O_2 = 0,5\%$ zu beobachten.

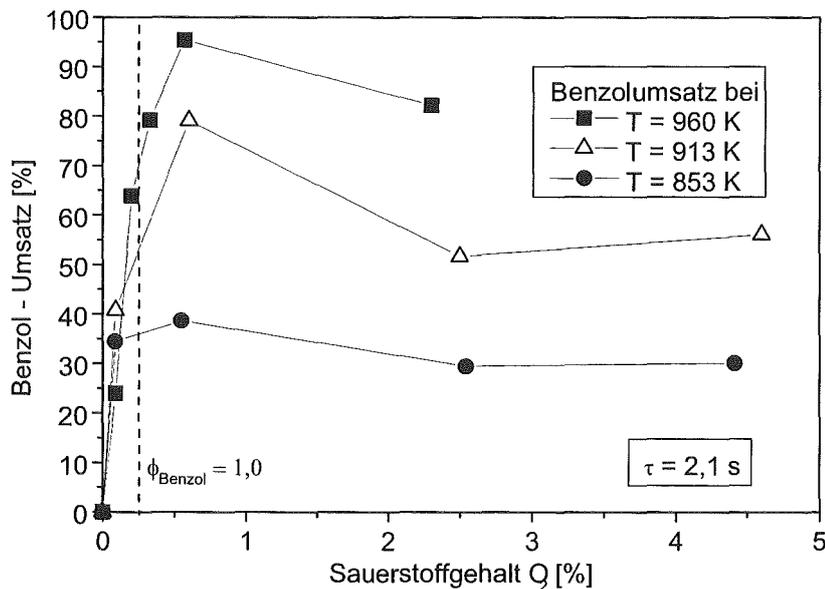


Abbildung 5.10: Benzolumsatz bei $\tau = 2,1\text{ s}$ in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration im Temperaturfenster $T = 853\text{ K} - 960\text{ K}$

In Abbildung 5.10 sind für die Versuchstemperatur $T = 853\text{ K}$ die vier vermessenen Sauerstoffgehalte eingetragen. Wie bereits in Abbildung 5.7 gezeigt wird, verläuft die Benzolkinetik insgesamt langsam. Es wird 38 % des Benzols bei $O_2 = 0,5\%$ umgesetzt und der Benzolabbau ist wenig abhängig von der

Sauerstoffkonzentration. Bei den hohen Sauerstoffgehalten ist jedoch bereits schon ein leichter Umsatzrückgang von 38 % auf 30 % zu beobachten.

Bei der mittleren Temperatur $T = 913 \text{ K}$ zeigt sich eine eindeutige Abhängigkeit des Benzolabbaus von dem Sauerstoffgehalt. Bei $O_2 = 0,1 \text{ \%}$ wird nur 40 % des Benzols bei der Verweilzeit von $\tau = 2,1 \text{ s}$ umgesetzt. Der maximale Umsatz von 80 % wird bei der O_2 -Konzentration $O_2 = 0,5 \text{ \%}$ gemessen. Mit weiterer Steigerung des Sauerstoffgehaltes ist wie in Abbildung 5.8 der Rückgang des Umsatzes zu beobachten. Für die hohen O_2 -Konzentration ($O_2 = 2,5 \text{ \%}$, $O_2 = 4,4 \text{ \%}$) werden Umsätze von 51% bzw. 56% gemessen. Die eintretende Hemmung der Benzoloxidation führt zu einem Rückgang des Umsatzes von 80 % auf 51 %.

Bei $T = 960 \text{ K}$ kann für die Sauerstoffkonzentrationen nahe der Stöchiometrie $\phi_{Benzol} = 1,0$ die Umsatzsteigerung mit zunehmendem Sauerstoffgehalt bis zu $O_2 < 0,5 \text{ \%}$ beobachtet werden. Der Umsatz steigt von 24 % bei $O_2 = 0,1 \text{ \%}$ bis zu 95 % bei $O_2 = 0,5 \text{ \%}$. Anschließend tritt eine Hemmung des Benzolabbaus ein. Bei Erhöhung des Sauerstoffgehaltes auf $O_2 = 2,3 \text{ \%}$ sinkt der Umsatz von 95 % auf 82 %.

Ein wichtiges Ergebnis der vorliegenden Arbeit stellt die experimentell nachgewiesene Hemmung des Benzolumsatzes bei hohen Sauerstoffgehalten dar. Bromly, Barnes, Muris, You und Haynes (1996) beobachten bei Bedingungen ähnlich dieser Arbeit ($T = 843 \text{ K}$, und $\tau = 2,8 \text{ s}$) einen leichten Rückgang des Methanumsatzes mit steigendem Sauerstoffgehalt. Diese tendenzielle Hemmung der Brennstoffoxidation entspricht dem in der vorliegenden Arbeit gemessenen Verlauf des Benzolabbaus für $T = 853 \text{ K}$ (siehe Abb. 5.10). Eine mögliche Ursache für die mit zunehmendem Sauerstoffgehalt beobachtete Hemmung liegt in den Eigenschaften der Peroxi-Radikale.



Bei niedrigen Temperaturen spielt die Reaktion R_{529} von atomarem Wasserstoff mit molekularem Sauerstoff zu dem Peroxi-Radikal HO_2 eine bedeutende Rolle (vergleiche hierzu Radikalmechanismus der Verbrennung im Anhang Kapitel B.2). Bei konstantem Druck und niederen Temperaturen ist das Peroxi-Radikal stabil und reagiert nur sehr langsam weiter, so dass die Reaktion als Radikalsenke für H -Atome gesehen werden kann. Analog bilden sich Peroxi-Radikale aus Kohlenwasserstoffradikalen, wie z.B. aus dem Methyl-Radikal $CH_3 \cdot$. Bromly et al. (1996) beschreiben die Bildung des Methylperoxy-Radikals ($CH_3OO \cdot$) (Reaktion NTK_0) als einen zum Kettenabbruch führenden Schritt, der zur Hemmung der Methanoxidation führt.

Peroxiverbindungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen sind allerdings noch nicht ausreichend untersucht worden, so dass nur qualitative Aussagen (siehe hierzu z.B. Brezinsky, Litzinger und Glassman (1984), Norrish und Taylor (1956)) über den komplexen Radikalmechanismus getroffen werden

können. Bei den niedrigen Temperaturen und hohen Sauerstoffkonzentrationen gewinnen Abbaureaktionen des Benzols über Peroxi-Radikale, Aldehyde und isomere Kohlenwasserstoffe an Gewicht. Dies kann eine mögliche Erklärung für die beobachtete Hemmung des Benzolabbaus mit zunehmendem Sauerstoffgehalt sein, da einerseits die Peroxi-Radikale dem System die aktiven Radikale z.B. *H*-Atome entziehen und andererseits die Reaktionen mit den stabilen Peroxi-Radikalen durch den komplexen Verzweigungsmechanismus langsamer vonstatten gehen.

In dem untersuchten Übergangsbereich zwischen Hoch- und Niedertemperaturkinetik konkurrieren die jeweiligen kettenverzweigenden Reaktionen. Mit zunehmender Temperatur werden zwei gegenläufige Effekte beobachtet. Zum einen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit im Allgemeinen zu und zum anderen nimmt die Stabilität der Peroxi-Radikale ab. Dies spiegelt sich in den gemessenen Benzolumsätzen wider. Innerhalb des untersuchten Temperaturfensters steigt für $\phi_{Benzol} = 0,5$ der Umsatz mit steigender Temperatur ($\Delta T = 110 K$) von 38% auf 98 %. Der Rückgang des Benzolumsatzes mit steigendem Sauerstoffgehalt von $O_2 = 0,54 \%$ auf $O_2 = 2,3 \%$ ist bei allen drei Temperaturen zu beobachten. Am stärksten ist der Umsatzrückgang allerdings bei der mittleren Temperatur. Dies steht im Einklang damit, dass die Peroxi-Radikale bei der mittleren Temperatur thermisch stabiler als bei der höheren Temperatur sind.

Betrachtet man die Ergebnisse vom Standpunkt der Anwendung heraus, so zeigt das Diagramm 5.10 deutlich, dass es ein Optimum für den Benzolumsatz gibt. Bei Temperaturen unterhalb von 1000 *K* wird keine Steigerung des Benzolumsatzes mit zunehmendem Sauerstoffgehalt beobachtet. Vielmehr beobachtet man in dem untersuchten Temperaturfenster eine Hemmung des Benzolumsatzes, wenn zu hohe Sauerstoffkonzentrationen vorliegen. Möchte man eine vollständige Umsetzung des Benzols und seiner Produkte bei einer Verweilzeit von 2 *s* erreichen, so zeigen diese experimentellen Ergebnisse, dass Temperaturen oberhalb von 1000 *K* eingesetzt werden müssen. Oberhalb von 1000 *K* ist die Peroxi-Chemie zu vernachlässigen und die negative Auswirkung hoher Sauerstoffkonzentrationen auf den Benzolumsatz tritt nicht mehr auf. Für die Ausbrandzone von Müllverbrennungsanlagen deutet die experimentelle Untersuchung darauf hin, dass kalte sauerstoffreiche Gebiete, in denen die Temperatur unterhalb von 960 *K* sinkt, zu einer unvollständigen Oxidation des Benzols führen. Benzol kann unter den untersuchten Bedingungen nicht als Vorläufer für PAH gesehen werden. Es muss mit Emissionen von *CO*, Phenol, Acetylen und ein breites Spektrum an anoxidierten Kohlenwasserstoffen wie Formaldehyd, Acrolein und auch Carbonsäuren gerechnet werden.

Kapitel 6

Simulation des Benzolabbaus

Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen ist es, vorhandene, relativ umfassende Benzolmechanismen anhand der in dieser Arbeit experimentell ermittelten Daten zu überprüfen und gegebenenfalls zu verändern. Als Anwendungsfall werden hierbei die Bedingungen des Schadstoffabbaus in der Ausbrandzone einer Müllverbrennungsanlage gewählt.

Zu Beginn wird die Simulation der Reaktionskinetik mit dem Programmpaket CHEMKIN-II näher erläutert. Im Anschluss daran werden die in der Literatur gängigen Benzol-Mechanismen mit den experimentellen Teilchenprofilen dieser Arbeit verglichen. Des Weiteren wird der Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) detailliert diskutiert und mit aktuellen kinetischen Daten erweitert. Die Modellierung der Benzoloxidation mit dem in dieser Arbeit erweiterten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) wird vorgestellt und in Bezug auf die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das Programmpaket CHEMKIN II (Rupley und Miller (1991)) zur Modellierung von Verbrennungsprozessen eingesetzt. Es handelt sich um einen Fortran-Code, der die Analyse detaillierter Reaktionsmechanismen in fluiddynamisch einfachen Systemen ermöglicht. Im Anhang Kapitel D.1 werden die zu lösenden Gleichungssätze für die hier untersuchten Systeme Flachflamme und Strömungsreaktor erläutert. Zur Simulation der Systeme stehen die Unterprogramme PREMIX und SENKIN zur Verfügung. Die Beurteilung komplexer Mechanismen wird mit Reaktionsfluss- und Sensitivitätsanalyse ermöglicht. Weitere Informationen sind im Anhang Abschnitt D.1.2 aufgeführt.

In Kapitel 3.3 wurde bereits gezeigt, dass im achsnahen Bereich der laminaren Strömung Plug-Flow-Bedingungen vorliegen. Im Allgemeinen stellt eine Kolbenströmung eine vorgemischte, gerichtete Strömung dar. Die zuvor gemischten Spezies reagieren in Abhängigkeit der Zeit ohne Einfluss von molekularen Transportvorgängen (z.B. Diffusion). Problematisch gestaltet sich die Vorvermischung der Reaktanden. Die Einmischung soll molekular und gegenüber den chemischen Zeitskalen sehr schnell erfolgen. Damit soll gewährleistet werden, dass es innerhalb der Einmischungszone keine Vorreaktionen gibt. In der Praxis setzt bereits während der Mischung die Reaktion

ein. Es muss experimentell der Zeitpunkt bestimmt werden, ab dem eine homogene Mischung vorliegt und mit welcher Zusammensetzung. Ab diesem Zeitpunkt kann die Reaktionskinetik im achsnahen Bereich in Abhängigkeit von der Orts- oder Zeitkoordinate ein-dimensional simuliert werden.

6.1 Startbedingungen

Im Strömungsreaktor wird die Benzoloxidation mit dem Programm SENKIN (siehe im Anhang Abschnitt D.1.2) modelliert. Die Startbedingungen Temperatur und Zusammensetzung der stabilen Komponenten werden experimentell für jeden untersuchten Betriebspunkt für die homogene Mischung ermittelt. Die auf der Achse gemessenen axialen Temperaturprofile werden der Rechnung vorgegeben. Die Startkonzentrationen der Radikale müssen allerdings rechnerisch abgeschätzt werden. Die Vorgehensweise wird in diesem Kapitel erläutert.

In Abbildung 6.1 ist die Unterteilung des gesamten Reaktors in die reaktionskinetischen Systeme Flachflamme (Zone 1), Einmischungsgebiet (Zone 2) und Plug-Flow (Zone 3) aufgezeigt. In das von der Flachflamme erzeugte Rauchgas wird Benzol eingemischt. In der Einmischungsebene wird die Achsenkoordinate $z = 0 \text{ mm}$ gesetzt und die Verweilzeit τ wird in Abhängigkeit der Geschwindigkeit und der Höhe z berechnet. Ab der Einmischungsebene bildet sich eine laminare Strömung aus. Der Einlaufbereich ist in Abb. 6.1 beispielhaft eingetragen. In Abhängigkeit von Gesamtvolumenstrom und Temperatur liegt eine ausgebildete laminare Strömung nach $z \approx 500 \text{ mm}$ vor. Die einlaufende Strömung wird bei der Berechnung der Verweilzeit berücksichtigt (Erläuterungen hierzu siehe Kapitel 3.3.3). Experimentelle Untersuchungen ergeben (siehe Kapitel 3.2.3, Abb. 3.8), dass eine homogene Verteilung des Benzols ab $z = 140 \text{ mm}$ erreicht wird. Nach der homogenen Mischung wird die Oxidation des Benzols im Strömungsreaktor experimentell und numerisch für Messhöhen $z > 140 \text{ mm}$ untersucht. Eine zweite Verweilzeit τ_S wird definiert, die zum Zeitpunkt der homogenen Verteilung ($z = 140 \text{ mm}$) gleich Null gesetzt wird ($\tau_S = 0$). Für die Simulation der Benzoloxidation müssen die Startbedingungen somit bei $z = 140 \text{ mm}$ bestimmt werden.

Die Berechnung des Radikalpools bei $z = 140 \text{ mm}$ setzt sich aus zwei Schritten zusammen. Im ersten Schritt muss die Radikalzusammensetzung des Rauchgases zum Beginn der Einmischung des Benzols ($z = 0 \text{ mm}$) berechnet werden. Im zweiten Schritt wird innerhalb der Einmischungszeit der Verbrauch der Radikale durch die einsetzende Benzoloxidation simuliert. Die Radikalkonzentration, die sich am Ende der Einmischungszeit ($z = 140 \text{ mm}$) einstellt, wird als Startkonzentration für die Modellierung des Strömungsreaktors eingesetzt.

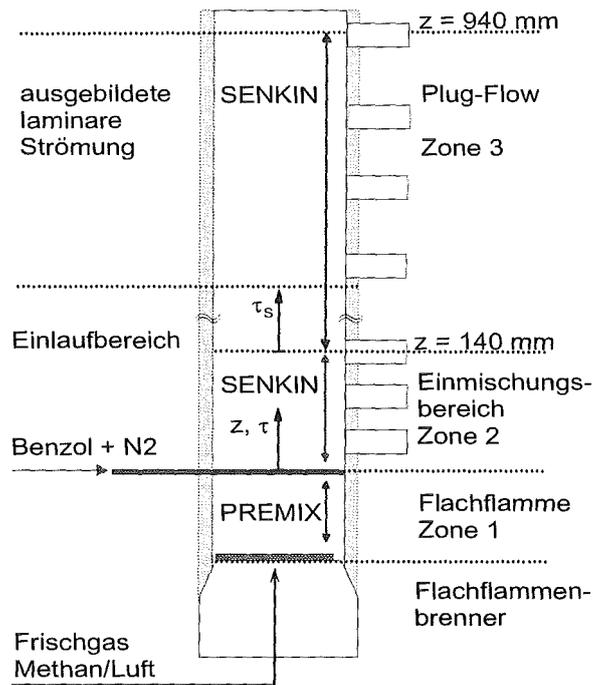


Abbildung 6.1: Einteilung des Reaktors in die reaktionskinetischen Systeme: Flachflamme - Einmischungsbereich - Plug-Flow

Simulation der Flachflamme - Zone 1

Benzol wird in einer Höhe von 100 mm oberhalb der Flachflamme in das Rauchgas eingemischt. Das Flammenrauchgas muss also bis zu einer Höhe von 100 mm simuliert werden, um die Zusammensetzung des Radikalpools zu Beginn der Einmischung des Benzols ($z = 0 \text{ mm}$) abschätzen zu können. Mit Hilfe des Programmes PREMIX wird die Flachflamme und das Rauchgas simuliert. Der GRI 2.11 Mechanismus (American-Gas-Research-Institut, Bowman et al. (1995)) wird für die Modellierung der Methanverbrennung eingesetzt. Die Flamme wird brennerstabilisiert und eingeschlossen berechnet. Ein Temperaturprofil, das sich aus dem Temperaturverlauf einer adiabaten Methanflachflamme und einer anschließenden Abkühlkurve bis zum ersten Temperaturmesspunkt zusammensetzt, wird vorgegeben. Die Startbedingungen sind im Anhang Abschnitt D.1.3 in der Tabelle D.1 einzusehen.

Um ein sauerstoffreiches Rauchgas ($\sim O_2 = 2 \%$) zu simulieren, wird eine Methanflamme mit der Stöchiometrie $\phi_{Flamme} = 0,9$ bei Atmosphärendruck berechnet. Die mit dem Programm PREMIX vorhergesagten Konzentrationen des Sauerstoffs O_2 und Kohlenstoffdioxids CO_2 stimmen innerhalb einer mittleren Abweichung von 10% bzw. 3% mit den experimentell ermittelten Konzentrationen überein. Die mit PREMIX berechneten Radikalkonzentrationen für $z = 0 \text{ mm}$ (siehe Anhang Abschnitt D.1.3 in Tabelle D.2) stellen die Startradikalkonzentration für die weitere Berechnung der Benzoloxidation in Zone 2 dar.

Simulation des Einmischungsbereiches - Zone 2

Das Benzol reagiert innerhalb des Einmischungsbereiches (Zone 2) mit dem Sauerstoff und den Radikalen des Rauchgases. Die Radikale beschleunigen die Benzoloxidation und werden dabei verbraucht. Die Zusammensetzung der Radikale, die am Ende des Mischungsbereiches bei $z = 140 \text{ mm}$ herrscht, soll abgeschätzt werden. Dies wird mit Hilfe des Programmes SENKIN durchgeführt, unter der vereinfachten Annahme, dass Plug-Flow-Bedingungen vorherrschen und sich das Benzol sofort homogen verteilt. Die Startkonzentrationen der stabilen Rauchgaskomponenten und die Temperatur werden bei $z = 140 \text{ mm}$ experimentell bestimmt. Der Benzolgehalt wird aus dem Verdünnungsverhältnis der Volumenströme (siehe Kapitel 5.1) ermittelt. Die Startkonzentration der Radikale wird aus der PREMIX-Berechnung der Flachflamme zur Verfügung gestellt (siehe im Anhang Abschnitt D.1.3, Tab. D.2). Die Modellierung des Benzolabbaus im sauerstoffreichen Rauchgas wird beispielhaft mit dem Benzolmechanismus von Zhang und McKinnon (1995) für die Bedingungen $\phi_{Benzol} = 0,8$ ($O_2 = 0,3 \%$), $T = 960 \text{ K}$ durchgeführt. Die hiermit abgeschätzten Startradikalkonzentrationen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

OH	O	H	HO_2
3,5E-08	9,0E-09	9,0E-09	7,0E-07

Tabelle 6.1: Mit SENKIN abgeschätzte Startradikalkonzentrationen für die Simulation der Benzoloxidation (für Plug-Flow Bereich, $\tau_S = 0 \text{ s}$, $z = 140 \text{ mm}$)

Eine vergleichende Simulation des Benzolabbaus für $\phi_{Benzol} = 0,1$ ($O_2 = 2,3 \%$) ergibt eine Zusammensetzung der Startradikale, die sich nur in Bezug auf die Radikale OH und HO_2 unterscheidet. Bei dem sauerstoffreicheren Rauchgas ergeben sich um den Faktor 3 höhere OH - und HO_2 -Konzentrationen. Modellrechnungen (siehe Abb. 6.24) zeigen, dass eine Variation der Startradikalkonzentration um den Faktor 10 einen geringen Einfluss auf den Verlauf der Oxidation in den ersten 500 ms hat, und für den weiteren Verlauf sogar ohne Einfluss ist. Die Abschätzung der Radikalzusammensetzung ist innerhalb einer Größenordnung hinreichend genau. Aus diesem Grund wird für die Modellierung der Benzoloxidation für alle diskutierten Betriebspunkte die in Tabelle 6.1 angegebenen Startkonzentrationen der Radikale verwendet.

Eine Zusammenfassung der zur Simulation des Benzols eingesetzten Startbedingungen ist im Anhang Abschnitt D.1.3 aufgelistet.

6.2 Vergleich gängiger Benzolmechanismen

In diesem Abschnitt wird die Modellierung der Benzoloxidation anhand von drei in der Literatur bekannten Mechanismen diskutiert. Im Kapitel Grundlagen der Verbrennung Abschnitt 2 wurde bereits ein Überblick über die in

der Literatur bekannten Benzolmodelle gegeben. Zur Diskussion wird einer der ersten umfassenden Benzolmechanismen von Emdee et al. (1992), ein bereits an experimentellen Flammendaten überprüfter, detaillierter Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) und ein aktueller Mechanismus von Zhong und Bozzelli (1998), der einen Großteil an anoxidierten Kohlenwasserstoffen enthält, ausgewählt. Die zur Verifikation eingesetzten Experimente und die wichtigsten Merkmale der Mechanismen sind in Tabelle 2.1 auf Seite 7 aufgeführt.

Die Diskussion der drei Modelle wird exemplarisch für die Stöchiometrie $\phi_{Benzol} = 0,8$ und $T = 960\text{ K}$ vorgestellt. Die Simulation des Strömungsreaktors wird mit dem Programmpaket SENKIN (siehe Anhang Kapitel D.1.2) durchgeführt. Die experimentelle Bestimmung und rechnerische Abschätzung der Startbedingungen wurden im vorigen Abschnitt 6.1 beschrieben. Zur Beurteilung der Qualität des Modells werden die Teilchenprofile von Benzol und der Produkte CO , Phenol und Acetylen zur Diskussion herangezogen.

Mechanismus von Emdee et al. (1992)

In Abbildung 6.2 sind die mit dem Mechanismus von Emdee et al. (1992) berechneten Konzentrationsprofile mit den experimentellen Profilen verglichen.

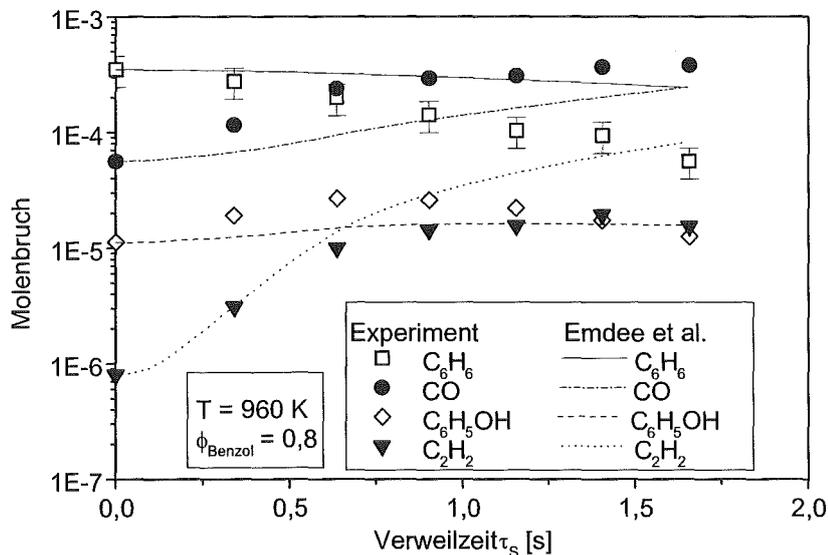


Abbildung 6.2: Vergleich des Mechanismus von Emdee et al. (1992) und Experiment für $T = 960\text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,8$

Der Benzolmechanismus von Emdee et al. (1992) sagt insgesamt eine zu langsame Geschwindigkeit des Benzolabbaus voraus. Der berechnete Benzolabbau ist weit geringer als im Experiment. Demzufolge liegt auch das berechnete Profil der CO -Bildung unterhalb des experimentellen Profils. Die

Abweichung der Phenol-Konzentrationen ist allerdings geringer. Das experimentell gefundene Maximum wird von der Simulation jedoch nicht wiedergegeben. Trotz des zu langsamen Benzolabbaus, sagt die Simulation eine zu hohe Bildung des Acetylens voraus. Der Anstieg am Anfang stimmt mit dem Experiment überein, aber die Endkonzentration ist um einen Faktor 5 zu hoch.

Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995)

Der Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) gibt die Benzoloxidation etwas besser wieder. Wie in Abbildung 6.3 gezeigt wird, stimmen die experimentellen und berechneten Benzolprofile überein. Allerdings werden die CO -Konzentrationen durchweg zu hoch berechnet. Am Ende der Beobachtungszeit wird CO um einen Faktor 2 zuviel vorhergesagt. Das Profil des Phenols ist ähnlich dem Mechanismus von Emdee et al. (1992) gut wiedergegeben.

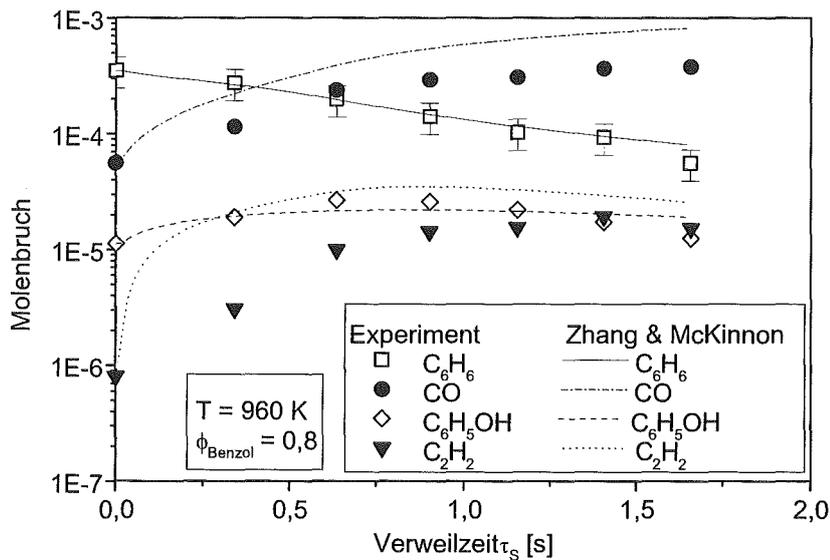


Abbildung 6.3: Vergleich des Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) und Experiment für $T = 960 \text{ K}$, $\phi_{Benzol} = 0,8$

Zu Beginn wird der Anstieg der Acetylenbildung um einen Faktor 10 zu schnell berechnet. Die Experimente zeigen im Widerspruch zur Simulation einen flachen Anstieg bis zum Maximum. Am Ende der Beobachtungszeit liegen die experimentellen und berechneten Acetylen-Konzentrationen nah beieinander. Insgesamt kann der Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) die Konzentrationszusammensetzung am Ende der Beobachtungszeit gut vorhersagen. Der Verlauf der berechneten Profile von Acetylen und CO weicht jedoch von den gemessenen Profilen ab.

Mechanismus von Zhong und Bozzelli (1998)

Der Mechanismus von Zhong und Bozzelli (1998) simuliert den Benzolabbau innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen (siehe Abb. 6.4).

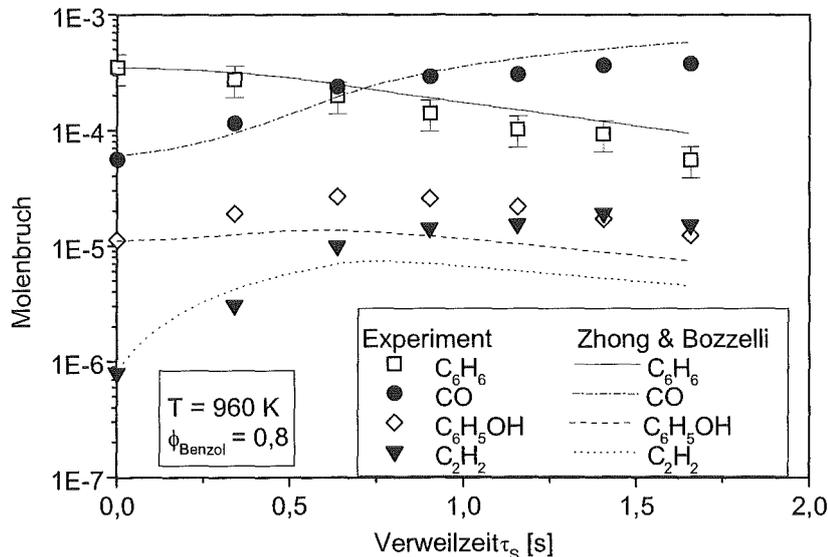


Abbildung 6.4: Vergleich des Mechanismus von Zhong und Bozzelli (1998) und Experiment für $T = 960 \text{ K}$, $\phi_{\text{Benzol}} = 0,8$

Die CO -Profile der Rechnung decken sich mit den gemessenen Profilen. Im Vergleich zu den vorigen zwei Mechanismen, wird der Phenolabbau etwas zu schnell simuliert. Die Endkonzentration von Phenol ist halb so groß wie die gemessene Konzentration. Der Anstieg des Acetylens wird innerhalb der ersten 0,7 Sekunden gut wiedergegeben, aber anschließend wird es zu schnell abgebaut. Die berechnete Endkonzentration liegt bei $4,5 \text{ ppm}$, während im Experiment 15 ppm bestimmt werden.

Zusammenfassend sei festgehalten, dass im Gegensatz zu den Mechanismen von Zhang und McKinnon (1995) und Zhong und Bozzelli (1998) der Mechanismus von Emdee et al. (1992) den Benzolabbau und den Verlauf der Hauptprodukte nicht zufriedenstellend simulieren kann. Zur weiteren Diskussion des Benzolmechanismus kommt deshalb der Mechanismus von Emdee et al. (1992) nicht in Frage. Zhong und Bozzelli (1998) setzen hauptsächlich berechnete Reaktionskoeffizienten, die größtenteils mit hoher Unsicherheit behaftet sind, in ihren Mechanismus ein. Im Gegensatz dazu verwenden Zhang und McKinnon (1995) vorrangig Reaktionskinetik, die von experimentellen Daten abgeleitet ist. Ihren Mechanismus haben die Autoren an einem detaillierten Flammenexperiment überprüft. Aus diesem Grund wird der Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) für die im nächsten Kapitel durchgeführte Diskussion des Benzolmechanismus ausgewählt.

6.3 Modifikation des Benzolmechanismus

In diesem Kapitel werden die Hauptkanäle, die zum Abbau des Benzols führen, im Detail diskutiert. Mit Hilfe von Reaktionsfluss- und Sensitivitätsanalysen können die für die Benzoloxidation wichtigsten Elementarreaktionen ermittelt werden. Auf dieser Basis werden Modifikationen am Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) durchgeführt. Hierbei gilt der Grundsatz, dass nur experimentell abgesicherte Geschwindigkeitskoeffizienten aus der neueren Literatur verwendet werden. Die ausführliche und detailliert diskutierte Reaktionsdatenbewertung von Baulch et al. (1994) stellt eine wichtige Grundlage für die Modifikationen dar.

In Abbildung 2.1 Seite 5 wird der in der Literatur angegebene Benzolmechanismus vorgestellt. Die Schlüsselfunktion beim Abbau von Benzol nehmen die C_6 -Ringe Phenyl-Radikal, Phenol, Parabenzochinon und das Phenoxy-Radikal ein. Die Abspaltung von CO führt zu C_5 -Ringen, deren Abbau zur Ringöffnung führt. Die hierbei wichtigsten C_5 -Ringe sind das Cyclopentadienyl-Radikal und das Cyclopentadienon. Nach der Ringöffnung führt die schrittweise Oxidation der offenkettigen Kohlenwasserstoffe zu den Endprodukten Acetylen, Ethen, Methan, CO , CO_2 , H_2O und H_2 .

Die diskutierten Reaktionen sind mit einer Reaktionsnummer versehen, die sich auf die Reihenfolge der Reaktionen (von R_1 bis R_{541}) in dem erweiterten Mechanismus beziehen. Reaktionen, die nicht in dem Mechanismus aufgenommen sind, werden zur besseren Übersicht mit Reaktionsnummern R_{701} , R_{702} ,... gekennzeichnet. In Tabelle 6.2 werden alle Änderungen, die am Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) durchgeführt worden sind, zusammengefasst. Im Anhang Kapitel E.3 ist der gesamte modifizierte Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) in Tabelle E.1 angegeben.

Für die bessere Übersicht werden bereits vorab die Rechnungen mit dem in dieser Arbeit modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) mit den experimentellen Teilchenprofilen verglichen. Der ausführliche Vergleich zwischen Experiment und Simulation mit dem modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) wird im nächsten Kapitel 6.4 vorgestellt.

Zusammenfassender Vergleich von Experiment und Modell

Die mit dem modifizierten Benzolmechanismus von Zhang und McKinnon (1995) berechneten Profile werden mit den experimentell ermittelten Teilchenprofilen von CO und Acetylen verglichen. Gleichzeitig sind die simulierten Profile der Originalmechanismen von Zhang und McKinnon (1995), Zhong und Bozzelli (1998) und Emdee et al. (1992) in den Diagrammen mit dargestellt, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. An dieser Stelle werden nur die Profile von CO (Abb. 6.5) und Acetylen (Abb. 6.6) vorgestellt.

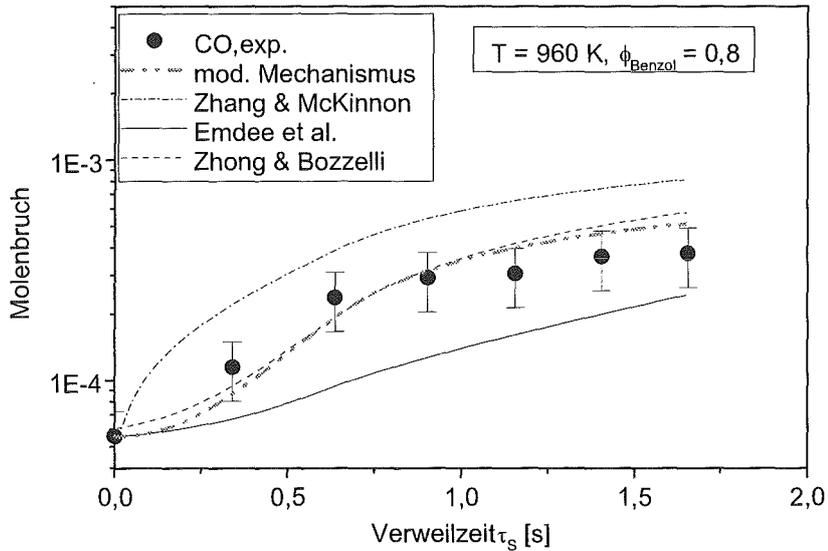


Abbildung 6.5: CO , Vergleich der Mechanismen für $T = 960\text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,8$

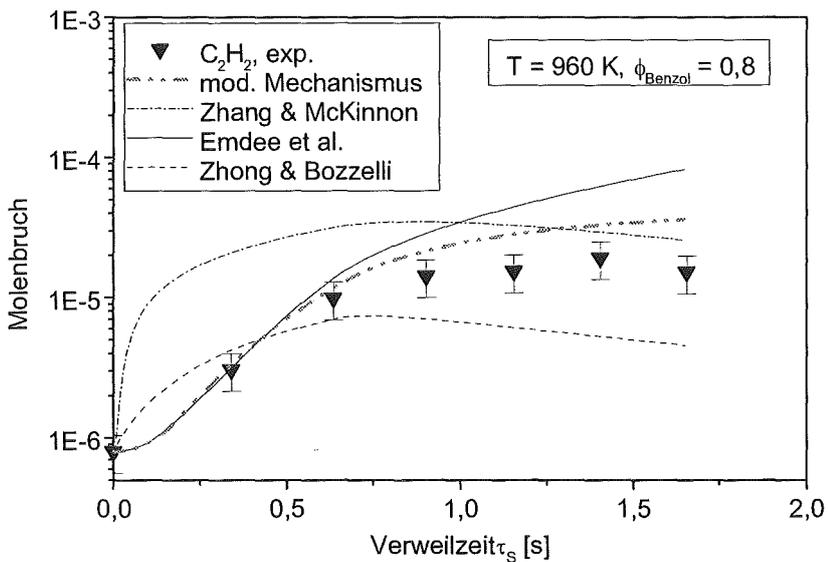


Abbildung 6.6: Acetylen, Vergleich der Mechanismen für $T = 960\text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,8$

Bei diesen Teilchenprofilen zeigt sich bei dem Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) die größte Diskrepanz zwischen Rechnung und Experiment. Der Vergleich der Profile für Benzol (Abb.E.1) und Phenol (Abb.E.2) sind aus Gründen der Vollständigkeit im Anhang Abschnitt E.1 dargestellt. Der Vergleich wird für die Versuchsparameter $T = 960\text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,8$ durchgeführt. In den Diagrammen sind die relativen experimentellen Fehler von 30 % eingetragen.

Der modifizierte Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) sagt den langsamen Anstieg der CO - und Acetylen-Profile wesentlich besser vorher als der Originalmechanismus. Die durchgeführten Änderungen am Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) in Bezug auf die C_6 - und C_5 -Ringe werden in den nächsten Abschnitten ausführlich erläutert.

Benzol - C_6H_6

Sensitivitätsanalyse In Abbildung 6.7 wird die Sensitivitätsanalyse für Benzol für den modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) vorgestellt. Die normierten, maximalen Sensitivitätskoeffizienten ($S_{N,max}$) werden mit dem Programm SENKIN berechnet (Erläuterung siehe Anhang Kapitel D.1.2).

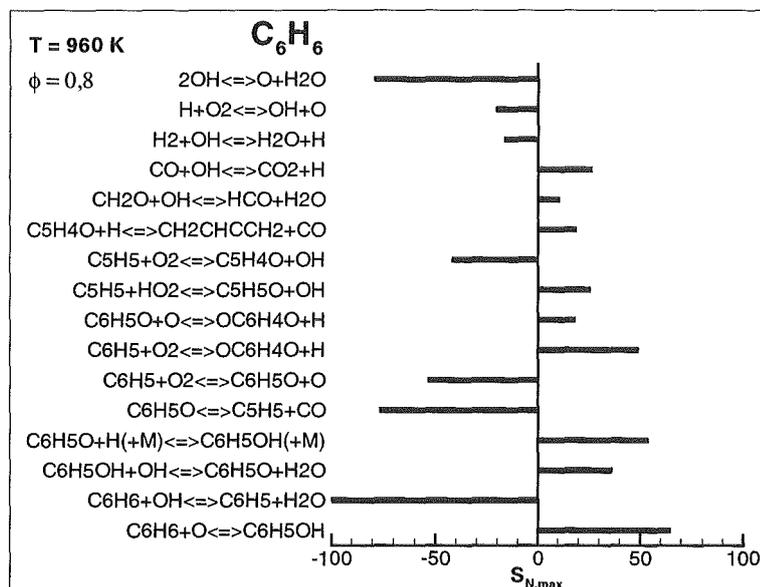


Abbildung 6.7: Maximale normierte Sensitivitäten $S_{N,max}$ von Benzol für den modifizierten Mechanismus, $T = 960 K$, $\phi_{Benzol} = 0,8$

Weitere Sensitivitätsanalysen für CO und Acetylen können im Anhang Abschnitt E.2 nachgesehen werden.

Abbaureaktionen - C_6H_6 Der Abbau des Benzols wird vor allem durch den Radikalangriff des Hydroxylradikals (OH -Radikal) eingeleitet.



Die Reaktion R_{54} zum Phenyl-Radikal hat gemäß der Sensitivitätsanalyse (siehe Abb. 6.7) den größten Einfluss auf den Benzolabbau. Zhang und McKinnon (1995) setzen den Geschwindigkeitsausdruck von Madronich und

Felder (1985) für die phenylbildende Reaktion (R_{54}) ein, der den Empfehlungen von Baulch et al. (1994) entspricht.

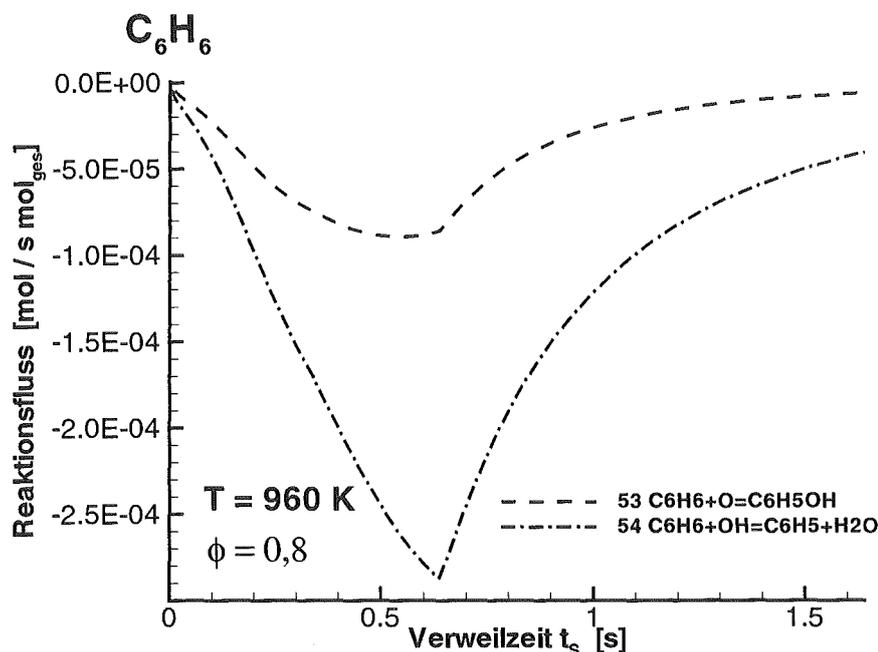
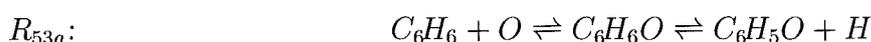


Abbildung 6.8: Reaktionsflussanalyse für Benzol für den modifizierten Mechanismus bei den Versuchsbedingungen $T = 960\text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,8$

Bei Betrachtung der maximalen Reaktionsflüsse zeigt sich, dass 77 % des Benzols durch H -Abstraktion zu dem Phenyl-Radikal (R_{54}) und nur 23 % des Benzols zu Phenol reagiert (R_{53}).



Bei Temperaturen unterhalb von $T < 1500\text{ K}$ ist gemäß Baulch et al. (1994) die Additionsreaktion von $C_6H_6 + O$ zu C_6H_6O (R_{53}) der wichtigste Reaktionspfad. Das Addukt C_6H_6O kann anschließend zu $C_6H_5O + H$ zerfallen (R_{53a}) oder durch H -Umlagerung Phenol (R_{53}) bilden. In welchem Verzweigungsverhältnis die Produkte Phenol und Phenoxy-Radikal + H gebildet werden, ist allerdings noch in der Diskussion. Da der Hauptabbaukanal des Benzols über das Phenoxy-Radikal verläuft, führt eine direkte Bildung des Phenoxy-Radikals aus Benzol zu einem schnelleren Benzolabbau. Im Gegensatz dazu führt die Bildung des Zwischenproduktes Phenol zu einer Verzögerung des Benzolabbaus, da das Phenoxy-Radikal erst über den Abbau des Phenols gebildet wird. In dieser Arbeit wird für Reaktion R_{53} allein die Bildung von Phenol angenommen, da der resultierende langsamere Benzolabbau zu einer besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Daten

führt. An der Stelle der von Zhang und McKinnon (1995) verwendeten Reaktionsgeschwindigkeit für die Oxidation des Benzols zum Phenoxy-Radikal und *H*-Atom wird der von Baulch et al. (1994) für $T < 1500\text{ K}$ empfohlene Geschwindigkeitsausdruck für die Additionsreaktion zum Phenol in dem Mechanismus eingesetzt.

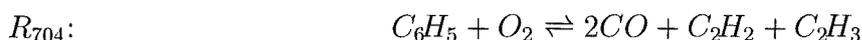
Zusammenfassend sei festgehalten, dass die Benzolprofile sehr gut von dem modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) simuliert werden (siehe nächstes Kapitel Abb. 6.18 und im Anhang: Vergleich der Benzolprofile, Abb. E.1). Die Benzolreaktionen werden bis auf eine Ausnahme mit den von Zhang und McKinnon (1995) verwendeten Geschwindigkeitsausdrücken beschrieben. Die Reaktion von Benzol mit atomarem Sauerstoff wird als Additionsreaktion R_{53} zu Phenol angenommen und mit dem empfohlenen Geschwindigkeitsausdruck von Baulch et al. (1994) eingesetzt.

Phenyl-Radikal - C_6H_5

Bildungsreaktionen - C_6H_5 Das Benzol wird hauptsächlich zum Phenyl-Radikal und Wasser abgebaut, so dass die bedeutendste Bildungsreaktion der Benzolabbauweg R_{54} ist. Alle anderen Reaktionen haben keinen großen Einfluss auf die Bildungsgeschwindigkeit des Phenyl-Radikals (siehe Reaktionsflussanalyse Abb. 6.9).



Abbaureaktionen - C_6H_5 Die Oxidation des Phenyl-Radikals mit molekularem Sauerstoff ist gemäß der Sensitivitätsanalyse von Benzol (Abb. 6.7) mit eine der wichtigsten Abbaureaktionen. Zhang und McKinnon (1995) beschreiben die Oxidation mit den zwei Produktkanälen R_{704} und R_{74} :



Die Autoren verwenden den Literaturwert von Lin und Lin (1987) um die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion R_{74} zu bestimmen. Einen größeren Anteil an dem Benzolabbau nimmt die Reaktion R_{704} in dem Modell von Zhang und McKinnon (1995) ein. Sie wählen die Globalreaktion von McLain, Jachimowski und Wilson (1979) zur Beschreibung des zweiten Oxidationskanals, obwohl die Einbindung einer Globalreaktion im Widerspruch zur Entwicklung eines detaillierten Mechanismus steht. Die Sensitivitätsanalyse des Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) zeigt, dass diese Globalreaktion

einen maßgeblichen Einfluss auf die zu hohe CO -Bildung und den zu schnellen Acetylenaufbau hat (siehe CO und Acetylen, Vergleich der Mechanismen Abb. 6.5, Abb. 6.6).

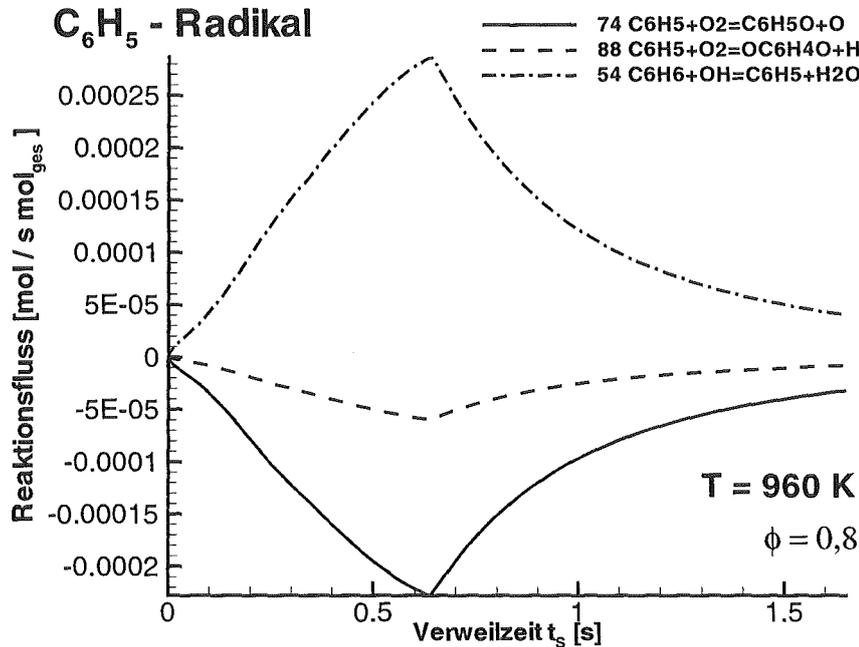


Abbildung 6.9: Reaktionsflussanalyse für Phenyl-Radikal für den modifizierten Mechanismus bei den Versuchsbedingungen $T = 960\text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,8$

Für das Reaktionssystem $C_6H_5 + O_2$ sind neuere experimentelle Stoßrohruntersuchungen von Frank et al. (1994) durchgeführt worden. Im Experiment finden die Autoren einen um den Faktor 25 höheren Geschwindigkeitskoeffizienten für die Reaktion R_{74} als Lin und Lin (1987). Anstatt der Globalreaktion R_{704} formulieren Frank et al. (1994) einen neuen Oxidationskanal des Phenyl-Radikals zu dem Parabenzochinon (R_{88}). Die Autoren beschreiben die zwei Oxidationskanäle des Phenyl-Radikals R_{74} und R_{88} auf der Basis von Elementarreaktionen. Aus diesem Grund werden für die Oxidation des Phenyl-Radikals beide Kanäle von Frank et al. (1994) gegen die von Zhang und McKinnon (1995) vorgeschlagenen Kanäle ausgetauscht.

Die Reaktionsflussanalyse (Abb. 6.9) bei $\phi_{Benzol} = 0,8$ zeigt, dass das Phenyl-Radikal maßgeblich durch Oxidation mit molekularem Sauerstoff abgebaut wird. Die von Frank et al. (1994) gemessene Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt, dass bis zu 80 % des Phenyl-Radikals zu dem Phenoxy-Radikal R_{74} oxidiert werden. Die Oxidation des Phenyl-Radikals zu dem Parabenzochinon R_{88} ist gegenüber der Reaktion R_{74} positiv sensitiv für den Benzolabbau (siehe Abb. 6.7). Die Bildung des relativ stabilen Zwischenproduktes Parabenzochinon, das nur langsam abgebaut wird, führt zu einer geringeren Benzolabbaugeschwindigkeit.

Zusammenfassend wird der Phenyl-Mechanismus nur in Bezug auf die Oxidation mit molekularem Sauerstoff modifiziert. Die zwei Produktkanäle Phenyl + O_2 werden mit dem detaillierten Reaktionsmechanismus von Frank et al. (1994) beschrieben. Dabei wird der globale Oxidationsschritt des Phenyl-Radikals zu den C_2 -Kohlenwasserstoffen (McLain et al. (1979)) durch einen schrittweisen Oxidationsmechanismus des Parabenzochinons ersetzt (siehe hierzu den Parabenzochinon-Abschnitt S. 74).

Phenoxy-Radikal - C_6H_5O

Bildungsreaktionen - C_6H_5O Das Phenoxy-Radikal nimmt eine Schlüsselposition bei dem Mechanismus des Benzolabbaus ein, da der Hauptabbaukanal des Benzols über den Zerfall des Phenoxy-Radikals zu einem C_5 -Ring und CO verläuft. Das Phenoxy-Radikal wird laut Reaktionsflussanalyse Abb. 6.10 fast zu gleichen Anteilen aus der Oxidation des Phenols R_{64} und des Phenyl-Radikals R_{74} gebildet. Die Reaktion R_{74} wurde bereits im vorigen Abschnitt Phenyl-Radikal Seite 68 besprochen. Der Bildungspfad über das Phenol wird in dem Abschnitt Phenol Seite 72 erläutert.

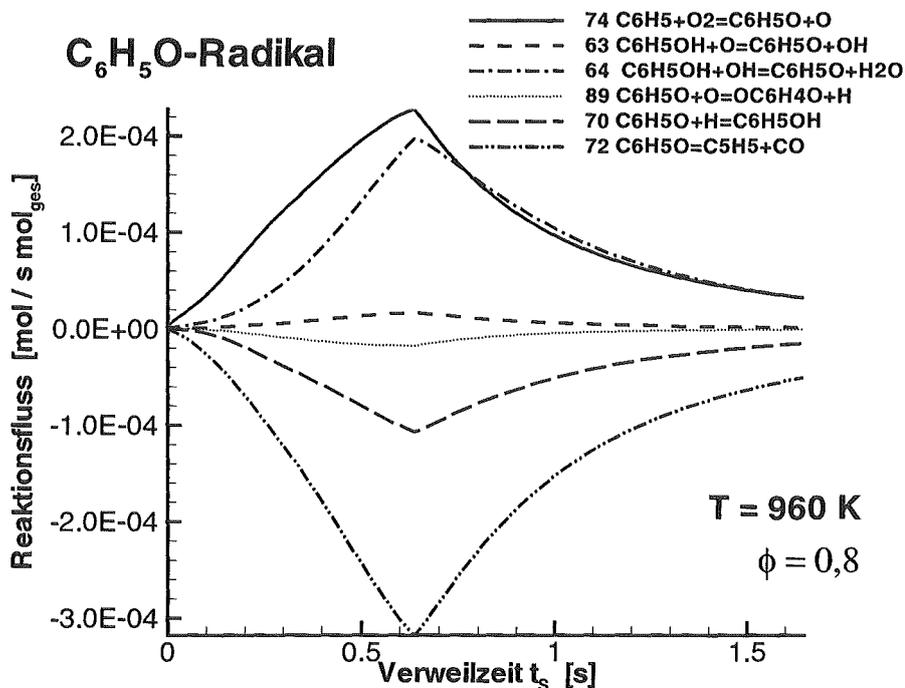
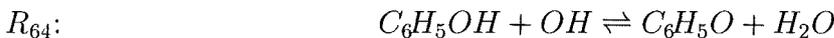
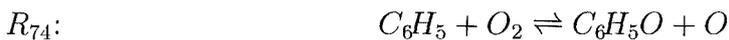


Abbildung 6.10: Reaktionsflussanalyse für das Phenoxy-Radikal für den modifizierten Mechanismus bei den Versuchsbedingungen $T = 960 \text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,8$

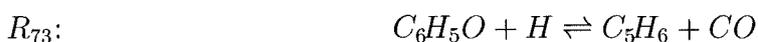
Abbaureaktionen - C_6H_5O Der Abbau des Phenoxy-Radikals findet über den pyrolytischen Zerfall und durch Radikalangriff statt. Der unimolekulare Zerfall zu Cyclopentadien und CO (Reaktion R_{72}) ist der dominante Abbaupfad für das Phenoxy-Radikal (siehe Abb. 6.10) und somit auch für den gesamten Benzolabbau (siehe Sensitivitätsanalyse von Benzol Abb. 6.7).



Zhang und McKinnon (1995) verwenden modifizierte reaktionskinetische Daten von Yu und Lin (1984) für die Beschreibung des Zerfalls des Phenoxy-Radikals. Aktuelle experimentelle Daten zu dem Phenoxy-Zerfall stehen von Herzler (1994) zur Verfügung. Seine ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit ist um einen Faktor 3 höher als der empfohlene Wert von Baulch et al. (1994), der auf den Messungen von Yu und Lin (1984) beruht. Diese Messungen waren nicht ausreichend empfindlich für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit des Phenoxy-Zerfalls R_{72} (siehe hierzu Herzler (1994)). Aus diesem Grund wird der von Herzler (1994) gemessene Geschwindigkeitsausdruck für diese sensitive Abbaureaktion R_{72} eingesetzt.



Ein neuer Abbaukanal des Phenoxy-Radikals durch Reaktion mit atomarem Sauerstoff R_{89} zu Parabenzochinon wird von Herzler (1994) ebenfalls mit Hilfe seiner experimentellen Stoßrohruntersuchungen ermittelt und in den modifizierten Mechanismus aufgenommen. Die Reaktion R_{89} ist in Zusammenhang mit den bereits im Abschnitt Phenyl-Radikal (Seite 68) besprochenen Stoßrohruntersuchungen der Phenyloxydation R_{74} , R_{88} zu sehen. Gemäß der Reaktionsflussanalyse für das Phenoxy-Radikal (Abb. 6.10) wird das Phenoxy-Radikal nur zu einem geringen Anteil zum Parabenzochinon oxidiert.



Bei der Additionsreaktion von Phenoxy-Radikal + H -Atomen entsteht energiereiches Phenol R_{70} , das direkt in $C_5H_6 + CO$ zerfallen kann (Reaktion R_{73}). Zhang und McKinnon (1995) beachten beide Produktkanäle in ihrem Mechanismus, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion R_{73} zu $C_5H_6 + CO$ im Vergleich zu der Additionsreaktion R_{70} vernachlässigbar ist. In welchem Anteil Phenol und $C_5H_6 + CO$ entstehen ist jedoch noch nicht geklärt. Durch die Rückbildung des Phenols aus dem Phenoxy-Radikal stellt sich ein Quasigleichgewichtszustand zwischen dem Phenol und dem Phenoxy-Radikal ein. Zum einen wird durch die schnelle Rekombinationsreaktion von Phenoxy-Radikal + H (R_{70}) Phenol gebildet und zum anderen wird das Phenol durch Reaktion mit OH -Radikalen wieder zu dem Phenoxy-Radikal (R_{64}) abgebaut. Wird nun der Zerfall des Phenols zu $C_5H_6 + CO$ (Reaktion R_{73}) stärker

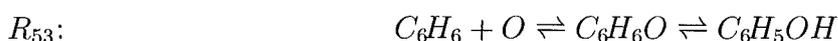
gewichtet, verliert die Rückbildung des Phenoxy-Radikals zum Phenol an Bedeutung. Der Benzolabbau läuft schneller ab. Die bessere Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Daten wird erzielt, wenn die Additionsreaktion zu Phenol dominiert und die Benzoloxidation somit langsamer berechnet wird. Aus diesem Grund wird der vernachlässigbar geringe k -Wert der Reaktion R_{73} von Zhang und McKinnon (1995) beibehalten. Die Bildung des Phenols wird mit den aktuellen kinetischen Daten von Davis, Wang, Brezinsky und Law (1996) beschrieben, da die Autoren die Druckabhängigkeit des Geschwindigkeitsausdruckes beachten.

Eine sehr gute Übereinstimmung für die Teilchenprofile von Benzol und CO zwischen Experiment und modifiziertem Benzolmodell von Zhang und McKinnon (1995) wird mit den kinetischen Daten von Herzler (1994) für den sensitiven Phenoxyzerfall erreicht. In Abbildung 6.18 (Kapitel 6.4) wird der berechnete und experimentelle Verlauf des Benzols dargestellt. Die ebenfalls zu dem Phenoxy-Zerfall sensitiven CO -Konzentrationen (siehe im Anhang E.2, Sensitivitätsanalyse von CO Abb. E.3) werden in Abbildung 6.5 gezeigt.

Insgesamt werden drei Änderungen bezüglich des Phenoxy-Mechanismus durchgeführt. Die experimentell ermittelten kinetischen Daten von Herzler (1994) werden für den Zerfall des Phenoxy-Radikals R_{72} eingesetzt. Neu hinzugefügt wird die Oxidation des Phenoxy-Radikals zu Parabenzochinon (R_{89}), ebenfalls von Herzler (1994). Der Fall-off-Geschwindigkeitsausdruck von Davis et al. (1996) wird zur Beschreibung der Additionsreaktion R_{70} verwendet.

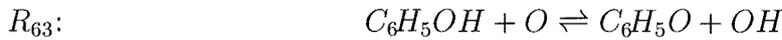
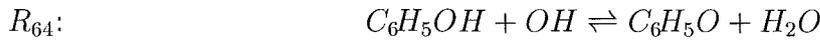
Phenol - C_6H_5OH

Bildungsreaktionen - C_6H_5OH Phenol entsteht überwiegend durch Oxidation des Phenoxy-Radikals und des Benzols (siehe Reaktionsflussanalyse Abb. 6.11). Ungefähr die Hälfte des Phenols wird über die Additionsreaktion von Benzol mit atomarem Sauerstoff R_{53} gebildet (siehe hierzu Abschnitt Benzol Seite 66). Die andere Hälfte entsteht vor allem durch die Additionsreaktion R_{70} von Phenoxy-Radikal + H -Atom, die im vorigen Abschnitt Phenoxy-Radikal auf Seite 70 ausführlich diskutiert wurde.



Abbaureaktionen - C_6H_5OH Der bereits erwähnte Gleichgewichtszustand zwischen dem Phenol und dem Phenoxy-Radikal wird hier noch einmal deutlich. Das Phenol wird einerseits aus dem Phenoxy-Radikal über die Reaktion R_{70} gebildet und andererseits über die Reaktion R_{64} durch H -Abstraktion zu dem Phenoxy-Radikal wieder abgebaut. Die Reaktionsflussanalyse in Abbildung 6.11 zeigt, dass der Phenolabbau fast ausschließlich über die Reaktion

R_{64} abläuft. Anstatt der von Zhang und McKinnon (1995) vorgeschlagenen kinetischen Daten von Knispel, Koch, Siese und Zetzsch (1990) wird für die Reaktion R_{64} der um einen Faktor 6 höher liegende k -Wert von Baulch et al. (1994) eingesetzt.



In Baulch et al. (1994) wird für die Reaktion R_{63} Phenol + O -Atom ein um den Faktor 4 größerer Geschwindigkeitskoeffizient als der von Zhang und McKinnon (1995) empfohlen. Beim Einsatz der kinetischen Daten von Baulch et al. (1994) hat die Reaktion R_{63} einen geringen Einfluss auf den Benzolabbau (siehe Abb. 6.11).

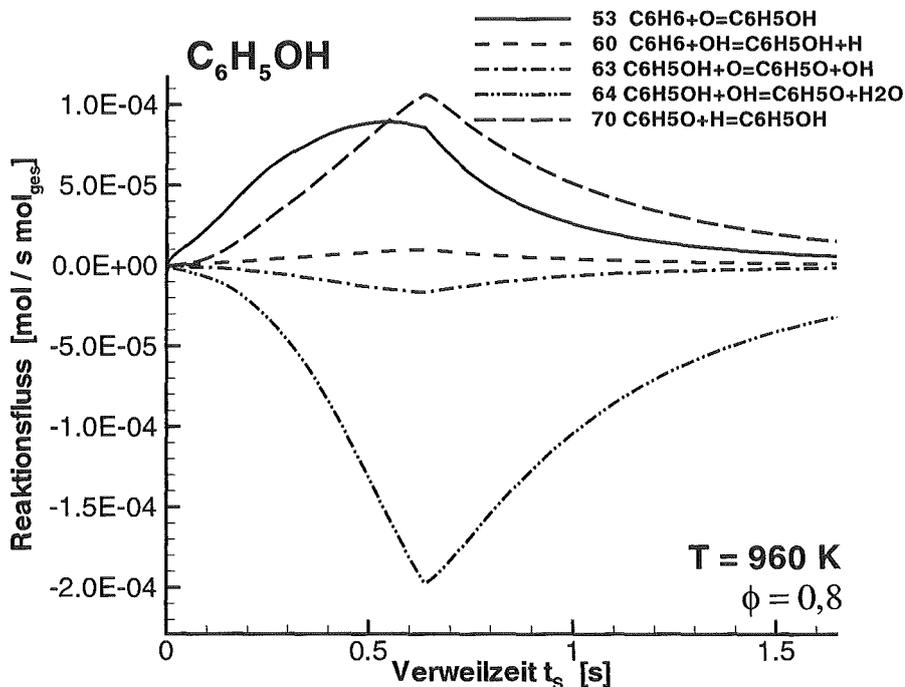


Abbildung 6.11: Reaktionsflussanalyse für Phenol für den modifizierten Mechanismus bei den Versuchsbedingungen $T = 960 \text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,8$

Der Phenolabbau ist stark sensitiv auf die Reaktion R_{64} . Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 6 durch Einsetzen der Literaturwerte von Baulch et al. (1994) führen zu einem beschleunigten Phenolabbau. Im Anhang E.1 (Abb. E.2) sind die berechneten Phenolprofile des modifizierten Mechanismus und des Originalmechanismus von Zhang und McKinnon (1995) mit dem experimentellen Phenolprofil verglichen. Der modifizierte Mechanismus beschreibt die Bildung des Zwischenproduktes Phenol und den anschließenden Abbau sehr gut innerhalb der Fehlergrenzen.

Zusammenfassend werden die von Baulch et al. (1994) empfohlenen Geschwindigkeitsausdrücke für die Phenolbildung R_{53} und den Phenolabbau R_{64} und R_{63} im Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) ersetzt. Die restlichen Phenolreaktionen werden mit den von Zhang und McKinnon (1995) verwendeten Geschwindigkeitsausdrücken beschrieben.

Parabenzochinon OC_6H_4O

Bildungsreaktionen - OC_6H_4O Parabenzochinon ist erst in neuerer Zeit als Zwischenprodukt des Benzolabbaus in der Diskussion. Es wird durch Oxidation des Phenyl-Radikals R_{88} und des Phenoxy-Radikals R_{89} gebildet. Beide Reaktionen sind in dem Abschnitt Phenyl-Radikal (Seite 68) und dem Abschnitt Phenoxy-Radikal (Seite 70) bereits vorgestellt worden. Die Oxidation des Phenyl-Radikals zu Parabenzochinon R_{88} dominiert gegenüber der Bildungsreaktion aus dem Peroxi-Radikal R_{89} (siehe Reaktionsflussanalyse Abb. 6.12). Sie werden beide mit den kinetischen Daten von Herzler (1994) eingesetzt.

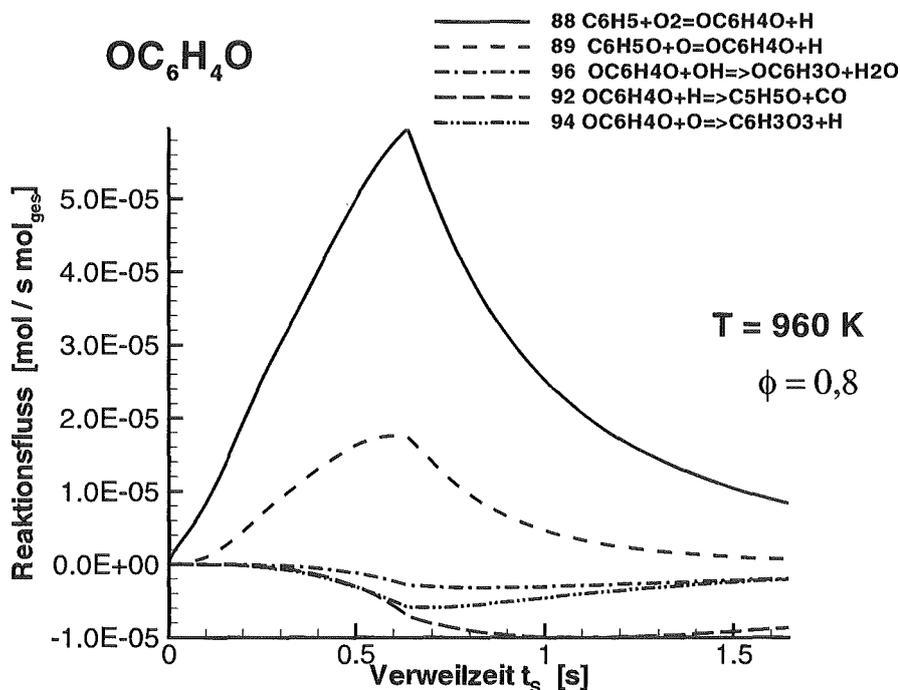


Abbildung 6.12: Reaktionsflussanalyse für Parabenzochinon für den modifizierten Mechanismus bei den Versuchsbedingungen $T = 960 \text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,8$

Abbaureaktionen - OC_6H_4O Es liegen noch wenig experimentell bestimmte reaktionskinetische Daten für die Oxidation des Parabenzochinons vor. Alzueta et al. (1998) leiten auf der Basis von integralen Strömungsreaktorexperimenten einen Parabenzochinon-Reaktionsmechanismus ab. In der Literatur ist er der erste detaillierte Mechanismus. Allerdings sind alle Reaktionen indirekt abgeleitet und über analoge Reaktionen abgeschätzt, so dass der Mechanismus mit Unsicherheit behaftet ist. Im Abschnitt Ungelöste Fragen (Seite 81) werden mögliche Reaktionspfade des Parabenzochinonzerfalls vorgestellt und OH -Radikalreaktionen des Parabenzochinons diskutiert.

Der Parabenzochinon-Mechanismus von Alzueta et al. (1998) wird in den Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) aufgenommen. Im Folgenden werden die Schlüsselreaktionen vorgestellt. In Tabelle 6.2 sind auch alle weiteren Reaktionen des Parabenzochinon-Mechanismus nachzuschlagen.

Der Zerfall des Parabenzochinons wird einerseits über das Cyclopentadienon und CO (R_{90}) und andererseits über einen offenkettigen C_5H_4 -Kohlenwasserstoff und CO_2 (R_{91}) beschrieben:



Für die Zerfallsreaktion R_{91} wird jedoch kein detaillierter Pfad zu den Produkten angegeben. Es bleibt unklar, wie ein aliphatisches Radikal im Singulett-Zustand erzeugt werden kann. Eine plausiblere Reaktionssequenz wird im Abschnitt Ungelöste Fragen (Seite 81) vorgestellt. Beide Zerfallsreaktionen haben jedoch bei den untersuchten Bedingungen keinen Einfluss auf den Abbau von Parabenzochinon.

Der Abbau des Parabenzochinons wird über Radikalangriff eingeleitet. Die Reaktionen mit O -, H - und OH -Radikalen stellen die wichtigsten Abbaukanäle (siehe Abb. 6.12) dar. Das Parabenzochinon reagiert u.a. mit H -, O -Atomen und OH -Radikalen zu dem OC_6H_3O -Radikal (z.B. Reaktion R_{96}). Neben der Bildung des OC_6H_3O -Radikals nehmen Alzueta et al. (1998) die Bildung des thermisch instabilen $C_6H_3O_3$ -Radikals durch Reaktion mit O -Atomen (Reaktion R_{94}) an. Der Angriff des H -Atoms kann aber auch zur CO -Abspaltung in Reaktion R_{92} führen.



Das Radikal OC_6H_3O reagiert wahrscheinlich mit Radikalen schnell unter Ringöffnung weiter zu Acetylen und CO (z.B. Reaktion R_{97}).



Die Einführung eines zu dem Phenoxy-Zerfall langsameren, parallelen Parabenzochinon-Abbaupfades wirkt sich verzögernd auf den Benzolabbau und somit auf die Bildungsgeschwindigkeit des Acetylen aus. In der Sensitivitätsanalyse von CO und vor allem von Acetylen (Anhang Abschnitt E.2) nehmen die Parabenzochinon-Reaktionen einen Hauptteil der einflussreichen Reaktionen ein. Durch diesen zusätzlich eingeführten Abbaukanal des Benzols über das Parabenzochinon direkt zu den C_2 -Kohlenwasserstoffen, werden vor allem die experimentellen Profile des Acetylen sehr gut vorhergesagt (siehe Abb. 6.6).

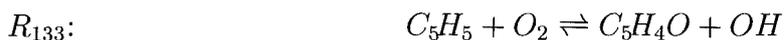
In dieser Arbeit wird der Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) mit einem detaillierten Parabenzochinon-Submechanismus erweitert. Dabei werden die reaktionskinetischen Arbeiten von Herzler (1994) und der Parabenzochinon-Mechanismus von Alzueta et al. (1998) berücksichtigt.

Cyclopentadienyl-Radikal - C_5H_5

Bildungsreaktionen - C_5H_5 Die einzig wichtige Bildungsreaktion ist der Zerfall des Phenoxy-Radikals R_{72} zu dem C_5H_5 -Radikal und CO . Für die Pyrolyse des Phenoxy-Radikals wird, wie bereits in Abschnitt Phenoxy-Radikal (Seite 70) beschrieben, der Geschwindigkeitsausdruck von Herzler (1994) verwendet.



Abbaureaktionen - C_5H_5 Der Hauptabbaupfad des Benzols verläuft, wie bereits beschrieben, über den Phenoxy-Zerfall zu C_5H_5 -Radikal und CO . Somit wirkt sich der weitere Abbau des Cyclopentadienyl-Radikals sensitiv auf die Geschwindigkeit des Benzolabbaus aus. Allerdings ist der Abbaumechanismus der C_5 -Ringe noch nicht vollständig geklärt. Aus diesem Grund werden hier die aktuellen Arbeiten zu dem C_5 -Submechanismus, die neu in den Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) eingeführt werden, erläutert. Der Abbau des C_5H_5 -Radikals geschieht durch Radikalangriff (O , H und OH) und Isomerisierung. Zusätzlich werden auch Reaktionen mit molekularem Sauerstoff beschrieben.



Eine Ergänzung des Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) ist die Einführung der Oxidation (R_{133}) des Cyclopentadienyl-Radikals mit molekularem Sauerstoff. Als Produkte entstehen Cyclopentadienon C_5H_4O und OH -Radikale. In der Arbeit von Roy (1999) wird die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion R_{133} indirekt abgeleitet. Die von Roy (1999) abgeschätzte Aktivierungsenergie wird beibehalten. Allerdings erscheint der Vorfaktor

mit $5 \cdot 10^{13}$ zu hoch für eine Reaktion von molekularem Sauerstoff mit einem Kohlenwasserstoffradikal. Bei einer ähnlichen Reaktion des Methyl-Radikals mit molekularem Sauerstoff, wobei ebenfalls eine *H*-Migration am selben *C*-Atom stattfindet, wird von Naumann (1998) ein Vorfaktor in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{12}$ gemessen. Bei einer Senkung des Vorfaktors um den Faktor 15 auf $A = 2,3 \cdot 10^{12}$ wird eine wesentlich bessere Übereinstimmung der Simulation des Benzolabbaus mit den experimentellen Ergebnissen erzielt. Die Reaktionsflussanalyse Abb. 6.13 zeigt, dass fast ausschließlich das Cyclopentadienyl über die Reaktion mit molekularem Sauerstoff abgebaut wird. Aus diesem Grund wirkt die Reaktion R_{133} auf den Benzolabbau stark sensitiv (siehe Sensitivitätsanalyse Benzol Abb. 6.7). Hierbei muss erwähnt werden, dass der eingesetzte, abgeschätzte Geschwindigkeitsausdruck für die Reaktion R_{133} mit Unsicherheiten behaftet ist.

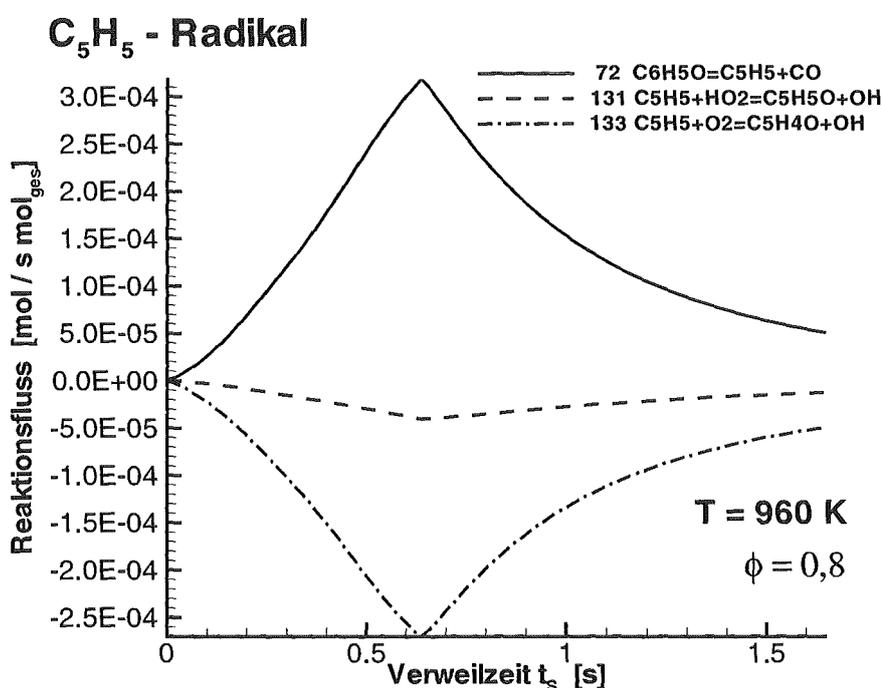


Abbildung 6.13: Reaktionsflussanalyse für Cyclopentadienyl-Radikal für den modifizierten Mechanismus bei den Versuchsbedingungen $T = 960 \text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,8$

Die Oxidation des C_5H_5 -Radikals mit atomarem Sauerstoff verläuft über ein aktiviertes Addukt, das unter Ringöffnung in zwei Produkte zerfällt. Das aktivierte Addukt C_5H_5O zerfällt zum einen in C_4H_5 und CO (Reaktion R_{130}) und zum anderen in C_5H_4O und H (Reaktion R_{134}).



Für die Globalreaktion R_{130} verwenden Zhang und McKinnon (1995) den von Emdee et al. (1992) abgeschätzten Wert. Roy (1999) hat Stoßrohruntersuchungen zur Oxidation des Cyclopentadien durchgeführt. Unter Verwendung der berechneten Daten von Zhong und Bozzelli (1998) kann sie eine gute Übereinstimmung der Experimente mit ihrem Cyclopentadien-Mechanismus finden. Aus diesem Grund werden die Reaktionsgeschwindigkeiten von Zhong und Bozzelli (1998) für die beiden Reaktionen R_{130} und R_{134} in dem modifizierten Mechanismus verwendet. Die Reaktionen mit atomarem Sauerstoff sind allerdings unter den untersuchten Bedingungen nicht von bedeutendem Einfluss für den Abbau des Cyclopentadienyl-Radikals.



Ein weiterer Abbaumechanismus stellt die Isomerisierung der cyclischen Kohlenwasserstoffe zu offenkettigen Kohlenwasserstoffen dar. Die aktuelle Veröffentlichung von Roy et al. (1998) beschreibt die experimentell ermittelten Geschwindigkeitsausdrücke für die isomere Reaktion R_{126} zu dem offenkettigen C_5H_5 -Radikal. Die aktuellen Geschwindigkeitsausdrücke von Roy et al. (1998) werden in dem modifizierten Mechanismus zur Beschreibung der C_5H_5 -Isomerisierung eingesetzt.

Lindstedt und Skevis (1994) formulieren Reaktionen, die das offenkettige $C_5H_5(L)$ -Radikal und den offenkettigen $C_5H_6(L)$ Kohlenwasserstoff betreffen. Die Reaktionen R_{121} , R_{122} und R_{123} die von dem Mechanismus von Lindstedt und Skevis (1994) übernommen werden, sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Die isomere Reaktion des cyclischen C_5H_6 zu dem offenkettigen $C_5H_6(L)$ läuft unter den Bedingungen sehr langsam ab und wird deshalb nicht in den Mechanismus übernommen. Der C_5 -Submechanismus für die isomeren Reaktionen und Folgereaktionen hat jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Benzoloxidation bei den untersuchten Bedingungen.

Der Benzolabbau und der Verlauf der Abbauprodukte Phenol, CO und Acetylen werden u. a. durch das Erweitern des C_5 -Submechanismus sehr gut simuliert (siehe nächstes Kapitel Abb. 6.18). Die Berechnungen mit dem modifizierten Mechanismus sagen Konzentrationen der stabilen C_5 -Kohlenwasserstoffe Cyclopentadien C_5H_6 und $C_5H_6(L)$ weit unterhalb eines ppm voraus. Cyclopentadien wird in Spuren weit unterhalb eines ppm gemessen, so dass die Vorhersage des Modells mit dem Experiment übereinstimmt. Ein offenkettiger $C_5H_6(L)$ -Kohlenwasserstoff wird jedoch in Konzentrationen von ca. 1 ppm nachgewiesen. Dies zeigt, dass der C_5 -Submechanismus noch nicht vollständig bekannt ist und weitere kinetische Untersuchungen notwendig sind.

Zusammenfassend gilt, dass die Oxidation des Cyclopentadienyl-Radikals mit aktuellen Daten neu beschrieben wird. Die kinetischen Berechnungen der Oxidation der C_5 -Ringe (R_{130} , R_{134}) von Zhong und Bozzelli (1998) werden in dieser Arbeit zur Modellierung der Oxidation des Cyclopentadienyl-Radikals mit atomarem Sauerstoff verwendet. Die Oxidation des Cyclopentadienyl-Radikals mit molekularem Sauerstoff zu dem Cyclopentadienon (R_{133})

wird aus der Arbeit von Roy (1999) entnommen, wobei jedoch der Vorfaktor auf die für Radikal + O₂ Reaktionen typische Größenordnung von 10¹² herabgesetzt wird.

Diese Reaktion stellt den dominanten Abbaupfad des Cyclopentadienyl-Radikals dar. Zusätzlich werden isomere Reaktionen zu dem offenkettigen C₅H₅(L)-Radikal und C₅H₆(L)-Kohlenwasserstoff aus dem Mechanismus von Lindstedt und Skevis (1994) und von Roy (1999) aufgenommen.

Cyclopentadienon - C₅H₄O

Bildungsreaktionen - C₅H₄O Der Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) wird mit einem C₅H₄O-Mechanismus erweitert, der noch nicht vollständig geklärt und mit Unsicherheiten behaftet ist. Im Folgenden werden die eingesetzten Reaktionen vorgestellt.

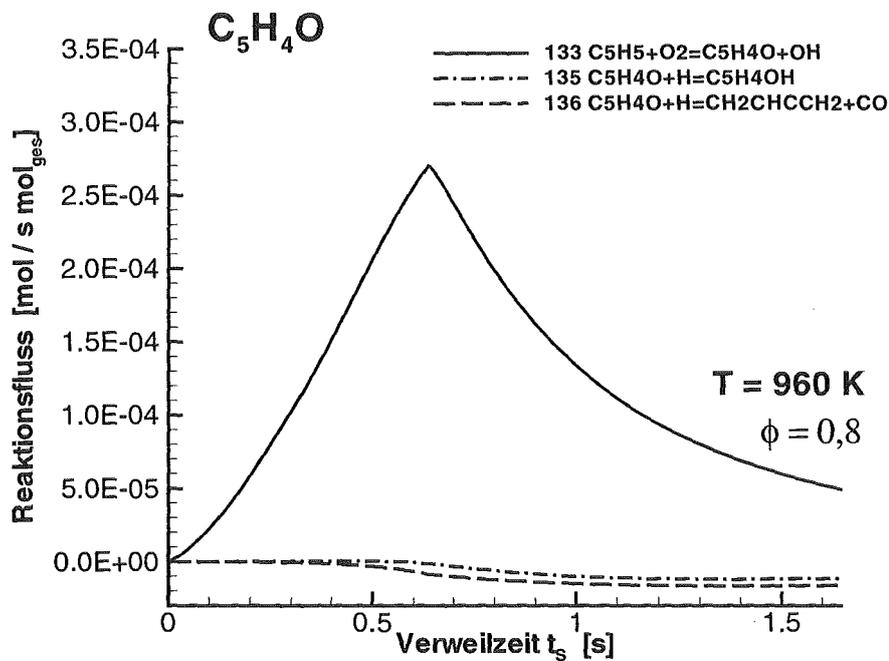
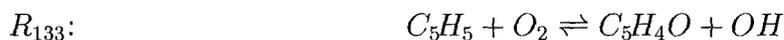


Abbildung 6.14: Reaktionsflussanalyse für Cyclopentadienon für den modifizierten Mechanismus bei den Versuchsbedingungen T = 960 K und $\phi_{Benzol} = 0,8$

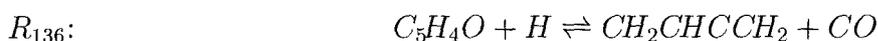
Die Reaktionsflussanalyse Abb. 6.14 ergibt, dass die Oxidation des Cyclopentadienyl-Radikals mit molekularem Sauerstoff (R₁₃₃) die Hauptbildungsreaktion des C₅H₄O ist. Der eingesetzte Geschwindigkeitsausdruck (Roy (1999), mit dem Vorfaktor A/15) wurde bereits im Abschnitt Cyclopentadienyl-Radikal (Seite 76) ausführlich besprochen.



Die Bildung des Cyclopentadienon aus der Reaktion des C_5H_5O -Radikals und atomarem Sauerstoff R_{134} (Zhong und Bozzelli (1998)) spielt ebenso wie die Zerfallsreaktion des Parabenzochinons R_{90} (Alzueta et al. (1998)) bei den untersuchten Bedingungen keine dominante Rolle.

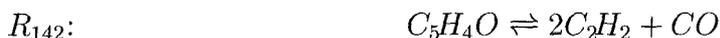


Abbaureaktionen - C_5H_4O Gemäß der Reaktionsflussanalyse tragen hauptsächlich die Reaktion des Cyclopentadienons mit den H -Radikalen zum Abbau bei. Horn (1997) leitet einen Geschwindigkeitsausdruck für die Reaktion R_{136} des C_5H_4O mit atomarem Wasserstoff ab.



Alzueta et al. (1998) ermitteln eine um den Faktor drei größere Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion R_{136} als Horn (1997). Zusätzlich schätzen sie eine weitere globale Oxidationsreaktion R_{137} des Cyclopentadienons mit atomarem Sauerstoff zu einem linearen C_4 -Kohlenwasserstoff und CO_2 ab. Für diese ringöffnende Reaktion ist kein detaillierter Pfad angegeben. Laut Just (2000) muss die Aktivierungsenergie der CO_2 -bildenden Reaktion R_{137} sehr hoch bei $E_a = 60\,000\text{ cal/mol}$ liegen. Mit dem Erhöhen der Aktivierungsenergie ist die Reaktion bei den untersuchten Bedingungen zu vernachlässigen. Die Ringöffnung R_{136} zu dem C_4 -Kohlenwasserstoff und CO hat einen Einfluss auf den Benzolabbau und die Acetylenbildung (siehe Sensitivitätsanalyse Benzol Abb. 6.7 und im Anhang Abschnitt E.2).

Der Angriff von OH -Radikalen könnte bei den untersuchten Bedingungen einen interessanten Einfluss auf den Abbau des Cyclopentadienons haben. Allerdings liegen noch keine kinetischen Daten für diesen Reaktionskanal vor. Im Abschnitt Ungelöste Fragen (Seite 81) wird eine mögliche Reaktionssequenz vorgestellt (Just (2000)).



Die von Emdee et al. (1992) als globale Zerfallsreaktion R_{142} formulierte Reaktion, stellt den einzigen Abbauschritt des Cyclopentadienons zu kleineren Kohlenwasserstoffen im Benzolmechanismus von Zhang und McKinnon (1995) dar. Nach Berechnungen von Wang und Brezinsky (1998) zerfällt das C_5H_4O in Cyclobutadien und CO . Das Cyclobutadien zerfällt anschließend in zwei Acetylenmoleküle. Die Beschreibung der Pyrolyse des C_5H_4O -Moleküls wird mit der von Emdee et al. (1992) formulierten globalen Reaktionsgeschwindigkeit beibehalten.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass der Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) mit einem detaillierten C_5H_4O -Mechanismus erweitert wird. Die beiden Reaktionen des Cyclopentadienons mit den H , O -Radikalen führen zur Ringöffnung. Die Reaktion R_{136} wird mit den Geschwindigkeitskoeffizienten von Horn (1997) eingeführt. Die Aktivierungsenergie von R_{137} wird auf $E_a = 60\,000\text{ cal/mol}$ hochgesetzt.

Ungelöste Fragen bei der Reaktionskinetik der Ringöffnung

Die zur Ringöffnung führenden Abbaureaktionen des Parabenzochinons und des Cyclopentadienons sind zur Zeit noch wenig experimentell untersucht worden. In diesem Abschnitt werden offene Fragen in Bezug auf die Ringöffnung angesprochen. Unter den untersuchten Bedingungen spielt das OH -Radikal eine besondere Rolle. Aus diesem Grund ist es von Interesse, welche Reaktionskanäle bei der Reaktion der OH -Radikale mit Parabenzochinon und Cyclopentadienon stattfinden könnten. Die vom Standpunkt der Thermodynamik aus wahrscheinlichsten Reaktionssequenzen werden vorgestellt. Es soll hier die Diskussion für mögliche Reaktionspfade und zukünftige kinetische Untersuchungen angeregt werden, mit dem Ziel, den Mechanismus der Ringöffnung über das Parabenzochinon und Cyclopentadienon besser verstehen zu können.

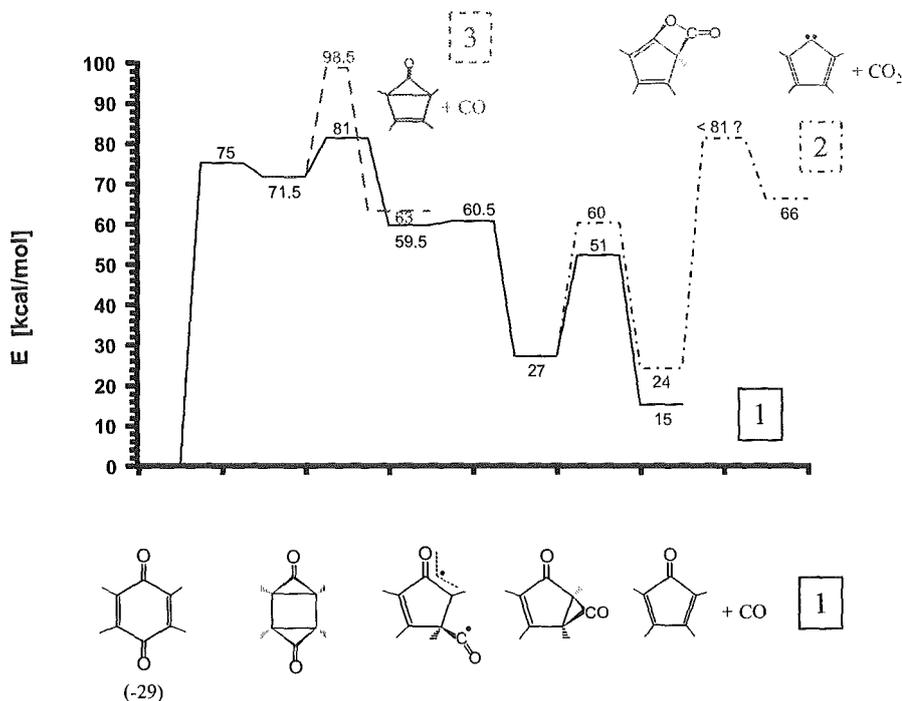


Abbildung 6.15: Energiediagramm für den Zerfall des Parabenzochinons in ein cyclisches C_5H_4 -Radikal (Singulett) + CO_2 (Pfad 2) und in Cyclopentadienon C_5H_4O + CO (Pfad 1), (Just (2000)); der Nullpunkt der Energieskala ist auf die Standardbildungsenthalpie von Parabenzochinon bezogen.

Zerfall des Parabenzochinons Der Zerfall des Parabenzochinons wird von Alzueta et al. (1998) mit zwei Kanälen beschrieben. Es werden allerdings keine detaillierten Reaktionssequenzen angegeben. Aus energetischen Gründen (Just (2000)) verläuft der Zerfall des Parabenzochinons R_{91} unter Abspaltung eines CO_2 -Moleküls wahrscheinlicher zu einem cyclischen Biradikal C_5H_4 im Singulett-Zustand und nicht wie von Alzueta et al. (1998) angenommen zu einem aliphatischen Biradikal C_5H_4 im Singulett-Zustand.



In Abb. 6.15 sind die möglichen Übergangszustände (Pfad 2) dargestellt, die zu der Abspaltung von CO_2 führen können.

Der zweite Zerfallskanal R_{90} führt unter Abspaltung von CO zu Cyclopentadienon. Der von Just (2000) abgeschätzte Reaktionskanal bestätigt die von Alzueta et al. (1998) beschriebenen Produkte. In Abb. 6.15 werden zwei mögliche Reaktionspfade (Pfad 1 und Pfad 3, Just (2000)) zu $C_5H_4O + CO$ dargestellt. Reaktionskanal 1 ist der Zerfallskanal, der energetisch am günstigsten ist.

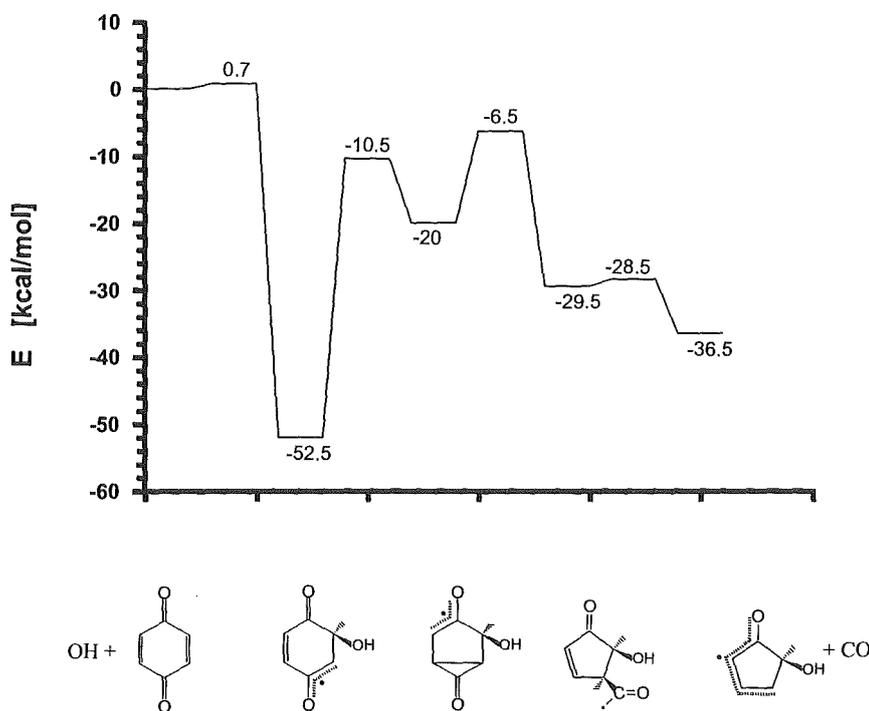


Abbildung 6.16: Energiediagramm für die Reaktion des Parabenzochinons mit OH -Radikalen zu einem cyclischen C_5 -Radikal unter Abspaltung von CO ; (Just (2000)); der Nullpunkt der Energieskala ist auf die Summe der Standardbildungsenthalpien von Parabenzochinon + OH bezogen.

Parabenzochinon + OH-Radikale Alzueta et al. (1998) formulieren den OH-Radikalangriff an das Parabenzochinon R_{96} mit der Abspaltung von Wasser und der Bildung des OC_6H_3O -Radikals.



Die entsprechend der Reaktion $C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O$ abgeschätzte Energiebarriere für die Reaktion R_{96} liegt bei 6 kcal/mol . Einen energetisch günstigeren Reaktionspfad unter Abspaltung von CO zu einem oxidierten C_5 -Ring wird von Just (2000) formuliert. In Analogie zu ähnlichen Reaktionssequenzen aus der Literatur (vor allem Liu, Morokuma, Mebel und Lin (1996)) werden die Energiebarrieren abgeschätzt. In Abb. 6.16 wird das Energiediagramm für die Reaktion des $C_6H_4O_2 + OH$ zu CO und dem cyclischen $C_5H_3O_2$ -Radikal gezeigt.

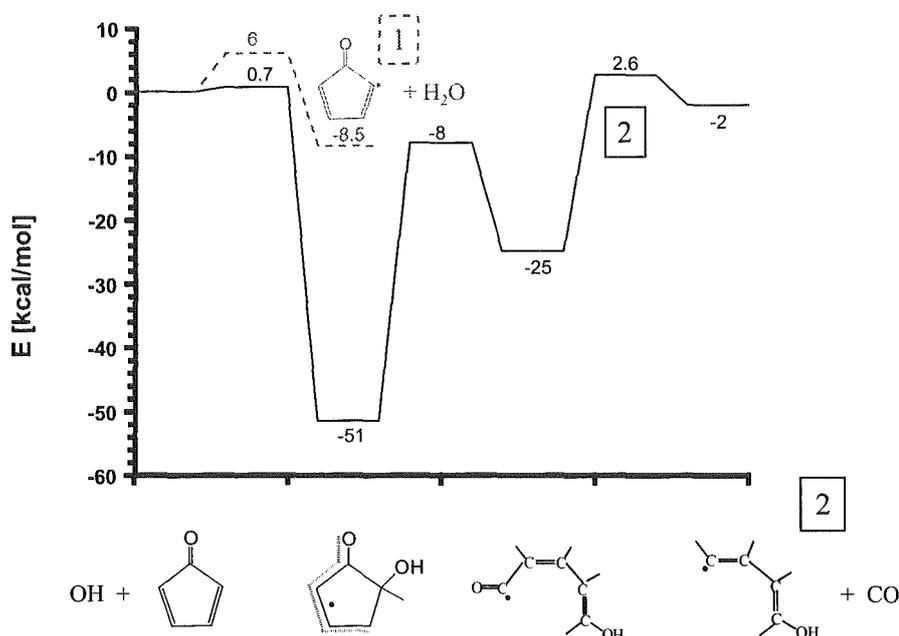


Abbildung 6.17: Energiediagramm für die Reaktion des Cyclopentadienons mit OH-Radikalen zu einem aliphatischen C_4 -Radikal unter Abspaltung von CO ; (Pfad 2, Just (2000)); der Nullpunkt der Energieskala ist auf die Summe der Standardbildungsenthalpien von Cyclopentadienon + OH bezogen.

Cyclopentadienon + OH-Radikale Reaktionen des Cyclopentadienons mit OH-Radikalen sind noch nicht im Benzolmechanismus berücksichtigt. Just (2000) schätzt eine Reaktionssequenz (Pfad 2) für die Reaktion $C_5H_4O + OH$ zu dem offenkettigen C_4 -Radikal ab. Der Ring öffnet sich unter CO -Abspaltung. Es entsteht ein aliphatisches Alkoholradikal C_4H_4OH . Das zugehörige Energiediagramm wird in Abb. 6.17 vorgestellt. In einem möglichen Verzweigungskanal (Pfad 1) kann die Reaktion von $C_5H_4O + OH$ nicht zur Ringöffnung, sondern zu einem cyclischen C_5H_3O -Radikal und Wasser führen.

Dieser Kanal benötigt allerdings eine höhere Aktivierungsenergie, so dass die Ringöffnung der energetisch begünstigtere Pfad ist.

Insgesamt ist der Mechanismus des Parabenzochinons und des Cyclopentadienons noch mit großer Unsicherheit behaftet. Neben den *OH*-Radikalreaktionen sind weitere Reaktionskanäle von Reaktionen mit atomarem und molekularem Sauerstoff von Interesse. Die vorgestellten Reaktionssequenzen stellen einen Ansatzpunkt für zukünftige experimentelle Untersuchungen dar.

Zusammenfassung der vorgenommenen Änderungen im Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995)

	Reaktion	A	b	E_a	Bemerkung
R ₅₃	$C_6H_6 + O \rightleftharpoons C_6H_6O \rightleftharpoons C_6H_5OH$	3,51E+13	0	5188	Baulch et al. (1994)
R ₇₄	$C_6H_5 + O_2 \rightleftharpoons C_6H_5O + O$	2,6E+13	0	6120	Frank et al. (1994)
R ₈₈	$C_6H_5 + O_2 \rightleftharpoons OC_6H_4O + H$	3,0E+13	0	8981	Frank et al. (1994)
R ₇₀	$C_6H_5O + H \rightleftharpoons C_6H_5OH$	2,5E+14	0	0	Davis et al. (1996)
Low	1,0E+94	- 21,84	13880		Davis et al. (1996)
Troe	0,043	304	60 000	5900	Davis et al. (1996)
R ₉₀	$OC_6H_4O \rightleftharpoons C_5H_4O + CO$	3,7E+11	0	59000	Herzler (1994)
R ₉₁	$OC_6H_4O \rightleftharpoons C_5H_4 + CO_2$	3,5E+12	0	67000	Alzueta et al. (1998)
R ₉₂	$OC_6H_4O + H \rightarrow C_5H_5O + CO$	2,5E+13	0	4700	Alzueta et al. (1998)
R ₉₃	$OC_6H_4O + H \rightarrow OC_6H_3O + H_2$	2,0E+12	0	8100	Alzueta et al. (1998)
R ₉₄	$OC_6H_4O + O \rightarrow C_6H_3O_3 + H$	1,5E+13	0	4530	Alzueta et al. (1998)
R ₉₅	$OC_6H_4O + O \rightarrow OC_6H_3O + OH$	1,4E+13	0	14700	Alzueta et al. (1998)
R ₉₆	$OC_6H_4O + OH \rightarrow OC_6H_3O + H_2O$	1,0E+06	2,0	4000	Alzueta et al. (1998)
R ₉₇	$OC_6H_3O + H \rightarrow 2C_2H_2 + 2CO$	1,0E+14	0	0	Alzueta et al. (1998)
R ₉₈	$OC_6H_3O + O \rightarrow C_2H_2 + HCCO + 2CO$	1,0E+14	0	0	Alzueta et al. (1998)
R ₉₉	$C_6H_3O_3 \rightarrow C_2H_2 + HCCO + 2CO$	1,0E+12	0	50000	Alzueta et al. (1998)
R ₇₂	$C_6H_5O \rightleftharpoons C_5H_5 + CO$	7,4E+11	0	43855,5	Herzler (1994)
R ₈₉	$C_6H_5O + O \rightleftharpoons OC_6H_4O + H$	3,0E+13	0	0	Herzler (1994)
R ₆₃	$C_6H_5OH + O \rightleftharpoons C_6H_5O + OH$	1,28E+13	0	2891,2	Baulch et al. (1994)
R ₆₄	$C_6H_5OH + OH \rightleftharpoons C_6H_5O + H_2O$	6,02E+12	0	0	Baulch et al. (1994)
R ₁₃₃	$C_5H_5 + O_2 \rightleftharpoons C_5H_4O + OH$	2,3E+12	0	8941,9	Roy (1999) mit A/15
R ₁₃₀	$C_5H_5 + O \rightleftharpoons CH_2CHCHCH + CO$	6,0E+13	0	0	Zhong und Bozzelli (1998)
R ₁₃₄	$C_5H_5 + O \rightleftharpoons C_5H_4O + H$	6,0E+13	0	0	Zhong und Bozzelli (1998)
R ₁₂₆	$C_5H_5 \rightleftharpoons C_5H_5(L)$	4,0E+11	1,0	77095,6	Roy et al. (1998)
R ₁₂₁	$C_5H_5 + H \rightleftharpoons C_5H_6(L)$	1,0E+13	0	0	Lindstedt und Skevis (1994)
R ₁₂₂	$C_5H_6(L) + H \rightleftharpoons C_5H_5(L) + H_2$	1,0E+12	0	0	Lindstedt und Skevis (1994)
R ₁₂₃	$C_5H_6(L) + OH \rightleftharpoons C_5H_5(L) + H_2O$	1,0E+13	0	0	Lindstedt und Skevis (1994)
R ₁₃₆	$C_5H_4O + H \rightleftharpoons CH_2CHCCH_2 + CO$	5,0E+13	0	7948	Horn (1997)
R ₁₃₇	$C_5H_4O + O \rightarrow C_4H_4 + CO_2$	3,0E+12	0	60 000	Alzueta et al. (1998) mit E_a * 30

Tabelle 6.2: Modifikationen im Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995)

Der Geschwindigkeitskoeffizient k wird mit einem modifizierten Arrheniusansatz beschrieben

$$k = AT^b \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (6.1)$$

wobei die Aktivierungsenergie E_a in $\left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right]$ und A in $[\text{mol} - \text{cm} - \text{s} - \text{K}]$ angegeben ist.

Die thermodynamischen Daten sind aus dem Originalmechanismus von Zhang und McKinnon (1995) übernommen. Bei neuen Spezies werden die von den jeweiligen Autoren vorgeschlagenen thermodynamischen Daten in die Datenbank von Zhang und McKinnon (1995) hinzugefügt.

In der Tabelle 6.2 sind alle Änderungen der reaktionskinetischen Daten, die innerhalb dieses Kapitels vorgestellt wurden, zusammengefasst. Es werden vor allem die Stoßrohruntersuchungen der Gruppe Just (Frank et al. (1994), Herzler (1994), Roy et al. (1998), Horn (1997)) zur Aktualisierung des Mechanismus eingesetzt. Die Reaktionsdatensammlung von Baulch et al.: Baulch, Cobos, Cox, Frank, Haymann, Just, Kerr, Murrels, Pilling, Troe, Walker und Warnatz (1994) stellt die Grundlage für die Modifikationen dar. Die Oxidation des Phenyl-Radikals und der Zerfall des Phenoxy-Radikals werden mit aktuellen kinetischen Daten beschrieben. Ein zusätzlicher Abbaupfad des Benzols über das Parabenzochinon wird eingeführt und der Submechanismus der C_5 -Ringe C_5H_5 und C_5H_4O erweitert.

6.4 Anwendung des modifizierten Mechanismus

In diesem Kapitel werden Simulationen mit dem modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) direkt mit den experimentellen Daten verglichen und diskutiert. Zu Beginn wird die Simulation der Speziesprofile für die Stöchiometrie $\phi_{Benzol} = 0,8$ und $T = 960\text{ K}$ ausführlich dargestellt. Im Anschluss werden die Simulationen des Benzolabbaus bei über- und unterstöchiometrischen Bedingungen vorgestellt. Der Einfluss der Startradikalkonzentration wird diskutiert, indem die Konzentrationen um den Faktor 10 variiert werden. Schließlich wird die Temperaturabhängigkeit der Benzolprofile exemplarisch für die Stöchiometrie $\phi_{Benzol} = 0,5$ berechnet und den gemessenen Profilen gegenübergestellt.

Das Programm SENKIN (siehe Abschnitt D.1.2) wird zur Simulation des Benzolabbaus im Strömungsreaktor eingesetzt. Die Bestimmung der Startbedingungen werden in Kapitel 6.1 beschrieben.

6.4.1 Speziesprofile bei der Stöchiometrie $\phi_{Benzol} = 0,8$ und $T = 960\text{ K}$

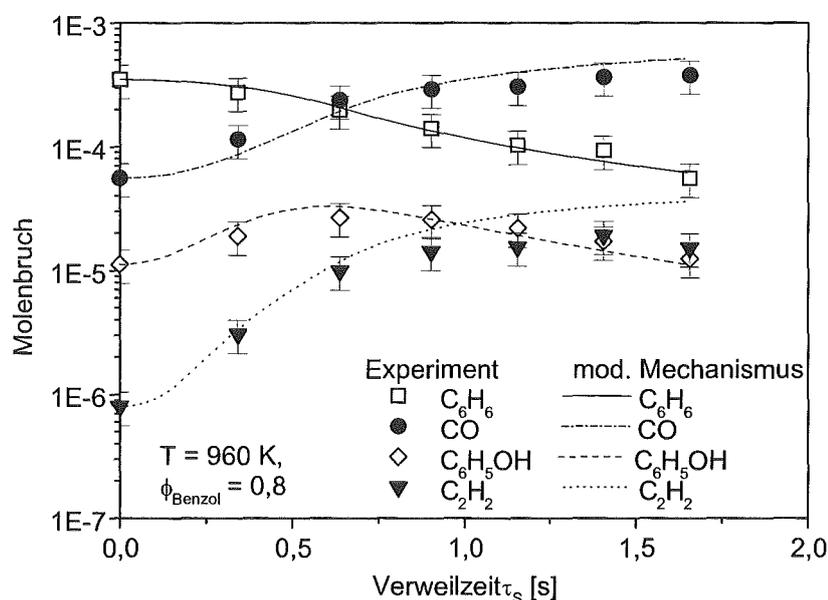


Abbildung 6.18: Vergleich des modifizierten Mechanismus mit dem Experiment für die Teilchenprofile von Benzol, CO , Phenol, Acetylen bei $\phi_{Benzol} = 0,8$ und $T = 960\text{ K}$

In Abbildung 6.18 sind die experimentellen und die mit dem modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) berechneten Teilchenprofile

für Benzol, CO , Phenol und Acetylen für eine Stöchiometrie $\phi_{Benzol} = 0,8$ und Temperatur $T = 960\text{ K}$ dargestellt. Die Fehlerbalken repräsentieren einen Messfehler von 30 %. Die Linien stellen die Rechnung, die Symbole die experimentellen Daten dar.

Der Verlauf des Benzolabbaus wird gut von der Simulation wiedergegeben. Ebenfalls stimmen die CO - und Phenol-Profile bei Rechnung und Experiment sehr gut überein. Der gemessene langsame Anstieg der Acetylenkonzentrationen wird von dem Mechanismus gut wiedergegeben. Allerdings steigt die berechnete Acetylenkonzentration stärker an als im Experiment und am Ende der Beobachtungszeit wird die Acetylenkonzentration um einen Faktor 1,5 zu hoch vorhergesagt. Insgesamt können die Hauptkomponenten bei dem Benzolabbau für die brennstoffarme Mischung $\phi_{Benzol} = 0,8$ sehr gut simuliert werden.

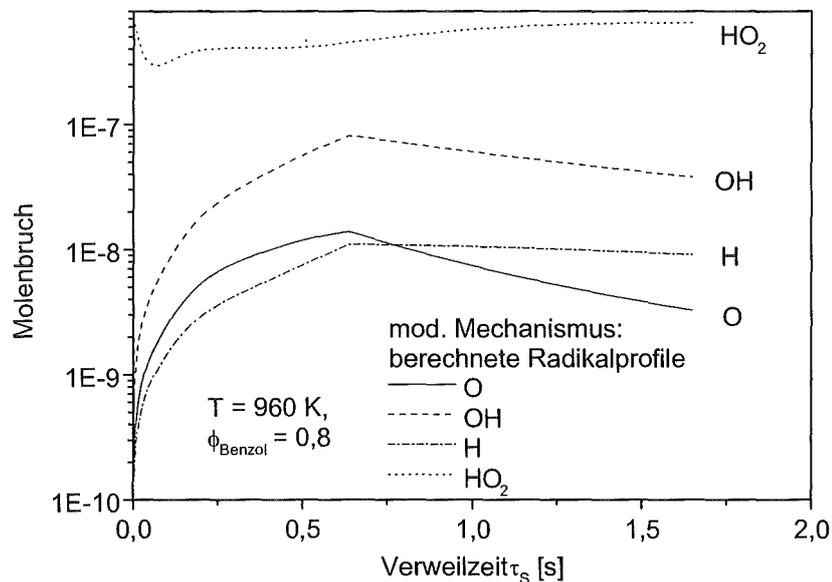


Abbildung 6.19: Simulation der Konzentrationsverläufe mit dem modifizierten Mechanismus für die Radikale von OH , O , H und HO_2 bei $\phi_{Benzol} = 0,8$ und $T = 960\text{ K}$

Bisher wurden nur die Simulation der Hauptkomponenten des Benzolabbaus diskutiert. Um einen Eindruck über die Konzentrationsverläufe der wichtigsten Radikale zu erhalten, werden die simulierten Profile für die Radikale OH , O , H und HO_2 in Abb. 6.19 vorgestellt. Im Anschluss wird auf die Simulation der Nebenprodukte eingegangen.

Innerhalb weniger ms werden die OH -, H und O -Radikale durch die Startreaktion mit Benzol auf Konzentrationen unterhalb $1E-09$ (Molenbruch) abgebaut und steigen dann kontinuierlich wieder an (siehe Abb. 6.19). Im Gegensatz dazu wird das HO_2 -Radikal nur sehr langsam abgebaut und die Konzentration steigt bereits nach $\tau_S = 0,01\text{ s}$ wieder zu der Startkonzentration von $7E-7$ an. Die OH -Konzentrationen erreichen ein Maximum bei τ_S

= 0,6 s und sinken langsam auf Molenbrüche von ca. 5E-08. Das Konzentrationsprofil der O-Atome verhält sich ähnlich wie das der OH-Radikale. Allerdings werden die O-Radikale nach dem Maximum stärker verbraucht. Die H-Atome werden nach dem Maximum nicht mehr abgebaut. Nach $\tau_S = 0,6$ s werden die OH-Radikale und O-Atome hauptsächlich bei der Oxidation des Benzols verbraucht. Die H-Atome und HO₂-Radikale befinden sich nach $\tau_S = 0,6$ s im quasistationären Gleichgewicht.

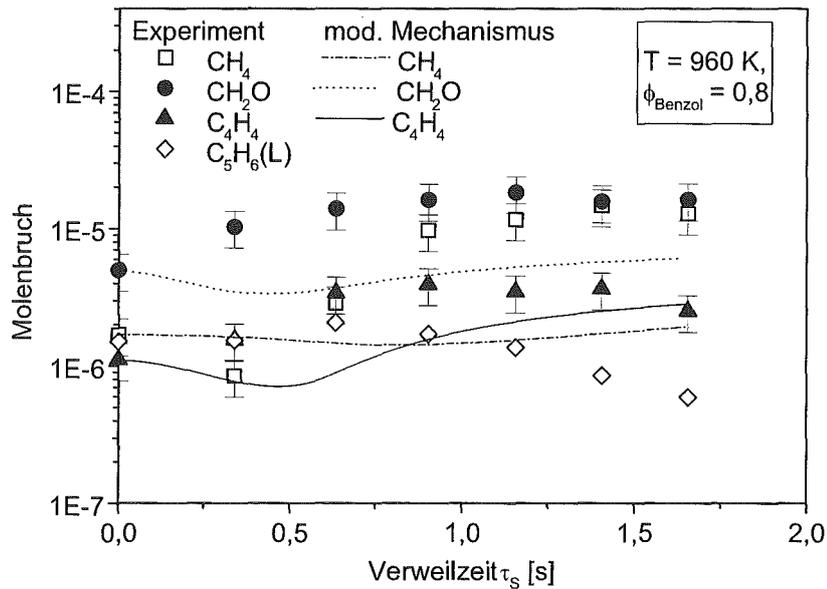


Abbildung 6.20: Vergleich des modifizierten Mechanismus mit dem Experiment für die Teilchenprofile von Methan, Vinylacetylen, Formaldehyd und C₅H₆(L) bei $\phi_{Benzol} = 0,8$ und $T = 960$ K

In der Abbildung 6.20 werden beispielhaft für die Nebenprodukte die gemessenen und simulierten Konzentrationsprofile von Methan, Vinylacetylen, Formaldehyd und von dem offenkettigen C₅H₆(L)-Kohlenwasserstoff miteinander verglichen. In der Abbildung 6.20 ist erkennbar, dass die Vinylacetylenbildung vom Modell zufriedenstellend simuliert wird. Die Endkonzentration kann richtig berechnet werden, allerdings entspricht der berechnete Verlauf nicht dem gemessenen Verlauf. Laut der Rechnung wird das Vinylacetylen im Gegensatz zu den experimentellen Daten zuerst abgebaut und anschließend steigen erst die Konzentrationen wieder an. Die gemessene Methankonzentration steigt bis zu 10 ppm an und bleibt anschließend konstant. Im Gegensatz zu dem experimentellen Anstieg sagt die Rechnung keine Bildung des Methans vorher, sondern eine konstante Methankonzentration von 1 ppm. Das gemessene Profil des Formaldehyds durchläuft ein Maximum von 15 ppm. Die Simulation des Formaldehydprofils weicht von dem experimentell bestimmten Profil ab. Es wird ein Minimum anstatt eines Maximums berechnet. Der offenkettige C₅H₆(L)-Kohlenwasserstoff wird bis zu 3 ppm

gebildet und wieder abgebaut. Der modifizierte Mechanismus sagt allerdings Konzentrationen weit unter 1 ppm vorher, so dass sie in dem Diagramm nicht mit eingetragen sind. Insgesamt können bis auf das Vinylacetylen die Profile der Nebenprodukte nicht zufriedenstellend simuliert werden. Es ist zu beobachten, dass bei der Simulation Nebenprodukte jeweils zuerst ein Verbrauch berechnet wird, der im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen steht.

Zusammenfassend sei festgehalten, dass eine gute Übereinstimmung der experimentellen und simulierten Profile für Benzol, für die Hauptprodukte Phenol, CO , Acetylen bei den Versuchsbedingungen $\phi_{Benzol} = 0,8$ und $T = 960 K$ erreicht wird. Die schlechte Übereinstimmung bei dem offenkettigen C_5 -Kohlenwasserstoff zeigt, dass der Mechanismus der Ringöffnung bei den C_5 -Ringen noch nicht vollständig geklärt ist. Die Produkte am Ende der Oxidationskette wie Methan und Formaldehyd werden nur unzureichend von dem Mechanismus simuliert. Zur vollständigen Beschreibung der Endprodukte und der anoxidierten Kohlenwasserstoffe müsste der Mechanismus auf die C_3 -, C_2 - und C_1 -Chemie hin aktualisiert und vor allem mit einem umfassenden Aldehyd-Mechanismus erweitert werden.

6.4.2 Variation der Stöchiometrie bei $T = 960 K$

In diesem Abschnitt wird die Simulation der Teilchenprofile der Hauptkomponenten Benzol, CO , Phenol und Acetylen bei $T = 960 K$ von brennstoffreichen bis zu brennstoffarmen Mischungen vorgestellt.

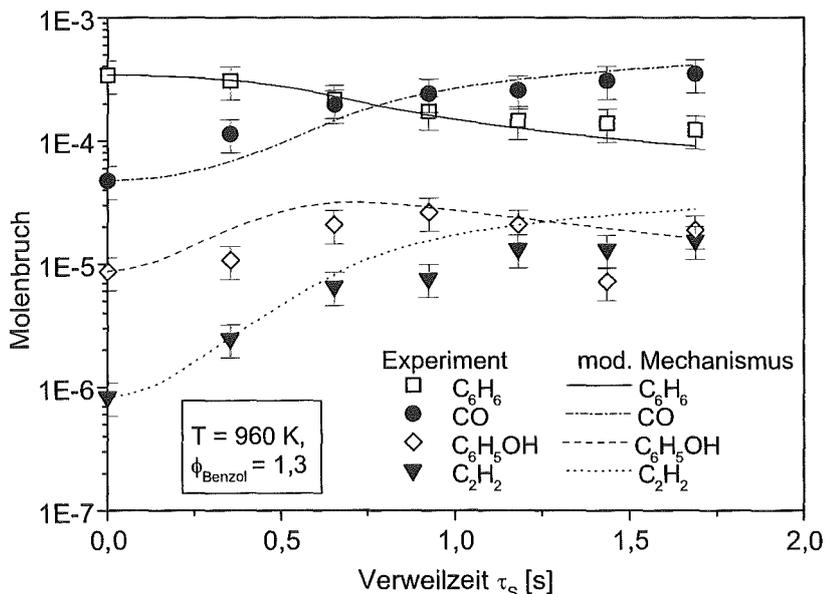


Abbildung 6.21: Vergleich des modifizierten Mechanismus mit dem Experiment für die Teilchenprofile von Benzol, CO , Phenol, Acetylen bei $\phi_{Benzol} = 1,3$ und $T = 960 K$

In Abbildung 6.21 werden die Konzentrationsprofile der Hauptkomponenten im fetten Bereich der Mischung für $\phi_{Benzol} = 1,3$ und $T = 960\text{ K}$ vorgestellt. Der Abbau des Benzols wird innerhalb der Fehlergrenzen gut vorhergesagt und die modellierten CO -Profile stimmen gut mit den gemessenen Profilen überein. Die Rechnung gibt ein etwas zu frühes Maximum der Phenolbildung an. Das simulierte Phenolprofil stimmt jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem experimentellen Profil überein. Der Anstieg der Acetylenkonzentration wird zu Beginn richtig wiedergegeben. Nach $\tau_S = 0,8\text{ s}$ liegen die berechneten Profile leicht oberhalb der gemessenen Acetylenprofile. Insgesamt können die Hauptkomponenten der Benzoloxidation mit dem modifizierten Mechanismus in brennstoffreicher Mischung $\phi_{Benzol} = 1,3$ gut simuliert werden.

Im vorigen Abschnitt wurde bereits die gute Simulation des Benzolabbaus bei leicht brennstoffarmer Mischung $\phi_{Benzol} = 0,8$ gezeigt (siehe Abb.6.18). Im Folgenden wird der Benzolabbau bei den extrem brennstoffarmen Stöchiometrien $\phi_{Benzol} < 0,8$ vorgestellt.

In Abbildung 6.22 wird die Simulation der brennstoffarmen Mischung $\phi_{Benzol} = 0,47$ bei $T = 960\text{ K}$ dargestellt. Der Benzolabbau wird von dem modifizierten Mechanismus innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen gut wiedergegeben. Die Simulation der CO - und Phenolprofile stimmt ebenfalls innerhalb der Fehlergrenze mit den gemessenen Profilen überein. Anstatt des experimentell ermittelten Maximums wird für die Acetylenkonzentrationen ein stetiger Anstieg vom Mechanismus berechnet.

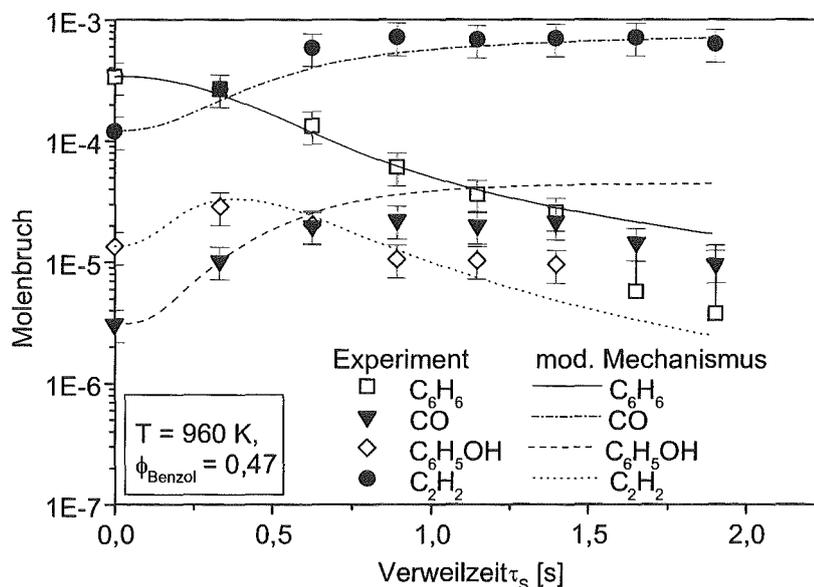


Abbildung 6.22: Vergleich des modifizierten Mechanismus mit dem Experiment für die Teilchenprofile von Benzol, CO , Phenol, Acetylen bei $\phi_{Benzol} = 0,47$ und $T = 960\text{ K}$

Die Ergebnisse zeigen, dass im mageren Mischungsbereich von $\phi_{Benzol} = 0,47$

die Hauptkomponenten der Benzoloxidation zufriedenstellend mit dem modifizierten Benzolmechanismus von Zhang und McKinnon (1995) modelliert werden.

In der folgenden Abbildung 6.23 wird die extrem brennstoffarme Mischung $\phi_{Benzol} = 0,1$ bei $T = 960\text{ K}$ dargestellt. Die Simulation des Benzolabbaus stimmt nicht mehr innerhalb der Fehlergrenzen mit den experimentell bestimmten Benzolkonzentrationen überein. Die Oxidation des Benzols wird viel zu schnell simuliert. Die berechneten CO -Profile weichen erst gegen Ende der Beobachtungszeit von den experimentellen Kurven ab. Es wird eine zu geringe CO -Konzentration vorhergesagt. Der Einfluss der zu schnell berechneten Benzoloxidation wirkt sich auf den Phenolverlauf aus. Der modellierte Phenolabbau setzt bereits $\tau_S = 0,3\text{ s}$ ein, so dass gegen Ende der Messzeit eine Größenordnung zwischen der berechneten und gemessenen Phenolkonzentration liegt. Der Verlauf der Acetylenkonzentration wird insgesamt zu hoch vorhergesagt.

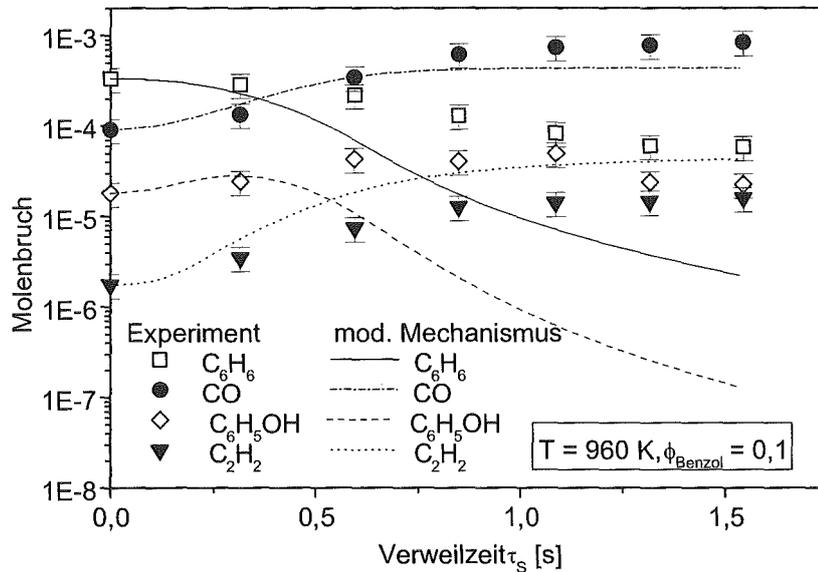


Abbildung 6.23: Vergleich des modifizierten Mechanismus mit dem Experiment für die Teilchenprofile von Benzol, CO , Phenol, Acetylen bei $\phi_{Benzol} = 0,1$ und $T = 960\text{ K}$

Bei hohen Sauerstoffgehalten wird eine Hemmung des Benzolabbaus bei den untersuchten experimentellen Bedingungen beobachtet. Im Kapitel 5.3.3 wird das Phänomen ausführlich erläutert. Der Benzolabbau ist bei der Kombination von niedriger Temperatur ($T < 1000\text{ K}$) und extrem sauerstoffreichen Mischungen $\phi_{Benzol} = 0,1$ nicht mehr alleine mit dem vorgestellten modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) zu beschreiben. Mit zunehmenden Sauerstoffgehalt gewinnen Reaktionen mit Aldehyden und Peroxi-Radikalen an Einfluss. Es müssten weitere Abbaureaktionen des Benzols mit Peroxi-Radikalen, Aldehyden und isomeren Kohlenwasserstoffen in

den Mechanismus aufgenommen werden, um deren Einfluss auf die Benzoloxidation zu berücksichtigen.

Zusammenfassend gilt, dass mit dem modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) die Hauptkomponenten der Benzoloxidation: Benzol, CO , Phenol und Acetylen für $T = 960\text{ K}$ bei brennstoffreichen und brennstoffarmen Mischungen bis zu Stöchiometrien von $\phi_{Benzol} = 0,47$ gut simuliert werden. Bei extrem brennstoffarmen Mischungen $\phi_{Benzol} = 0,1$ ist die Simulation des Benzolabbaus nicht mehr zufriedenstellend. Der Mechanismus müsste wahrscheinlich mit einem detaillierten Submechanismus für die Peroxi-Chemie und Aldehyde erweitert werden, um auch für hohe Sauerstoffgehalte eine repräsentative Aussage über den Benzolabbau treffen zu können.

6.4.3 Einfluss der Startradikalkonzentrationen

Die Startradikalkonzentrationen können nicht experimentell bestimmt werden. Sie werden mit Hilfe des Programmpaketes CHEMKIN abgeschätzt (siehe hierzu Kapitel 6.1).

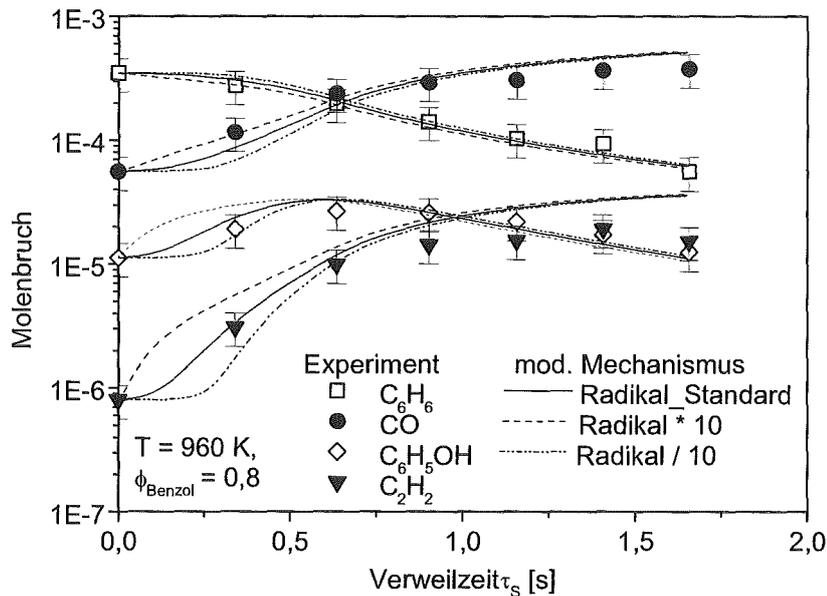


Abbildung 6.24: Vergleich des modifizierten Mechanismus mit dem Experiment für eine Variation der Startradikalkonzentrationen um den Faktor 10 bei $\phi_{Benzol} = 0,8$ und $T = 960\text{ K}$

Um den Einfluss der Startradikale auf den Verlauf des Benzolabbaus zu kennen, werden die Startradikalkonzentrationen mit dem Faktor 10 multipliziert und dividiert. In Abbildung 6.24 werden die modellierten Profile für drei

Startradikalkonzentrationen mit den experimentell bestimmten Kurven verglichen. Die durchgezogenen Linien stehen für die Standardkonzentrationen, die gepunkteten und gestrichelten Linien für die Variation.

Die simulierten Profile des Benzolabbaus und der CO -Bildung sind nicht sehr sensitiv auf die Variation der Startradikale. Am empfindlichsten reagiert die Simulation der Phenolbildung auf die Startradikale. Zu Beginn der Reaktion wird auch die Bildungsgeschwindigkeit des Acetylens von der Variation der Radikale beeinflusst. Nach den ersten 0,7 Sekunden Verweilzeit spielt jedoch die Variation der Startradikalkonzentrationen keine entscheidende Rolle mehr für den Benzolabbau.

6.4.4 Einfluss der Temperatur bei $\phi_{Benzol} = 0,5$

In Abbildung 6.25 wird der Einfluss der Temperatur auf den Benzolabbau im Experiment und bei der Modellierung exemplarisch für die Stöchiometrie $\phi_{Benzol} = 0,5$ gezeigt. Für die drei Temperaturen wird der Benzolabbau gerechnet und den experimentellen Profilen gegenübergestellt. Bei $T = 853\text{ K}$ wird das Benzol nur langsam oxidiert. Im halblogarithmischen Maßstab erscheint eine sehr flache Kurve. Die Simulation mit dem modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) kann den langsamen Abbau des Benzols gut wiedergeben. Bei der mittleren Temperatur $T = 913\text{ K}$ deckt sich der simulierte Benzolabbau mit dem experimentell ermittelten Benzolverlauf. Wie bereits im vorigen Kapitel beschrieben, wird die Benzoloxidation bei der höchsten Temperatur $T = 960\text{ K}$ innerhalb des experimentellen Fehlers gut vom Modell wiedergegeben. Dabei muss beachtet werden, dass die Benzolkonzentration am Ende der Beobachtungszeit unterhalb von 5 ppm gemessen wird und der absolute experimentelle Fehler eine Größenordnung von 10 ppm einnimmt. Insgesamt zeigt die Abbildung 6.25, dass der modifizierte Benzolmechanismus in der Lage ist, den Temperatureinfluss auf den Benzolabbau in dem untersuchten Temperaturfenster ($853\text{ K} < T < 960\text{ K}$) für brennstoffarme Mischungen $\phi_{Benzol} = 0,5$ gut vorherzusagen.

Der direkte Vergleich von Simulation und Experiment hat gezeigt, dass der Benzolabbau in der Rauchgasströmung gut von dem modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) beschrieben werden kann. Für Bedingungen nahe der Stöchiometrie stimmen die berechneten Teilchenprofile der Hauptkomponenten mit den experimentell bestimmten Profilen überein. Ebenso wie der Temperatureinfluss auf den Benzolabbau werden brennstoffreiche wie auch brennstoffarme Mischungen ($1,3 < \phi_{Benzol} < 0,5$) von dem Mechanismus richtig simuliert. Um jedoch die realistischen sauerstoffreichen Bedingungen in der Ausbrandzone von Müllverbrennungsanlagen simulieren zu können, müsste der modifizierte Mechanismus in einem weiteren Schritt mit einem Submechanismus für anoxidierte Kohlenwasserstoffe und Peroxi-Radikale erweitert werden. Als Konsequenz würde die Komplexität des Benzolmechanismus erheblich steigen, da die Zahl der Spezies und Reaktionen um ein Vielfaches erhöht würde.

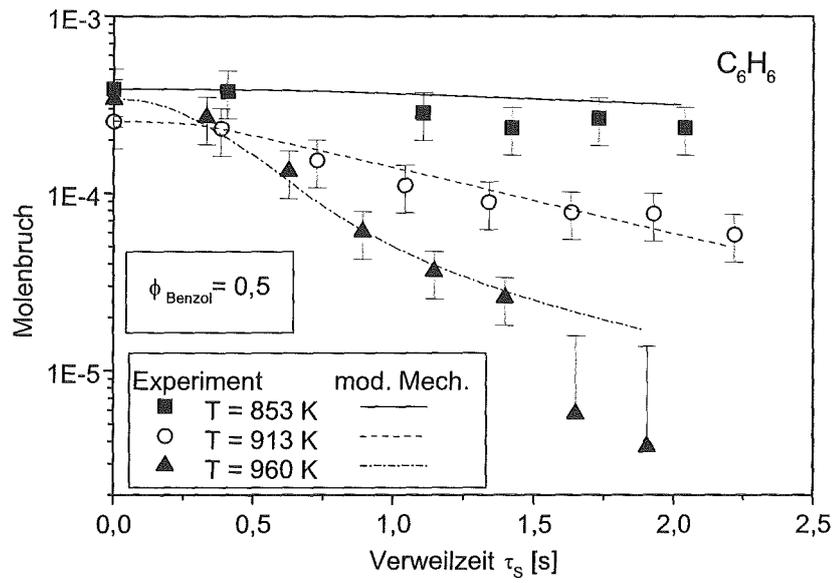


Abbildung 6.25: Einfluss der Temperatur auf den Benzolabbau bei $\phi_{Benzol} = 0,5$; Vergleich von Experiment und modifiziertem Mechanismus

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die gesetzlich vorgeschriebenen Prozessgrößen (17. BImSchV: $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $O_2 > 6\%$ und $\tau = 2\text{ s}$) sollen den vollständigen Ausbrand in der Ausbrandzone einer Müllverbrennungsanlage garantieren. In der Praxis können jedoch anlagenbedingte kalte oder fette Strömungsgebiete auftreten, so dass unvollständige Verbrennung und somit Schadstoffemissionen die Folge sind. Die chemisch-kinetischen Vorgänge bei der Schadstoffbildung in einer sauerstoffreichen Rauchgasströmung bei relativ niedrigen Temperaturen ($T < 1000\text{ K}$) sind bisher nur wenig bekannt. Es ist von technischem Interesse, den Einfluss des Rauchgases, der niedrigen Temperaturen und des Sauerstoffgehaltes auf den Benzolabbau und die Bildung der Produkte genau zu kennen. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit der Mechanismus des Benzolabbaus unter ähnlichen Bedingungen wie in der Ausbrandzone reaktionskinetisch untersucht.

Speziell für die vorgestellte Problemstellung wurde ein Strömungsreaktor aufgebaut, der es ermöglicht, den zeitaufgelösten Verlauf des Benzolabbaus in einer Rauchgasströmung zu messen. Der Strömungsreaktor wurde so konzipiert, dass die Reaktionskinetik ohne wesentliche Einflüsse von Transportvorgängen untersucht werden kann. Um ein besseres Verständnis der Reaktionskinetik bei den wenig untersuchten Bedingungen im Brennraum wie in diesem Fall Rauchgasumgebung und niedere Temperaturen ($800 < T < 1000\text{ K}$) zu erreichen, müssen weitere experimentelle, kinetische Daten zur Verfügung gestellt werden. Auf der Basis dieser kinetischen Datenbank können schließlich umfassende Reaktionsmechanismen entwickelt werden.

In der Rauchgasströmung setzt der Benzolabbau bereits bei der relativ niedrigen Temperatur von $T = 853\text{ K}$ ein. Die im Flammenrauchgas enthaltenen Radikale starten die Oxidation des Benzols, so dass bei den niedrigen Temperaturen bereits 40 % des Benzols nach $\tau = 2,7\text{ s}$ abgebaut ist. Innerhalb einer Temperaturerhöhung von $T = 853\text{ K}$ auf $T = 960\text{ K}$ wird eine Zunahme des Benzolumsatzes von 40 % auf 98 % nach 2,5 Sekunden Verweilzeit beobachtet. Hierbei ist zu betonen, dass sich das Produktspektrum in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur ändert. Bei der im Experiment verwendeten

niedrigsten Temperatur $T = 853\text{ K}$ werden neben CO nur anoxidierte Kohlenwasserstoffe wie Formaldehyd, Acrolein und Acetaldehyd gemessen. Mit zunehmender Temperatur nimmt der Anteil an kleineren Kohlenwasserstoffen an dem Produktspektrum zu. Bei $T = 960\text{ K}$ werden in etwa gleiche Teile anoxidierte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffe wie Phenol, Acetylen, Ethen, Methan und Vinylacetylen als Oxidationsprodukte gefunden. Neben den quantitativ gemessenen Aldehyden werden auch qualitativ Carbonsäuren als Oxidationsprodukte des Benzols nachgewiesen.

Im untersuchten Temperaturfenster wird eine Hemmung des Benzolumsatzes bei hohen Sauerstoffgehalten gefunden. Bei der Stöchiometrie von $\phi_{Benzol} = 0,5$ wird bei allen Temperaturen ein maximaler Benzolumsatz gemessen. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt geht der Benzolumsatz jedoch wieder zurück. Bei der Kombination von niedrigen Temperaturen und hohen Sauerstoffkonzentrationen gewinnen Abbaureaktionen des Benzols zu Peroxi-Radikalen, Aldehyden und isomeren Kohlenwasserstoffen an Gewicht. Dies kann eine mögliche Erklärung für die beobachtete Hemmung des Benzolabbaus mit zunehmendem Sauerstoffgehalt sein, da wahrscheinlich Reaktionen mit den langlebigen Peroxi-Radikalen langsamer vonstatten gehen.

Der Vergleich der in der Literatur gängigen Benzolmechanismen ergab, dass die detaillierten Reaktionsmechanismen von Zhang und McKinnon (1995) und Zhong und Bozzelli (1998) nur den Benzolabbau zufriedenstellend modellieren können. Der am wenigsten detaillierte Mechanismus von Emdee et al. (1992) kann den Benzolabbau bei den Versuchsbedingungen nicht innerhalb der Fehlergrenzen vorhersagen. Um eine bessere Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment für die Reaktionsprodukte CO , Acetylen und Vinylacetylen zu erreichen, wird der Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) mit aktuellen kinetischen Daten modifiziert.

Als Grundlage für die Modifikationen am Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) werden die aktuellen Stoßrohruntersuchungen der Gruppe Just (Frank et al. (1994), Herzler (1994), Roy et al. (1998), Horn (1997)) und die Reaktionsdatensammlung von Baulch et al. (1994) verwendet. Ein zusätzlicher Abbaupfad des Benzols über das Parabenzochinon (Herzler (1994), Alzueta et al. (1998)) wird eingeführt und der Submechanismus der C_5 -Ringe Cyclopentadienyl-Radikal C_5H_5 und Cyclopentadienon C_5H_4O wird erweitert. Die Analyse des Benzolmechanismus hat gezeigt, dass der Hauptabbaukanal des Benzols über das Phenoxy-Radikal C_6H_5O zu dem Cyclopentadienyl-Radikal C_5H_5 verläuft. Der weitere Abbau führt über die Ringöffnung der C_5 -Ringe, bei der jedoch noch Unsicherheiten bestehen. Ebenso ist die Ringöffnung in Bezug auf das Parabenzochinon nicht gut geklärt. Um die Ringöffnung besser verstehen zu können, bedarf es weiterer experimenteller Untersuchungen des Abbaumechanismus von Cyclopentadienon und von Parabenzochinon.

Der Verlauf des Benzolabbaus und die Bildung der Benzolprodukte CO , Phenol, Acetylen und Vinylacetylen werden mit dem modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) bei den Versuchsbedingungen $T = 960\text{ K}$

und $\phi_{Benzol} = 0,8$ gut vorhergesagt. Die Teilchenprofile der anoxidierten Benzolprodukte wie Formaldehyd und Acrolein können zur Zeit noch nicht von dem modifizierten Mechanismus simuliert werden. Der Einfluss der Temperatur auf den Benzolabbau kann mit dem modifizierten Mechanismus zufriedenstellend berechnet werden. Ebenso wird der Benzolabbau bei brennstoffreichen Mischungen $\phi_{Benzol} = 1,3$ und sehr brennstoffarmen Mischungen $\phi_{Benzol} = 0,5$ gut simuliert. Bei den extrem sauerstoffreichen Bedingungen $\phi_{Benzol} = 0,1$ kann der Benzolmechanismus den Benzolabbau nicht mehr innerhalb der Fehlergrenzen vorhersagen. In dem untersuchten Temperaturfenster ($853\text{ K} < T < 960\text{ K}$) gewinnen mit zunehmendem Sauerstoffgehalt Reaktionen mit Aldehyden und Peroxi-Radikalen an Einfluss. Es müssten weitere Abbaureaktionen des Benzols unter Einschluss von Peroxi-Radikalen, Aldehyden und isomeren Kohlenwasserstoffen in den Mechanismus aufgenommen werden, um auch deren Einfluss auf die Benzoloxidation und das entstehende Produktspektrum zu berücksichtigen. Die experimentell bestimmten Teilchenprofile der Aldehyde stellen für eine zukünftige Entwicklung und Verifizierung eines Aldehyd-Submechanismus eine wichtige Grundlage dar.

Der in dieser Arbeit modifizierte Benzolmechanismus stellt ein nützliches Werkzeug dar, mit dessen Hilfe man die von Benzol ausgehende Schadstoffbildung bei nahe stöchiometrischen Bedingungen in technisch relevanten Rauchgasströmungen simulieren kann. In einem zweiten, künftigen Schritt kann eine Erweiterung des Gültigkeitsbereiches bis zu sehr mageren Stöchiometrien vorgesehen werden, um auch die extrem sauerstoffreichen Bedingungen in der Ausbrandzone von Müllverbrennungsanlagen simulieren zu können.

In Hinblick auf die technische Anwendung ist interessant, dass bei hohen Sauerstoffkonzentrationen und kalten Strömungsbereichen ($T < 960\text{ K}$) neben Phenol und Acetylen hohe Konzentrationen an anoxidierten Kohlenwasserstoffen wie Aldehyde und Carbonsäuren als Oxidationsprodukte des Benzols gefunden werden. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass in gesetzlichen Emissionsverordnungen noch keine expliziten Grenzwerte für die gesundheitsschädlichen, anoxidierten Kohlenwasserstoffe festgelegt sind. Polyaromatische Kohlenwasserstoffe spielen bei diesen niedrigen Temperaturen keine bedeutende Rolle. Die Studie über die Einflussparameter Temperatur, Sauerstoffgehalt und Verweilzeit zeigt, dass kein vollständiger Abbau des Benzols bei einer Verweilzeit von $\tau = 2\text{ s}$ unterhalb Temperaturen von $T < 960\text{ K}$ erreicht wird. Hohe Sauerstoffkonzentrationen führen zu einer Hemmung des Benzolabbaus. Es gibt nur ein schmales, optimales Sauerstofffenster für die Benzoloxidation. Die Temperaturen in der Ausbrandzone dürfen nicht unterhalb von $T = 1000\text{ K}$ (730 °C) sinken, wenn man hohe Emissionen von anoxidierten Kohlenwasserstoffen vermeiden will.

Anhang A

Symbole

Lateinisch

A	Molekül A
A	Fläche
a_i	JANAF-Koeffizienten $i = 1 \dots 7$
A	präexponentieller Vorfaktor
B	Molekül B
C	Molekül C
C	Gladstone-Dale-Konstante
C_S	Stefan-Boltzmann-Strahlungskonstante
c	Konzentration
c	Geschwindigkeit
c_0	Achsgeschwindigkeit
c_δ	Geschwindigkeit in der Grenzschicht
c_m	volumetrisch gemittelte Geschwindigkeit
c_{max}	maximale Geschwindigkeit
C_P	spezifische Wärmekapazität
D	Molekül D
D	Durchmesser
D	Diffusionskoeffizient
E	Energie
E_a	Aktivierungsenergie
$\Delta G_{r,T}^0$	freie Standard-Reaktionsenthalpie
G	Geometriefaktor
ΔH_r	Reaktionsenthalpie
j	Fluss
k_b	Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion
k_f	Geschwindigkeitskoeffizient der Hinreaktion
K_c	chemische Gleichgewichtskonstante
K_p	Gleichgewichtskonstante bei $p = \text{const.}$

l_D	charakteristisches Längenmaß der Diffusion
l	Einlaufänge einer laminaren Strömung
NTK_x	Reaktionsbezeichnung für Niedertemperaturkinetik
M	Stoßpartner
M	Molmasse
n	Brechungsindex
n	molare Stoffmenge
p	Druck
\dot{Q}	Wärmestrom
R_{xyz}	Reaktionsbezeichnung für Hochtemperaturkinetik
R	ideale Gaskonstante
R	Radius des Reaktionsrohres
r	radiale Koordiante
r	Produktionsterm
ΔS_r	Reaktionsentropie
$S_{N,max}$	normierter, maximaler Sensitivitätskoeffizient
T	Temperatur
T^b	Interpolationsfaktor
t	Zeit
U	Umsatz
v	Geschwindigkeit
\dot{V}	Volumenstrom
V	Volumen
w	Massenanteil
X	Molenbruch
y	Ortskoordinate
z	axiale Koordinate
\dot{V}	Volumenstrom

Griechisch

α	Wärmeübergangskoeffizient
δ	Grenzschichtdicke
ϵ	Strahlungskoeffizient
ϕ	Brennstoffzahl
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
ν	kinematische Zähigkeit
ν	stöchiometrischer Vorfaktor
ρ	Dichte
τ	Verweilzeit ab $z = 0 \text{ mm}$
τ_D	Zeitmaß der Diffusion
τ_K	Zeitmaß der Kinetik
τ_S	Verweilzeit ab $z = 140 \text{ mm}$, Plug-Flow-Bereich

Indizes

A	Molekül A
a	Anfang, Ausgangsstoff
B	Molekül B
C	Molekül C
D	Molekül D
d	Durchmesser
e	Ende
i	Spezies i
k	Spezies k
N	Normbedingungen
p	Produkt
r	Reaktion
Th	Thermoelement
W	Wand
0	Standardbedingungen
*	aktivierter Zustand

Dimensionslose Kenngrößen

Da	Damköhler-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Nu	Nusselt-Zahl

Anhang B

Grundlagen der Verbrennung

Die Verbrennung ist ein komplexer Vorgang, bei dem der Brennstoff unter Freisetzung von Wärme oxidiert wird. Wärme- und Stofftransportprozesse sind ebenso wie chemische Reaktionen am Verbrennungsablauf beteiligt. Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen läuft nach dem Prinzip eines Radikalkettenmechanismus ab. An einer Gesamtreaktion sind mehrere hundert Elementarreaktionen beteiligt, die in einem sogenannten Reaktionsmechanismus zusammengefasst werden. Die Reaktionsmechanismen der Kohlenwasserstoffe besitzen eine hierarchische Struktur. Der Oxidationsmechanismus eines höheren Kohlenwasserstoffes schließt den Mechanismus des niederen Kohlenwasserstoffes mit ein. Die Basis aller Kohlenwasserstoff-Mechanismen ist der Mechanismus der Wasserstoffoxidation. Der Mechanismus der Methanoxidation enthält z.B. den *CO*-Mechanismus, der wiederum bereits den Wasserstoffmechanismus enthält. Das Schema setzt sich bis zu den langkettigen Kohlenwasserstoffen fort.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst allgemeine Grundlagen der chemischen Reaktionskinetik und das Prinzip des Radikalkettenmechanismus bei der Verbrennung erläutert.

B.1 Chemische Reaktionskinetik

Die chemische Reaktionskinetik liefert eine Aussage über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Die Geschwindigkeit ist u.a. abhängig von der Konzentration der Reaktanden, der Temperatur und dem Druck.

Beschreibung von Reaktionen

Eine Elementarreaktion beschreibt exakt die Vorgänge, die auf molekularer Ebene vorgehen. Die Reaktionsordnung einer Elementarreaktion kann einfach bestimmt werden. Sie entspricht der Molekularität einer Reaktion.

Die Molekularität beschreibt die Zahl der zum Reaktionskomplex führenden Teilchen. Es kommen drei Typen von Reaktionen vor: unimolekulare, bimolekulare und trimolekulare Reaktionen. Unimolekulare Reaktionen (siehe Gl. B.1) beschreiben den Zerfall oder die Isomerisierung eines Moleküls (A) durch Zusammenstöße mit einem chemisch inerten Molekül (M). Diese Reaktion besitzt ein Zeitgesetz erster Ordnung.



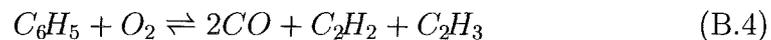
Eine bimolekulare Reaktion (Gl. B.2) ist gekennzeichnet durch eine Kollision zweier miteinander reagierender Moleküle (A, B). Sie folgt einem Zeitgesetz zweiter Ordnung. Bimolekulare Reaktionen kommen am häufigsten vor.



Die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der das Molekül A in der Reaktion Gl. B.2 verbraucht wird, lässt sich mit folgendem Zeitgesetz Gl. B.3 darstellen. Dabei sind c_A , c_B die Konzentrationen der Moleküle A, B und k_r ist der Geschwindigkeitskoeffizient für die Reaktion. Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit einer Elementarreaktion muss der Geschwindigkeitskoeffizient k_r (vgl. Gl. B.3) experimentell ermittelt werden.

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_r c_A c_B \quad (\text{B.3})$$

Dreierstöße werden als trimolekulare Reaktionen bezeichnet, deren Zeitgesetz 3. Ordnung ist. In der Verbrennung sind die Rekombinationsreaktionen von Radikalen wichtige trimolekulare Reaktionen. Die bei dieser Rekombination frei werdende Energie muss entweder von einem Stoßpartner oder von einer festen Oberfläche aufgenommen werden, damit der sofortige Wiederzerfall des entstandenen Moleküls verhindert wird. Es kommt zum Kettenabbruch an aktiven Oberflächen. Eine Radikalsenke in Wandnähe ist die Folge.



Eine Globalreaktion wie z.B. die Oxidation des Phenyl-Radikals zu Acetylen und CO (siehe Gl.B.4) besteht aus mehreren zusammengesetzten elementaren Reaktionen. Ihre Reaktionsordnung kann im Gegensatz zu den Elementarreaktionen nur experimentell bestimmt werden. Die Zeitgesetze dieser komplexen Reaktionen lassen meist keine Extrapolation außerhalb der Versuchsbedingungen zu. Allerdings kann eine Globalreaktion durch einen Reaktionsmechanismus von Elementarreaktionen beschrieben werden. Die einzelnen Zeitgesetze können entsprechend ihrer Molekularität bestimmt werden. Die Gesamtbildungsgeschwindigkeit eines Moleküls ergibt sich aus der Summation über die Zeitgesetze der einzelnen Elementarreaktionen. Reaktionsmechanismen ermöglichen beispielsweise Aussagen über die Schadstoffbildung in noch nicht gemessenen Parameterbereichen.

Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten

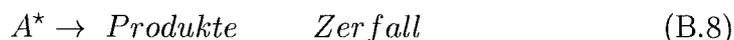
Der Geschwindigkeitskoeffizient $k(T)$ ist meist nicht linear von der Temperatur T abhängig. Bei gegebenen Druck p lässt sich der Geschwindigkeitskoeffizient semiempirisch in einer modifizierten Arrhenius-Form angeben:

$$k = AT^b \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{B.5})$$

Dabei ist A der präexponentielle Faktor. Im Exponent der e-Funktion steht E_a für die scheinbare Aktivierungsenergie und R für die ideale Gaskonstante. T^b ist ein Glied, das für große Temperaturbereiche eine ausreichend genaue Interpolation zulässt. Bei unimolekularen Reaktionen ist die Einheit für $k(T)$ [s^{-1}]; bei bimolekularen Reaktionen ist die Einheit für $k(T, p)$ [$cm^3 mol^{-1} s^{-1}$].

Druckabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten

Unimolekulare Reaktionen Für Dissoziations- oder Isomerisierungsreaktionen ist eine Änderung des Zeitgesetzes mit dem Druck, bzw. mit der Konzentration des Inertgases M (Stoßpartner) zu beobachten (eine neuere Zusammenfassung bietet Troe (1974), Troe (1983)). Beim unimolekularen Zerfall muss das Molekül A erst durch einen Stoßpartner M Energie aufnehmen. Es entsteht das aktivierte Molekül A^* , das genügend Energie in den Schwingungsfreiheitsgraden besitzt, um z.B. ohne weiteren Stoß zerfallen zu können.

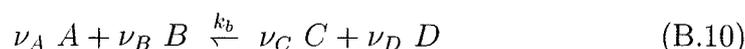
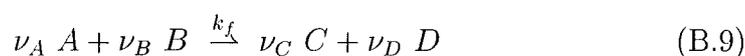


Für unimolekulare Reaktionen unterscheidet man zwei Extremfälle. Bei hoher Konzentration des Stoßpartners M verläuft die Reaktion nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, da der Zerfall des aktivierten Moleküls A^* der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Bei sehr niedrigem Druck ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu der Konzentration des Stoßpartners. Die Aktivierung des Komplexes wird der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Reaktion kann mit einem Gesetz 2. Ordnung beschrieben werden. Im Hochdruckbereich ist der Geschwindigkeitskoeffizient druckunabhängig, während er im Niederdruckbereich druckproportional verläuft. Der Bereich zwischen den beiden Fällen wird Fall-off-Bereich genannt. Er stellt die kontinuierliche Änderung zwischen den Reaktionsordnungen dar. Der Fall-off-Bereich ist abhängig von der Molekülgröße. Mit sinkender Molekülgröße verschiebt sich der Fall-off-Bereich zu höheren Drücken.

Bimolekulare Reaktionen Die in dieser Arbeit untersuchten bimolekularen Reaktionen werden als vom Druck unabhängig angenommen. Die Druckabhängigkeit bimolekularer Reaktionen muss nur dann beachtet werden, wenn die Reaktion über einen aktivierten Zwischenkomplex verläuft, der dann durch unimolekularen Zerfall weiterreagiert. Für den Zerfall müssen die gleichen Überlegungen wie für unimolekulare Reaktionen angewandt werden. Diese Fälle sollen aber hier nicht weiter vertieft werden.

Gleichgewichtskonstante

Im chemischen Gleichgewicht laufen Hin- und Rückreaktionen gleich schnell ab, so dass makroskopisch kein Umsatz mehr zu beobachten ist.



Die Koeffizienten der Hinreaktion k_f und der Rückreaktion k_b (Gleichung B.9, B.10) sind über die Gleichgewichtskonstante K_C wie folgt miteinander verknüpft.

$$K_C = \frac{k_f}{k_b} \quad (\text{B.11})$$

Die chemische Gleichgewichtskonstante K_C lässt sich mit Hilfe der thermodynamischen Daten der Reaktionspartner rechnerisch ermitteln. Der Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion k_b errechnet sich bei bekanntem Koeffizienten der Hinreaktion k_f über die obige Beziehung. In Reaktionsmechanismen werden meist nur die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktionen und die thermodynamischen Größen angegeben, der fehlende Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion wird dann aus der Beziehung B.11 ermittelt.

Zwischen $K_C(T)$ und der Gleichgewichtskonstante $K_p(T)$, die aus den Partialdrücken der Spezies berechnet wird, herrscht folgender Zusammenhang (Gl. B.12). Hierbei steht $\Delta\nu$ für die Differenz der stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte und Edukte.

$$K_C(T) = \frac{K_p(T)}{RT^{\Delta\nu}} \quad (\text{B.12})$$

Nach den Gesetzen der Thermodynamik steht ein System im Gleichgewicht, wenn die freie Reaktionsenthalpie oder Gibb'sche Enthalpie einer Reaktion einen minimalen Wert aufweist, bzw. wenn $\Delta G_r = 0$ ist. In diesem Fall lässt sich die Gleichgewichtskonstante $K_p(T)$ aus der freien Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta G_{r,T}^0$ der Reaktanden berechnen,

$$\Delta G_{r,T}^0 = -RT \ln(K_p) \quad (\text{B.13})$$

wobei die freie Reaktionsenthalpie über die Reaktionsenthalpie ΔH_r und Reaktionsentropie ΔS_r definiert ist (GL. B.14).

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r \quad (\text{B.14})$$

Die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen: spezifische Wärmekapazität, Enthalpie und Entropie, die zur Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstante benötigt werden, lassen sich über Polynomausdrücke in der folgenden Form gut beschreiben:

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{H}{RT} = a_1 + \frac{a_2 T}{2} + \frac{a_3 T^2}{3} + \frac{a_4 T^3}{4} + \frac{a_5 T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \quad (\text{B.16})$$

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3 T^2}{2} + \frac{a_4 T^3}{3} + \frac{a_5 T^4}{4} + a_7 \quad (\text{B.17})$$

Die Polynomkoeffizienten werden für zwei Temperaturbereiche mit der Schnitttemperatur i.a. 1000 K und für den Standarddruck 0,1 MPa bestimmt. Es ergeben sich 14 Koeffizienten, die in einem vereinbarten Datenformat (NASA-Format) gespeichert sind (siehe z.B. Burcat und McBride (2000)).

B.2 Radikalmechanismus der Verbrennung

Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen basiert auf einem Radikalkettenmechanismus. Reaktive Teilchen sind die Kettenträger des Mechanismus. In Abhängigkeit von der Temperatur werden Unterschiede in den Radikalmechanismen beobachtet, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

Im Allgemeinen werden technische Feuerungen mit Hilfe der Hochtemperaturkinetik beschrieben. Die Endtemperaturen der Verbrennungsprozesse liegen weit oberhalb von $T = 1100 \text{ K}$. Sinken die maximalen Temperaturen deutlich unterhalb von $T = 1100 \text{ K}$ werden zusätzliche Reaktionen mit isomeren Kohlenwasserstoffen, Bildung von Aldehyden, Carbonsäuren und Peroxi-Radikalreaktionen bedeutungsvoll. Solche tiefen Temperaturen können in kalten Strahlen der Rauchgasströmung in der Ausbrandzone von Müllverbrennungsanlagen auftreten. Ein weiteres typisches Beispiel für solche Verbrennungphänomene bei niederen Temperaturen stellt das Motorklopfen dar. Wird das Frischgas vom Kolben und von der sich ausbreitenden regulären Flammenfront komprimiert und dadurch erhitzt, tritt spontane

Selbstzündung ein. Die entstehenden Druckspitzen rufen das klingelnden Geräusch hervor. Das Klopfen tritt in Serienmotoren bei $T = 800\text{ K} - 900\text{ K}$ auf (siehe Zusammenfassung der Forschungsergebnisse von Warnatz et al. (1997)). Die Selbstzündung lässt sich mit dem Mechanismus der Niedertemperaturoxidation erklären, wobei Peroxi-Radikale und Aldehyde eine dominante Rolle spielen.

Die Definition der diskutierten Temperaturbereiche für $p = 0,1\text{ MPa}$ wird aus (Chevalier et al. (1990)) entnommen. Die Reaktionsnummern der diskutierten Reaktionen beziehen sich auf den in dieser Arbeit modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995). Der Reaktionsmechanismus ist im Anhang Kapitel E.3 aufgeführt.

Radikalmechanismus bei hohen Temperaturen

Der Radikalkettenmechanismus der Verbrennung kann in 4 Reaktionsschritte eingeteilt werden. Exemplarisch werden die Start-, Ketten-, Verzweigungs- und Abbruchreaktionen für den Hochtemperaturbereich ($T > 1100\text{ K}$) erläutert.

Zum Starten des Radikalmechanismus müssen zunächst reaktive Teilchen aus stabilen Teilchen gebildet werden. Bei der Startreaktion R_{527} entstehen zwei OH -Radikale aus den stabilen Molekülen Wasserstoff und Sauerstoff.



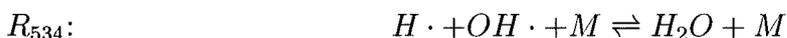
Wenn die Summe der Radikale konstant bleibt, spricht man von einer Kettenreaktion. In Reaktion R_{526} entsteht aus einem OH -Radikal und molekularem Wasserstoff ein H -Atom und Wasser.



Nimmt die Anzahl der Radikale durch eine Reaktion zu, so handelt es sich um eine Verzweigungsreaktion. Die sensitivste Verzweigungsreaktion bei hohen Temperaturen ist die Reaktion R_{528} . Aus einem aktiven Teilchen (H -Atom) entstehen durch Reaktion mit Sauerstoff zwei Radikale: O -Atom und OH -Radikal.



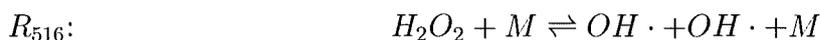
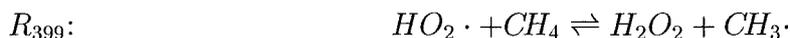
Zum Abbruch des Kettenmechanismus kommt es, wenn die Anzahl der aktiven Teilchen abnimmt. Bei der Rekombinationsreaktion R_{534} von H -Atomen und OH -Radikalen muss ein Stoßpartner M die bei dem Stoß freiwerdende Energie aufnehmen, damit das Wassermolekül nicht sofort wieder zerfällt.



Bei hohen Temperaturen sind die Kettenträger der Verbrennung die $H\cdot$, $OH\cdot$ und $O\cdot$ -Radikale. Der Verzweigungsmechanismus ist unabhängig von dem Brennstoff.

Radikalmechanismus bei mittleren Temperaturen

Im mittleren Temperaturbereich ($900\text{ K} < T < 1100\text{ K}$) und bei Atmosphärendruck verliert die Reaktion R_{528} ihre führende Rolle bei der Kettenverzweigung. Die Bildung des $HO_2\cdot$ -Radikals (R_{529}) aus Wasserstoffatom und molekularem Sauerstoff steht nun in Konkurrenz zur Bildung von $OH\cdot$ - und $O\cdot$ -Radikalen in der verzweigenden Reaktion R_{528} . Der Kettenmechanismus wird bei den mittleren Temperaturen zusätzlich durch das $HO_2\cdot$ -Radikal getragen. Der einleitende Schritt ist am Beispiel von Methan dargestellt. In Reaktion R_{399} wird dem Methan durch das $HO_2\cdot$ -Radikal ein H -Atom abstrahiert und es bildet sich Wasserstoffperoxid (H_2O_2). Das Wasserstoffperoxid zerfällt in der Verzweigungsreaktion R_{516} zu zwei $OH\cdot$ -Radikalen, die den Kettenmechanismus aufrecht erhalten. Diese wichtige kettenverzweigende Reaktion ist druckabhängig, da sie von der Konzentration des Stoßpartners M abhängt. In einer Kettenreaktion R_{526} reagiert das $OH\cdot$ -Radikal mit molekularem Wasserstoff zu Wasser und H -Atom. Das H -Atom kann wiederum das ursprünglich eingesetzte $HO_2\cdot$ -Radikal (siehe Reaktion R_{529}) zurückbilden. Insgesamt gilt, dass $OH\cdot$ - und $HO_2\cdot$ -Radikale die führenden Kettenträger bei den mittleren Temperaturen sind und dass der Einfluss des Druckes beachtet werden muss.



Radikalmechanismus bei niederen Temperaturen

Der Niedertemperaturbereich beginnt für Temperaturen unterhalb von $T < 900\text{ K}$. Die oben vorgestellten Verzweigungsreaktionen verlieren mit abnehmender Temperatur an Bedeutung und komplexe Reaktionsmechanismen der Peroxi-Radikale halten den Kettenmechanismus aufrecht. Die Peroxi-Radikale von aliphatischen Kohlenwasserstoffen (= Alkoxi-Radikale $ROO\cdot$) z.B. $CH_3OO\cdot$ sind die Vorläufer der verzweigenden Reaktionen. Mit zunehmender Temperatur ($800\text{ K} < T < 900\text{ K}$) zerfallen die thermisch instabilen Peroxi-Verbindungen wieder in ihre Ausgangsstoffe z.B. $CH_3\cdot$ und

O_2 . Man spricht von degenerierender Kettenverzweigung, da mit zunehmender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer wird. Zur besseren Kennzeichnung sind die anschließend diskutierten Reaktionen mit den Reaktionsnummern $NTK_1 \dots NTK_5$ (Nieder-Temperatur-Kinetik) versehen.

Der Kettenmechanismus wird durch die erste O_2 -Addition (NTK_1) an ein Kohlenwasserstoffradikal eingeleitet. Das gebildete Peroxi-Radikal $ROO\cdot$ isomerisiert durch interne H -Abstraktion (NTK_2). Es bildet sich eine Doppelbindung und die Radikalposition wechselt von dem O -Atom zu einem C -Atom. Auf diese Weise entsteht eine Vielzahl isomerer Kohlenwasserstoffe. Die gebildete Doppelbindung bzw. der isomere Kohlenwasserstoff wird durch ein Hochkomma $\cdot R'OOH$ gekennzeichnet. Die interne H -Abstraktion führt zu einer Kettenreaktion NTK_3 . Als stabile Produkte entstehen gesättigte Aldehyde und Ketone. Das Peroxi-Radikal $R_1OO\cdot$ (Indizierung wird zur Unterscheidung der reagierenden Kohlenwasserstoffe R_1 und R_2 eingeführt) kann eine externe H -Abstraktion (NTK_4) an einem zweiten Kohlenwasserstoff R_2H herbeiführen. Diese externe H -Abstraktion leitet den verzweigenden Schritt NTK_5 ein.



Da die externe H -Abstraktion jedoch sehr viel langsamer als die interne ist, kann das obige Reaktionsschema die Kettenreaktion alleine nicht vollständig erklären. Es wird zusätzlich ein zweiter Peroxi-Mechanismus eingeführt, der mit einer O_2 -Addition an das $\cdot R'OOH$ eingeleitet wird. Die Teilreaktionen laufen entsprechend nach dem oben beschriebenen Prinzip ab. Der Radikalmechanismus bei niederen Temperaturen basiert auf einem komplexen, brennstoffspezifischen Reaktionsschema, das von anoxidierten, isomeren Kohlenwasserstoffen getragen wird.

Bei der Niedertemperaturoxidation von Heptan werden vor allem Aldehyde und cyclische Ether als Produkte beobachtet (siehe Oxidation von n-Heptan von: Ciajolo und D'Anna (1998), Dagaut, Reuillon und Cathonnet (1995)). Formaldehyd und Acetaldehyd nehmen den größten Anteil der Carbonylverbindungen im Abgas eines Dieselmotors ein. Sie entstehen, wenn die Niedertemperaturoxidation vorzeitig abgebrochen wird (vgl. Merker und Stiesch (1999)).

Anhang C

Messtechnik

C.1 Schlierenoptik

Mit dieser Methode können die Strahlen eines eingedüsten Gases aufgrund von Dichteunterschieden sichtbar gemacht werden. Paralleles monochromatisches Licht wird an dem Strahl, der eine höhere Dichte als die Umgebung hat, gebrochen. Beim Ausblenden eines Teilstrahls des gebrochenen Lichtes wird die Kontur des Strahles sichtbar, in dem die eine Hälfte verdunkelt und die andere Hälfte aufgehellt wird.

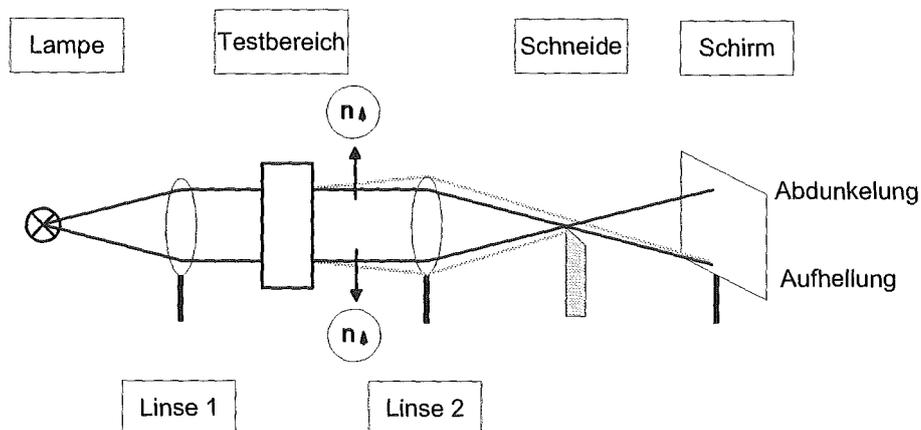


Abbildung C.1: Versuchsaufbau der Schlierenoptik

In Abbildung C.1 wird der Versuchsaufbau gezeigt. Als Lichtquelle wird eine Hg-Lampe verwendet. Die Linsen haben die gleiche Brennweite von 500 *mm*. Propan wird wegen seiner höheren Dichte als Luft als einzumischendes Gas eingesetzt. Die Schlierenbilder sind mit einer Spiegelreflexkamera aufgenommen.

C.2 Thermoelement-Sonde

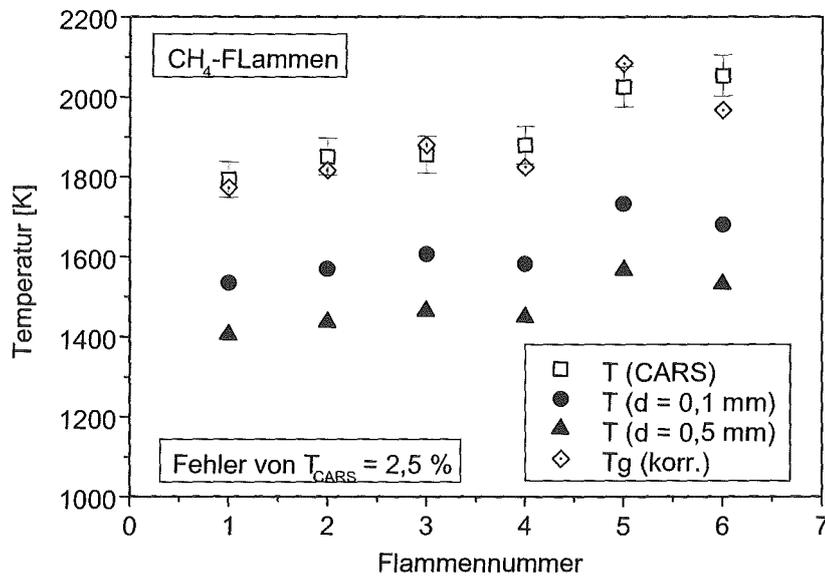


Abbildung C.2: Kalibrierung der Thermoelement-Sonde für verschiedene Stöchiometrien einer Methanflamme

Nummer	ϕ_{Methan}	V_{CH_4+Luft} (l_N/min)	T_{CARS} K	G-Faktor
1	0,8	16,91	1793	0,469
2	1	13,71	1850	0,448
3	0,8	22,36	1855	0,442
4	1,1	16,7	1879	0,49
5	0,9	29,5	2025	0,42
6	1	26,7	2053	0,418

Tabelle C.1: Zur Kalibrierung eingesetzte Methanflammen, mit CARS gemessene Temperaturen und der jeweils bestimmte Geometriefaktor G

Die Kalibrierung der Thermoelement-Sonde wird an einer Methanflamme eines McKenna-Brenners durchgeführt. Es werden magere bis fette Methanflammen unter Variation des Frischgasvolumenstromes zur Kalibrierung eingesetzt (siehe Tabelle C.1). Die Temperaturen werden in der Mitte der Flamme 15 mm oberhalb der Sinterplatte gemessen. CARS-Temperaturmessungen wurden von der Laserdiagnostikgruppe Stricker, DLR Stuttgart durchgeführt und werden zur Kalibrierung zur Verfügung gestellt. In Abbildung C.2 sind die gemessenen Temperaturen der zwei Thermoelemente und die Temperaturen der CARS-Messung für verschiedene Methanflammen eingetragen. Der Geometriefaktor G wird anhand der vier experimentell

bestimmten Temperaturen der Thermolemente $T_{TH,D}$, $T_{TH,d}$, der Umgebung (T_W) und des Rauchgases $T_{Gas} = T_{CARS}$ bestimmt. Die im Kapitel 4.1 nach Gleichung 4.4 bestimmte Gastemperatur $T_g(korr)$ ist ebenfalls in Abbildung C.2 eingetragen. Für alle untersuchten Methanflammen liegt die durch die Zwei-Perlen-Methode bestimmte Gastemperatur $T_g(korr)$ innerhalb der Messgenauigkeit der CARS-Messung von 2,5 %.

C.3 Quantitative Analytik

Online-Gasanalytoren

Messkomponente	Messgerät	Messprinzip	Messbereich	Fehler
Sauerstoff O_2	Oxynos 100	Paramagnetisch	0 - 25 %	1 %
Kohlenstoffmonoxid CO	Binos 100	Nichtdispersive IR-Absorption	0 - 1000 ppm	1 %
Kohlenstoffdioxid CO_2	Binos 100	Nichtdispersive IR-Absorption	0 - 20 %	1 %

Tabelle C.2: Messbereich und Messprinzipien der Online-Gasanalytoren

Gaschromatograph

Analyseparameter	GC-FID
Injektortemperatur	200 °C
Detektortemperatur	200 °C
Temperaturprogramm	19 °C - 2,6 min - 15 °C/min - 180 °C - 6 min - 15 °C/min - 230 °C - 10 min
Säule	Poraplot-Q 15 m, $d_i = 0,32$ mm
Innerer Standard	n-Butan
Trägergas	Helium 5.0
Detektorgase	Wasserstoff, synth. KW-freie Luft

Tabelle C.3: Analyseparameter des Gaschromatographs mit einem Flammenionisationsdetektor, GC-FID

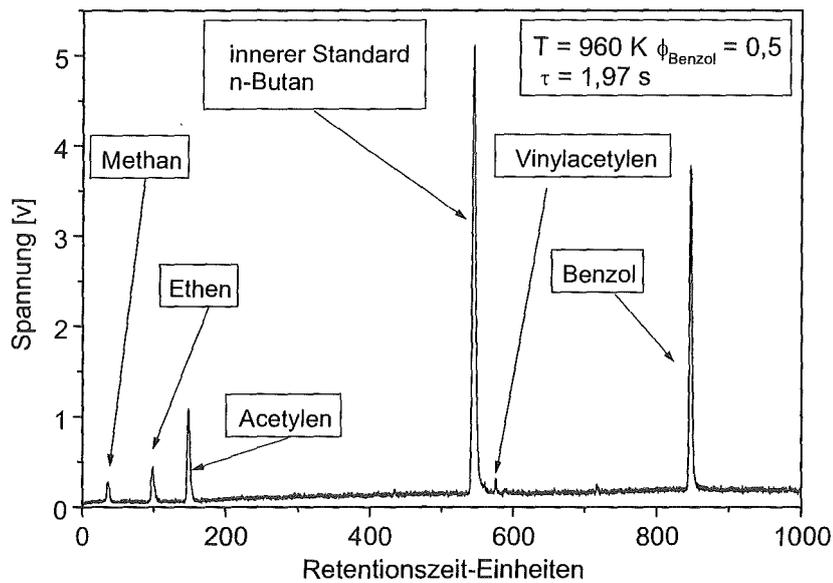


Abbildung C.3: Chromatogramm des GC-FID bei $T = 960 \text{ K}$, $\phi_{\text{Benzol}} = 0,5$ und $\tau = 1,97 \text{ s}$

Analyseparameter	GC-WLD
Injektortemperatur	200 °C
Detektortemperatur	200 °C
Temperaturprogramm	25 °C - 5 min - 15 °C/min - 200 °C -30 °C/min - 50 °C - 18 min
Säulenschaltung	Hayesep-Q+Molsieb : 4 min - Hayesep-Q : 18 min Hayesep-Q+Molsieb: 10 min
Säule 1	Molsieb-Säule, 6 Ft
Säule 2	Hayesep-Q-Säule, 10 Ft
Innerer Standard	Stickstoff
Trägergas	Argon 5.0

Tabelle C.4: Analyseparameter des Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor, GC-WLD

Ausgangsstoff	Reinheit (Vol%)	Hersteller
SCOTTY 100 ppm: Alkane C_1-C_6 in He	$\pm 5 \text{ ppm}$	SUPELCO
SCOTTY 100 ppm: Alkene C_2-C_6 in He	$\pm 5 \text{ ppm}$	SUPELCO
SCOTTY 0,5 %: O_2, CO, CO_2, H_2 in N_2	$\pm 0,01 \%$	SUPELCO
100 ppm n-Butan in N_2	$\pm 1 \text{ ppm}$	AGA
1000 ppm CO , 15 % CO_2 in N_2	$\pm 10 \text{ ppm}, 0,15 \%$	AGA

Tabelle C.5: Reinheit und Hersteller der eingesetzten Kalibriergase

HPLC-Analytik

Technische Daten	
Ofentemperatur	25 °C
Lösungsmittel 1	destilliertes Wasser
Lösungsmittel 2	Acetonitril
Säule	Nucleosil 5 C18AB , Machery-Nagel
Probenschleife	20 µl
Absorptionspektrum	200 nm < λ < 600 nm
Trärgas	Argon 5.0

Tabelle C.6: Technische Daten des Hoch-Druck-Flüssigkeits-Chromatograph, HPLC

Analyseparameter	PAH-Methode
Lösungsmittelfluss	1,0 ml/min
Lösungsmittel	destilliertes Wasser, Acetonitril
Lösungsmittelgradient	55 % ACN - 0,01 min; 80 % ACN - 6 min 100 % ACN - 15 min; 100 % ACN - 28 min
Ofentemperatur	22 °C
Wellenlänge	254 nm
innerer Standard	Dinitrophenol

Tabelle C.7: Analyseparameter der PAH-Methode

Analyseparameter	DNPH-Methode
Säule	ET 250/8/4 Nucleosil 5 C18-AB Säule
Lösungsmittelfluss	1,0 ml/min
Lösungsmittel	destilliertes Wasser, Acetonitril
Lösungsmittelgradient	30 % ACN - 0,01 min; 30 % ACN - 15 min; 60 % ACN - 35 min; 60 % ACN - 45 min 80 % ACN - 60 min; 100 % ACN - 61 min; 80 min STOP
Ofentemperatur	25 °C
Wellenlänge	360 nm
innerer Standard	Anthracenaldehyd

Tabelle C.8: Analyseparameter der DNPH-Methode zur Analyse von Carbonylverbindungen

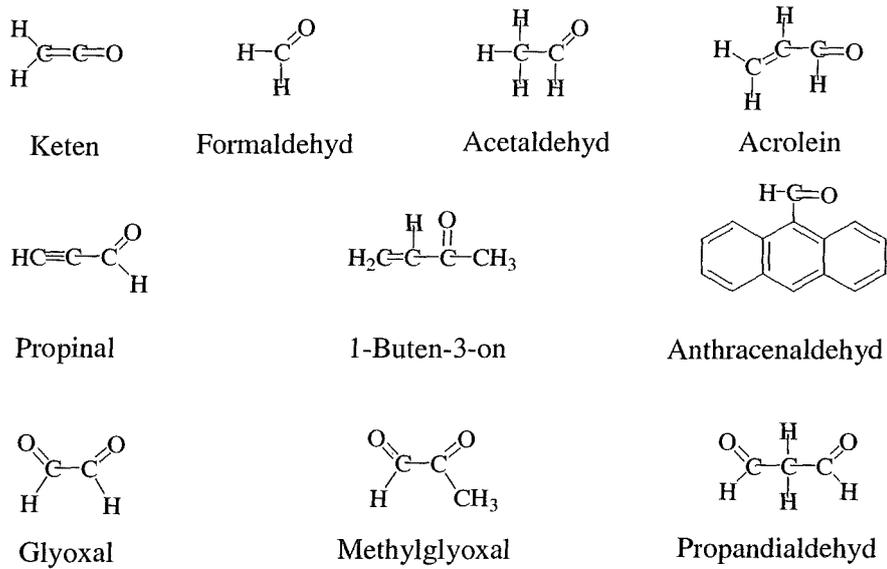


Abbildung C.4: Strukturformeln der analysierten Carbonylverbindungen

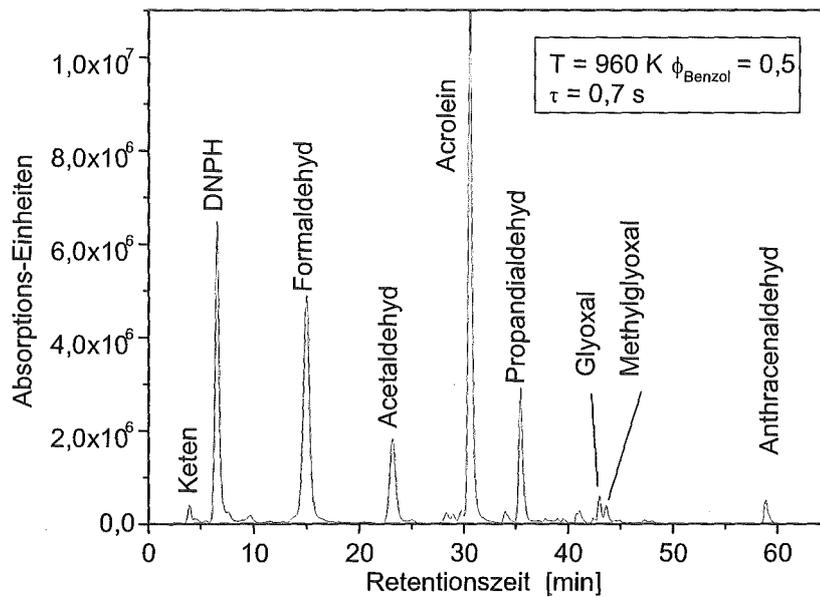


Abbildung C.5: Chromatogramm der Carbonylverbindungen für $T = 960$ K, $\tau = 0,7$ s und $\phi_{Benzol} = 0,5$

Anhang D

CHEMKIN

D.1 Modellierung mit CHEMKIN

Die Strömung, die chemische Reaktion und der molekulare Transport müssen bei der Beschreibung von Verbrennungsprozessen berücksichtigt werden. Zur Simulation von Verbrennungsprozessen müssen deshalb die Erhaltungsgleichungen der Masse, der Enthalpie und die allgemeine Kontinuität gelöst werden. Die chemische Produktionsgeschwindigkeit einer Spezies resultiert aus der Konkurrenz aller Reaktionen, innerhalb derer die Spezies gebildet oder verbraucht wird. Die chemische Produktionsgeschwindigkeit fließt als Quellterm in die Massenbilanz einer Spezies ein. Es entsteht ein Differentialgleichungssystem, das numerisch gelöst werden muss.

CHEMKIN-II (Rupley und Miller (1991)) setzt sich zusammen aus einem chemischen Interpreter, der die Reaktionsmechanismen und zugehörigen thermodynamischen Daten einliest und bearbeitet, einer Transportdatenbank, die die Daten für den molekularen Transport aufbereitet und aus Anwendungsprogrammen für spezielle Aufgabenstellungen. Zur Berechnung stationärer, isobarer quasiaindimensionaler Flammen steht das Anwendungsprogramm PREMIX zur Verfügung. Mit Hilfe des Anwendungsprogrammes SENKIN werden homogene Gasmischungen in geschlossenen Systemen berechnet.

D.1.1 Erhaltungsgleichungen für laminare eindimensionale Vormischflammen

Zur Berechnung einer laminaren, eindimensionalen, stationären Flamme werden folgende Vereinfachungen und Annahmen gemäß Warnatz et al. (1997) getroffen:

- Es gilt das ideale Gasgesetz
- Das System ist kontinuierlich, d.h. die mittlere freie Weglänge der Moleküle ist klein gegenüber der Flammendicke

- Es herrscht konstanter Druck (Vernachlässigung von Viskositätseffekten ist erlaubt)
- Die kinetische Energie der Gasmoleküle ist vernachlässigbar
- Der Einfluss der Wärmestrahlung soll nicht betrachtet werden
- Es herrscht lokales thermisches Gleichgewicht
- Die Flamme brennt stationär

Der zu lösende Gleichungssatz für eindimensionale Strömungen setzt sich aus Kontinuität, den Erhaltungsgleichungen der Spezies i und der Erhaltungsgleichung der Enthalpie des Gemisches zusammen.

Kontinuität

Die Erhaltungsgleichung der Gesamtmasse (allgemeine Kontinuität) lautet mit der Dichte ρ , der Geschwindigkeit v , der Zeit t und der Ortskoordinate z :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial z} = 0 \quad (\text{D.1})$$

Speziesmasseerhaltung

Die Erhaltungsgleichungen der Spezies i werden mit der Molmasse M_i , dem Produktionsterm r_i und mit dem Massenanteil w_i der Spezies i mit folgender Gleichung beschrieben:

$$-\frac{\partial j_i}{\partial z} - \rho v \frac{\partial w_i}{\partial z} + M_i r_i = \rho \frac{\partial w_i}{\partial t} \quad (\text{D.2})$$

In der dargestellten Gleichung ist j_i der Speziesdiffusionsfluss, der sich aus der Stoff- und Thermodiffusion zusammensetzt.

$$j_i = -D_i^M \rho \frac{\partial w_i}{\partial z} - \frac{D_i^T}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (\text{D.3})$$

Die Stoffdiffusion erfolgt aufgrund von Konzentrationsgradienten. Hierin steht D_i^M für den Stoffdiffusionskoeffizienten der Spezies i in einer Multi-komponenten-Mischung. Die Berechnung des Stoffdiffusionskoeffizienten der Spezies i in einer Mischung aus I Spezies erfolgt nach einem von Stefan (1874) hergeleiteten vereinfachten empirischen Ansatz aus den binären Diffusionskoeffizienten $D_{i,K}$ für $i \neq k$:

$$D_i^M = \frac{1 - w_i}{\sum \frac{x_k}{D_{i,k}}} \quad (\text{D.4})$$

Die Thermodiffusion (Thermodiffusionskoeffizient D_i^T) beschreibt den Transport kleiner Teilchen in Richtung steigender Temperatur aufgrund von Dichtegradienten. Sie ist nur bei niedrigen Temperaturniveaus und hohen H_2 , H - und He -Konzentrationen von Bedeutung. Sie kann in dem Programm PREMIX berücksichtigt werden. Druckdiffusionsvorgänge sind laut Warnatz et al. (1997) bei Verbrennungsvorgängen meist vernachlässigbar und werden im Programm PREMIX nicht beachtet.

Es besteht folgender Zusammenhang zwischen dem Massenanteil w_i der Spezies i und dem Molenbruch X_i , wobei \bar{M} für die mittlere Molmasse des Gemisches steht:

$$w_i = \frac{X_i M_i}{\bar{M}} \quad (\text{D.5})$$

Energieerhaltung

Die Temperatur lässt sich mit der Bilanzgleichung der Enthalpie errechnen. Für die Enthalpie h des Gemisches ergibt sich bei konstantem Druck folgende Erhaltungsgleichung:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - (\rho v c_p + \sum_i j_i c_{p_i}) \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_i h_i r_i M_i \quad (\text{D.6})$$

In der obigen Gleichung steht c_p für die Wärmekapazität eines Gemisches und c_{p_i} für die Wärmekapazität einer Spezies i , T für die Temperatur und h_i für die massenbezogene spezifische Enthalpie der Komponente i . In der Energieerhaltungsgleichung wird der Wärmefluss nach dem empirischen Gesetz von Fourier beschrieben. Die Wärmeflüsse nach dem Dufour-Effekt können in Verbrennungsprozessen vernachlässigt werden (siehe z.B. Warnatz et al. (1997)). Der Dufour-Effekt beschreibt den Wärmetransport aufgrund von Konzentrationsunterschieden.

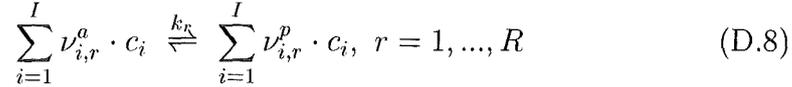
Speziesproduktionsgeschwindigkeit

Die chemischen Produktionsterme r_i treten sowohl in der Spezieserhaltungsgleichung (siehe Gl.D.2) als auch in der Erhaltung der Enthalpie (siehe Gl. D.6) auf. Sie stellen eine Kopplung zwischen den Transportgleichungen und den chemischen Reaktionen her.

Der Produktionsterm der Spezies i ist definiert als die zeitliche Änderung der Konzentration einer Spezies i . Hierin ist die Spezieskonzentration die auf das Volumen V bezogene molare Stoffmenge n_i .

$$r_i = \left[\frac{\partial c_i}{\partial t} \right]_{chem} \text{ und } c_i = \frac{n_i}{V} \quad (\text{D.7})$$

Ein Reaktionsmechanismus stellt ein System aus R Elementarreaktionen und I Spezies dar. Die Elementarreaktionen können in allgemeiner Form durch Gleichung D.8 beschrieben werden. Hierin steht $\nu_{i,r}^a$ bzw. $\nu_{i,r}^p$ für die stöchiometrischen Koeffizienten der Ausgangsstoffe bzw. der Produkte und c_i für die Konzentration der Spezies i in der Elementarreaktion r . Der Geschwindigkeitskoeffizient der Elementarreaktion r wird mit k_r bezeichnet, wobei man noch zwischen Hinreaktion $k_{r,f}$ und Rückreaktion $k_{r,b}$ unterscheiden muss (siehe Kapitel B).



Mit den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktionen lässt sich der gesamte chemische Produktionsterm $\partial c_i / \partial t$ durch Summation der Produktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Elementarreaktionen gemäß Gleichung D.9 bestimmen.

$$\left[\frac{\partial c_i}{\partial t} \right]_{chem} = \sum_{r=1}^R (\nu_{i,r}^p - \nu_{i,r}^a) \{ k_{f,r} \prod_{i=1}^I c_i^{\nu_{i,r}^a} - k_{b,r} \prod_{i=1}^I c_i^{\nu_{i,r}^p} \}, \quad i = 1, \dots, I, \quad r = 1, \dots, R \quad (\text{D.9})$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten wird mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben (siehe im Anhang Abschnitt B Gleichung B.5). Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen k_b werden aus den Geschwindigkeitskoeffizienten k_f der Hinreaktion über die Gleichgewichtskonstante (siehe Gl. B.11) in Abhängigkeit der thermodynamischen Größen errechnet.

D.1.2 Die Unterprogramme PREMIX und SENKIN

PREMIX

Das PREMIX-Programm (Kee, Smooke und Miller (1992)) löst das beschriebene System der Erhaltungsgleichungen für eine stationäre, laminare, eindimensionale, vorgemischte Flamme. PREMIX bietet die Möglichkeit, zwei Fälle von laminaren Flammen zu berechnen. Zum einen können brennerstabilisierte Flachflammen und zum anderen frei brennende Flammen modelliert werden. Das Temperaturprofil wird über die Lösung der Energieerhaltungsgleichung berechnet. Bei Vorgabe eines gemessenen Temperaturprofils muss die Energiegleichung nicht berücksichtigt werden und die Rechnung iteriert schneller und sicherer.

Für eine brennerstabilisierte Flamme gilt, dass der Massenstrom konstant ist ($\dot{M} = \text{konst.}$). An der kalten Seite muss die Starttemperatur $T_u = T_c$, der Massenstrom und die Zusammensetzung des Gemisches angegeben werden.

Hierbei steht T_u für „unburnt gas“ und c für „cold boundary“. An der Abgasseite werden konstante Gradienten (siehe Gl. D.10) als Randbedingungen gesetzt.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = konst. \text{ und } \frac{\partial w_i}{\partial z} = konst \quad (\text{D.10})$$

SENKIN

SENKIN (Lutz, Kee und Miller (1988)) ist ein Programm, das zur Berechnung von zeitabhängiger, chemischer Reaktionskinetik in einem homogenen, geschlossenen System z.B. Strömungsreaktor eingesetzt wird. Zusätzlich bietet das Programm den Vorteil, dass Sensitivitätsanalysen in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der Elementarreaktionen einfach durchgeführt werden können. Mit dem Programm können adiabate, isotherme und isochore Bedingungen simuliert werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit Temperatur- oder Volumen/Zeit- Verläufe vorzugeben. Bei der Betrachtung eines ruhenden Gemisches und unter Ausschluss der Transportvorgänge vereinfachen sich die Erhaltungsgleichungen, die für die laminare, vorgemischte, eindimensionale Flamme aufgestellt worden sind, zu:

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} \rho = r_i M_i \text{ und } \frac{\partial T}{\partial t} \rho = - \frac{\sum h_i r_i M_i}{c_p} \quad (\text{D.11})$$

Bei Vorgabe des Temperaturprofils muss der zweite Gleichungssatz nicht gelöst werden. Die Randbedingungen werden analog der brennerstabilisierten Flachflamme definiert. Das System bereitet keine numerischen Komplikationen.

Bei einer eindimensionalen Kolbenströmung kann die Entfernung über eine bekannte Strömungsgeschwindigkeit in eine Zeit umgewandelt werden und die Kinetik als nulldimensionale, isochore, homogene Mischung mit vorgegebenem Temperaturverlauf modelliert werden. In dieser Arbeit wird die Kinetik der Benzoloxidation im Strömungsreaktor mit SENKIN simuliert.

Analyse von Reaktionsmechanismen: Reaktionsfluss- und Sensitivitätsanalyse

Zur Analyse von Mechanismen stehen die zwei Werkzeuge Reaktionsfluss- und Sensitivitätsanalyse zur Verfügung.

Reaktionsflussanalysen helfen, den Beitrag einer Reaktion zur Bildung bzw. Abbau einer bestimmten Spezies zu bestimmen. CHEMKIN ermöglicht die Berechnung des lokalen Reaktionsflusses, so dass der Beitrag einer Reaktion in Abhängigkeit von der Verweilzeit bestimmt werden kann. Eine Reaktion gilt als unwichtig, wenn ihr Beitrag zur Bildung oder Abbau einer Spezies eine willkürlich gesetzte Schranke unterschreitet.

Sensitivitätsanalysen (Empfindlichkeitsanalysen) stellen ein weiteres nützliches Werkzeug zur Analyse von komplexen Reaktionsmechanismen dar. Es können diejenigen Elementarreaktionen ermittelt werden, die einen maßgeblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion haben. Die Sensitivität bezüglich der schnellen Reaktionen ist relativ gering, während für die langsamen Reaktionen hohe Sensitivitäten errechnet werden. Es sind vor allem die langsamen Reaktionen, die die Geschwindigkeit des Gesamtsystems beeinflussen können.

Als Sensitivitäten bezeichnet man die Abhängigkeit der Lösung c_i (Konzentration der Spezies i) von den Parametern k_r (Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient der Elementarreaktion r). Bei SENKIN wird der präexponentielle Faktor A als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit verwendet.

$$k = AT^b \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{D.12})$$

Die normierten Sensitivitäten für eine Spezies i und einer Elementarreaktion r werden für $T = \text{const.}$ nach folgender Formel berechnet:

$$S_{N,i,r} = \frac{\partial c_i}{\partial A_r} \frac{A_r}{c_i} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln A_r} \quad (\text{D.13})$$

Innerhalb der gesamten Reaktionszeit gibt SENKIN für jede Spezies die maximale, normierte Sensitivität $S_{N,max,i}$ und den zugehörigen Zeitpunkt aus. Die Verweilzeit, bei der die maximale Sensitivität erreicht wird, ist je nach Reaktion verschieden und liefert eine zeitliche Information über den Einfluss der Reaktion. Es werden nur die höchsten Sensitivitäten ausgewählt. Alle Sensitivitätskoeffizienten, die unterhalb einer willkürlich festgelegten Schwelle von z.B. 10 % Änderung des A-Faktors bei Variation der Konzentration liegen, werden nicht gezählt.

D.1.3 Startbedingungen für die durchgeführten Rechnungen mit PREMIX und SENKIN

Startbedingungen PREMIX

O_2 (%)	CH_4 (%)	N_2 (%)	\dot{M} ($g/s * cm^2$)
19,18	8,63	72,2	0,01

Tabelle D.1: Startbedingungen für PREMIX, eingeschlossene Flamme, $\phi_{Flamme} = 0,9$, $p = 1 \text{ atm}$

Für eine sauerstoffreiche Flamme $O_2 = 2 \%$, $\phi_{Flamme} = 0,9$ wird mit Hilfe von PREMIX die Rauchgaszusammensetzung 10 mm oberhalb der Flachflamme bei $z = 0 \text{ mm}$ berechnet. Der GRI 2.11 Mechanismus (American-Gas-Research-Institut, Bowman, Hanson, Davidson, Gardiner Jr., Lissianski,

Smith, Golden, Frenklach und Goldberg (1995)) wird für die Modellierung der Methanverbrennung eingesetzt.

O_2	CO_2	CO	N_2	H_2O	OH	O	H	HO_2
2,0E-02	8,5E-02	4E-06	72,1E-02	17,3E-02	50,0E-06	7,0E-07	3,0E-08	4,0E-08

Tabelle D.2: Mit PREMIX berechnete Rauchgaskonzentration für $z = 0$ mm und $\phi_{Flamme} = 0,9$ in Molenbrüchen.

Startbedingungen SENKIN

Experimentell ermittelte Rauchgaszusammensetzung der stabilen Komponenten und mit SENKIN abgeschätzte Radikalzusammensetzung für $z = 140$ mm.

O_2	CO_2	CO	N_2	H_2O	OH	O	H	HO_2
0,29E-02	8,17E-02	4,7E-05	75,1E-02	16,3E-02	3,5E-08	9,0E-09	9E-09	7E-07
H_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_4H_4	C_6H_5OH	CH_2O	C_6H_6	
5E-06	2E-07	8E-07	7E-07	9,6E-07	8,6E-06	1,8E-06	341E-06	

Tabelle D.3: SENKIN: Startkonzentrationen in Molenbrüchen, $\phi_{Benzol} = 1,3$, $z = 140$ mm

O_2	CO_2	CO	N_2	H_2O	OH	O	H	HO_2
3,05E-03	8,19E-02	5,6E-05	75,1E-02	16,3E-02	3,5E-08	9,0E-09	9E-09	7E-07
H_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_4H_4	C_6H_5OH	CH_2O	C_6H_6	
2E-06	1E-06	8E-07	2E-07	1E-06	1,12E-05	4,9E-06	349E-06	

Tabelle D.4: SENKIN: Startkonzentrationen in Molenbrüchen, $\phi_{Benzol} = 0,8$, $z = 140$ mm

O_2	CO_2	CO	N_2	H_2O	OH	O	H	HO_2
0,5E-02	7,79E-02	1,2E-04	75,6E-02	15,6E-02	3,5E-08	9,0E-09	9E-09	7E-07
H_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_4H_4	C_6H_5OH	CH_2O	C_6H_6	
2E-06	2,3E-06	3E-06	1,8E-06	1,5E-06	1,3E-05	1E-05	338E-06	

Tabelle D.5: SENKIN: Startkonzentrationen in Molenbrüchen, $\phi_{Benzol} = 0,47$, $z = 140$ mm

O_2	CO_2	CO	N_2	H_2O	OH	O	H	HO_2
2,27E-02	7,44E-02	9,2E-05	74,8E-02	14,8E-02	3,5E-08	9,0E-09	9E-09	7E-07
H_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_4H_4	C_6H_5OH	CH_2O	C_6H_6	
1E-06	0,0E-06	1,7E-06	1,1E-06	1E-06	1,8E-05	9E-06	333,7E-06	

Tabelle D.6: SENKIN: Startkonzentrationen in Molenbrüchen, $\phi_{Benzol} = 0,1$, $z = 140$ mm

Anhang E

Modellierung des Benzolabbaus

E.1 Vergleich der Mechanismen

Die mit dem modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995) berechneten Profile werden mit den experimentell ermittelten Teilchenprofilen verglichen. Gleichzeitig sind die simulierten Profile der Originalmechanismen von Zhang und McKinnon (1995), Zhong und Bozzelli (1998) und Emdee et al. (1992) in den Diagrammen mit dargestellt.

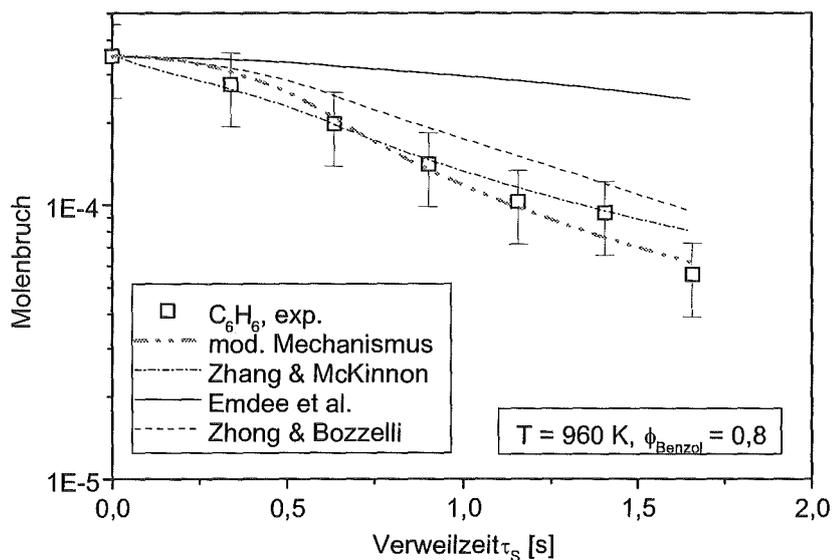


Abbildung E.1: Benzol, Vergleich der Mechanismen für $T = 960 \text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,8$

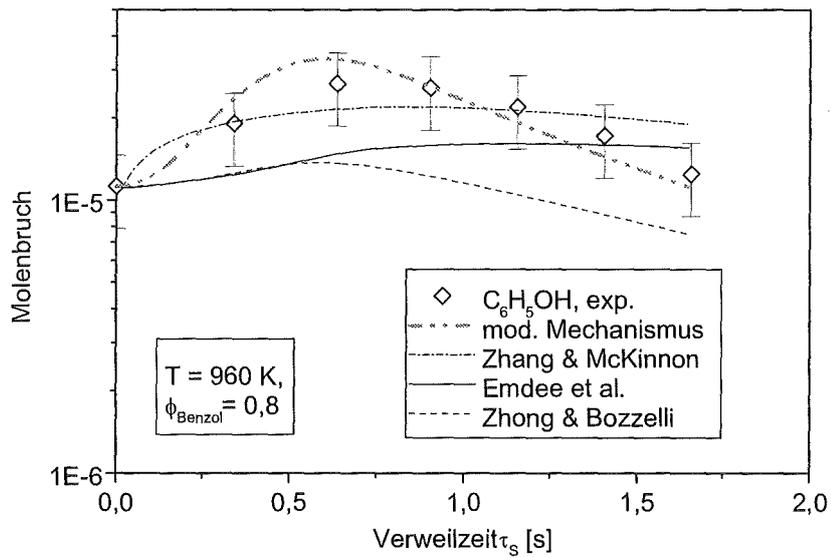


Abbildung E.2: Phenol, Vergleich der Mechanismen für $T = 960\text{ K}$ und $\phi_{Benzol} = 0,8$

E.2 Sensitivitätsanalysen

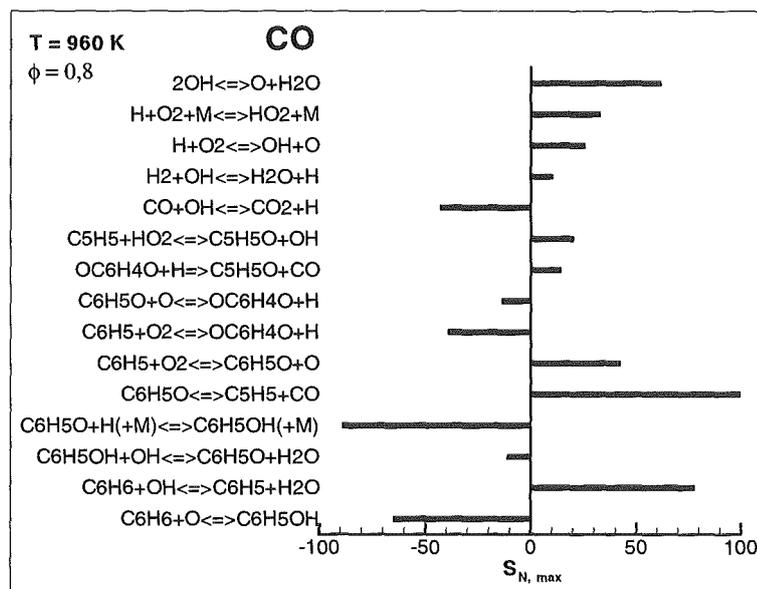


Abbildung E.3: Maximale normierte Sensitivitäten $S_{N,max}$ von CO für den modifizierten Mechanismus, $T = 960\text{ K}$, $\phi_{Benzol} = 0,8$

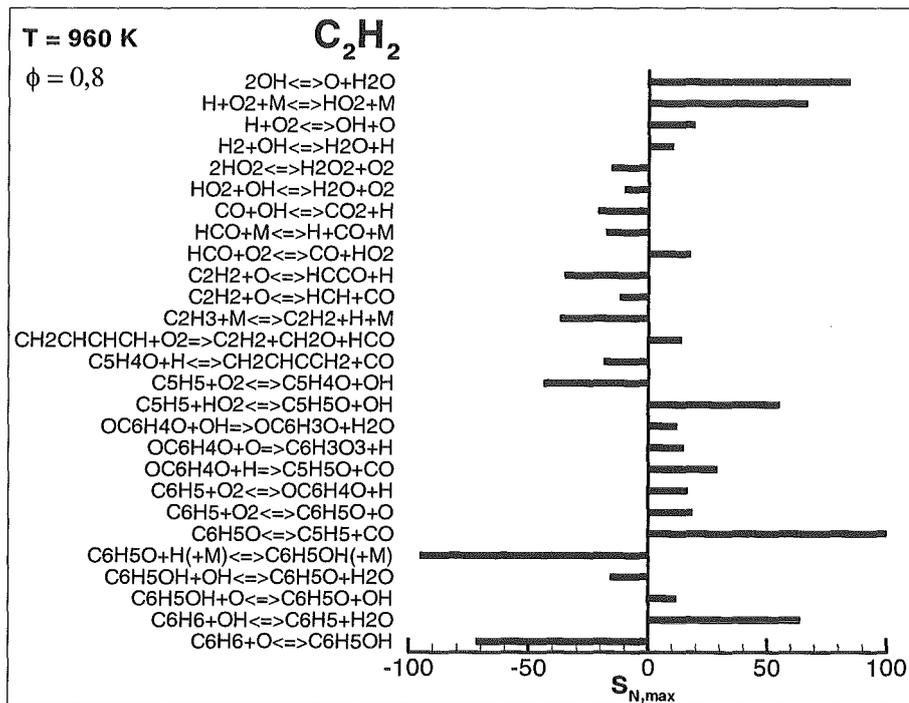


Abbildung E.4: Maximale normierte Sensitivitäten $S_{N,max}$ von Acetylen für den modifizierten Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995), $T = 960\text{ K}$, $\phi_{Benzol} = 0,8$

E.3 Modifizierter Mechanismus

Nr.	Reaktionen	A	b	Ea
1.	$C_6H_5 + C_6H_5 = C_{12}H_{10}$	7.01E+15	-1.0	1470.0
2.	$C_6H_5 + C_6H_6 = C_{12}H_{10} + H$	1.00E+12	.0	7000.0
3.	$H_2CCCH + C_7H_7 = C_{10}H_8 + 2H$	6.03E+11	.0	.0
4.	$2C_5H_5 = C_{10}H_8 + H_2$	4.30E+36	-6.3	45671.0
5.	$HCCHCCH + C_6H_5 = C_{10}H_8$	3.18E+23	-3.2	4220.0
6.	$HCCHCCH + C_6H_5 = C_{10}H_7 + H$	2.00E-10	7,1	1560.0
7.	$C_{10}H_8 + OH = C_{10}H_7 + H_2O$	2.10E+13	.0	4600.0
8.	$C_{10}H_7 + H = C_{10}H_8$	6.65E+15	-.1	560.0
9.	$C_{10}H_8 + C_2H_3 = C_{10}H_7 + C_2H_4$	5.00E+13	.0	16000.0
10.	$C_{10}H_8 + C_2H = C_{10}H_7 + C_2H_2$	5.00E+13	.0	16000.0
11.	$C_{10}H_8 + H = C_{10}H_7 + H_2$	2.50E+14	.0	16000.0
12.	$C_8H_{10} + OH = C_8H_8 + H_2O + H$	8.34E+12	.0	2583.0
13.	$C_8H_{10} + H = C_8H_8 + H_2 + H$	8.00E+13	.0	8235.0
14.	$C_8H_{10} + O_2 = C_8H_8 + HO_2 + H$	2.00E+14	.0	41400.0
15.	$C_7H_7 + CH_3 = C_8H_{10}$	3.14E+18	-1.8	2340.0
16.	$C_7H_7 + CH_3 = C_8H_8 + H_2$	2.02E-11	7,2	8170.0
17.	$C_8H_{10} = C_8H_8 + H_2$	5.01E+12	.0	64000.0
18.	$C_8H_{10} + H = C_6H_6 + C_2H_5$	1.20E+13	.0	5100.0
19.	$C_6H_5 + C_2H_3 = C_8H_8$	1.06E+26	-4.0	5250.0
20.	$C_6H_5 + C_4H_4 = C_8H_8 + C_2H$	3.20E+11	.0	1900.0
21.	$C_6H_5 + C_4H_6 = C_8H_8 + C_2H_3$	3.20E+11	.0	1900.0
22.	$C_4H_4 + C_4H_4 = C_8H_8$	1.83E+20	-1.9	40460.0
23.	$CH_2CHCHCH + C_4H_4 = C_8H_8 + H$	3.16E+11	.0	600.0
24.	$C_8H_8 + H = C_8H_6 + H_2 + H$	6.92E+14	.0	14500.0
25.	$C_6H_6 + C_2H = C_8H_6 + H$	1.00E+12	.0	.0
26.	$C_6H_5 + C_2H = C_8H_6$	5.24E+14	-.5	700.0
27.	$C_6H_5 + C_4H_2 = C_8H_6 + C_2H$	2.00E+13	.0	.0
28.	$C_6H_5 + C_4H_4 = C_8H_6 + C_2H_3$	3.20E+11	.0	1350.0
29.	$CH_2CHCHCH + C_4H_2 = C_8H_6 + H$	3.16E+11	.0	1800.0
30.	$C_7H_7 + H = C_7H_8$	9.01E+17	-1.1	1300.0
31.	$C_6H_5 + CH_3 = C_7H_8$	9.78E+18	-1.9	1650.0
32.	$C_7H_8 + O_2 = C_7H_7 + HO_2$	3.00E+14	.0	41400.0
33.	$C_7H_8 + OH = C_7H_7 + H_2O$	1.26E+13	.0	2583.0
34.	$C_7H_8 + H = C_7H_7 + H_2$	1.20E+14	.0	8235.0
35.	$C_7H_8 + H = C_6H_6 + CH_3$	1.20E+13	.0	5148.0
36.	$C_7H_8 + CH_3 = C_7H_7 + CH_4$	3.16E+11	.0	9500.0
37.	$C_7H_8 + C_6H_5 = C_7H_7 + C_6H_6$	2.10E+12	.0	4400.0
38.	$C_7H_8 + C_2H_3 = C_7H_7 + C_2H_4$	3.98E+12	.0	8000.0
39.	$CH_2CHCHCH + C_3H_4 = C_7H_8 + H$	2.00E+11	.0	3700.0
40.	$CH_2CHCHCH + C_3H_4P = C_7H_8 + H$	3.16E+11	.0	3700.0
41.	$C_7H_8O + H = C_7H_8 + OH$	2.21E+13	.0	7910.0
42.	$C_7H_8O + H = C_6H_5OH + CH_3$	1.20E+13	.0	5148.0
43.	$C_6H_5O + CH_3 = C_7H_8O$	1.00E+12	.0	.0
44.	$C_7H_7 + C_6H_5OH = C_7H_8 + C_6H_5O$	1.05E+11	.0	9500.0
45.	$C_6H_5 + CH_3 = C_7H_7 + H$	5.70E-02	5.0	15700.0
46.	$C_7H_7 + OH = C_6H_5O + CH_3$	2.28E+49	-10.9	14130.0
47.	$C_5H_5 + C_2H_2 = C_7H_7$	1.16E+15	-1.1	9710.0
48.	$C_4H_4 + H_2CCCH = C_7H_7$	1.10E+16	-2.4	12470.0
49.	$C_7H_7 + HO_2 = C_6H_5 + CH_2O + OH$	8.00E+13	.0	.0
50.	$C_4H_4 + C_2H_2 = C_6H_6$	4.47E+11	.0	30090.0
51.	$C_6H_5 + H = C_6H_6$	2.20E+14	.0	.0
52.	$C_6H_6 + H = C_6H_5 + H_2$	2.50E+14	.0	16000.0
53.	$C_6H_6 + O = C_6H_5OH$	3.51E+13	.0	5188.0
54.	$C_6H_6 + OH = C_6H_5 + H_2O$	1.45E+13	.0	4491.0
55.	$C_6H_6 + O_2 = C_6H_5 + HO_2$	6.30E+13	.0	60000.0
56.	$C_6H_5 + CH_2O = C_6H_6 + HCO$	1.75E+10	.0	.0
57.	$C_3H_4 + C_3H_2 = C_6H_6$	7.38E+13	-.7	920.0
58.	$C_3H_4P + C_3H_2 = C_6H_6$	1.42E+14	-.8	1030.0
59.	$C_3H_4 + H_2CCCH = C_6H_6 + H$	2.20E+11	.0	2000.0
60.	$C_6H_6 + OH = C_6H_5OH + H$	3.54E+09	1.0	7906.0

Nr.	Reaktionen	A	b	Ea
61.	$C_6H_5OH=C_5H_6+CO$	1.00E+12	.0	60805.5
62.	$C_6H_5OH+H=C_6H_5O+H_2$	1.15E+14	.0	12400.0
63.	$C_6H_5OH+O=C_6H_5O+OH$	1.28E+13	.0	2891.2
64.	$C_6H_5OH+OH=C_6H_5O+H_2O$	6.02E+12	.0	.0
65.	$C_6H_5OH+HO_2=C_6H_5O+H_2O_2$	3.00E+13	.0	15000.0
66.	$C_6H_5OH+C_2H_3=C_2H_4+C_6H_5O$	6.00E+12	.0	.0
67.	$C_6H_5OH+CH_2CHCHCH=C_4H_6+C_6H_5O$	6.00E+12	.0	.0
68.	$C_6H_5OH+CH_2CHCCH_2=C_4H_6+C_6H_5O$	6.00E+12	.0	.0
69.	$C_6H_5OH+C_6H_5=C_6H_6+C_6H_5O$	4.91E+12	.0	4400.0
70.	$C_6H_5O+H+(M)=C_6H_5OH+(M)$	7.24E+47	-9.7	20190.0
Low pressure limit	.10000E+95	-2.184E+02	.13880E+05	
TR,OE centering	0.43000E-01	.30400E+03	.60000E+05	.59000E+04
71.	$C_6H_5O+C_5H_6=C_5H_5+C_6H_5OH$	3.16E+11	.0	8000.0
72.	$C_6H_5O=C_5H_5+CO$	7.40E+11	.0	43855.5
73.	$C_6H_5O+H=C_5H_6+CO$	1.06E+53	-10.7	41360.0
74.	$C_6H_5+O_2=C_6H_5O+O$	2.60E+13	.0	6120.0
75.	$C_6H_5+OH=C_6H_5O+H$	5.00E+13	.0	.0
76.	$C_6H_5+O=C_6H_5O$	9.00E+13	.0	.0
77.	$C_2H_2+HCCHCCH=C_6H_5$	2.80E+03	2,9	1400.0
78.	$C_6H_5=C_6H_5(L)$	4.09E+21	-2.4	75346.0
79.	$C_6H_5(L)+H=C_6H_4+H_2$	2.00E+13	.0	.0
80.	$HCCHCCH+C_2H_2=C_6H_5(L)$	8.32E+13	-1.3	4880.0
81.	$C_6H_4+H=C_6H_5(L)$	3.31E+66	-15.4	20490.0
82.	$C_4H_4+C_2H_2=C_6H_5+H$	1.00E+09	.0	29999.0
83.	$C_6H_4+H=C_6H_3+H_2$	1.50E+14	.0	10205.3
84.	$C_6H_3+H=C_6H_4$	6.04E+32	-6.0	7650.0
85.	$C_6H_4+OH=C_6H_3+H_2O$	7.00E+13	.0	3011.4
86.	$C_6H_4+C_2H=C_6H_3+C_2H_2$	2.00E+13	.0	.0
87.	$C_2H_2+HCCHCCH=C_6H_4+H$	4.10E+10	.6	13550.0
88.	$C_6H_5+O_2=OC_6H_4O+H$	3.00E+13	.0	8981.0
89.	$C_6H_5O+O=OC_6H_4O+H$	3.00E+13	.0	.0
90.	$OC_6H_4O=C_5H_4O+CO$	3.70E+11	.0	59000.0
91.	$OC_6H_4O=C_5H_4+CO_2$	3.50E+12	.0	67000.0
92.	$OC_6H_4O+H=>C_5H_5O+CO$	2.50E+13	.0	4700.0
93.	$OC_6H_4O+H=>OC_6H_3O+H_2$	2.00E+12	.0	8100.0
94.	$OC_6H_4O+O=>C_6H_3O_3+H$	1.50E+13	.0	4530.0
95.	$OC_6H_4O+O=>OC_6H_3O+OH$	1.40E+13	.0	14700.0
96.	$OC_6H_4O+OH=>OC_6H_3O+H_2O$	1.00E+06	2.0	4000.0
97.	$OC_6H_3O+H=>2C_2H_2+2CO$	1.00E+14	.0	.0
98.	$OC_6H_3O+O=>C_2H_2+HCCO+2CO$	1.00E+14	.0	.0
99.	$C_6H_3O_3=>C_2H_2+HCCO+2CO$	1.00E+12	.0	50000.0
100.	$C_5H_5+CO=C_6H_4OH$	1.38E+11	-1.0	51190.0
101.	$C_6H_3+H=C_6H_2+H_2$	2.00E+13	.0	.0
102.	$C_4H_2+C_2H=C_6H_3$	2.70E+31	-6.0	7450.0
103.	$C_6H_2+H=C_6H_3$	1.30E+22	-2.9	6130.0
104.	$C_6H_2+M=C_6H+H+M$	5.00E+16	.0	80065.0
105.	$C_6H_2+OH=C_6H+H_2O$	1.10E+13	.0	7002.7
106.	$C_6H_2+C_2H=C_6H+C_2H_2$	2.00E+13	.0	.0
107.	$C_4H_2+C_2H=C_6H_2+H$	4.00E+13	.0	.0
108.	$2C_3H_2=C_6H_2+H_2$	2.00E+13	.0	85000.0
109.	$C_6H_2+C_2H=C_4H+C_4H_2$	1.00E+13	.0	.0
110.	$C_5H_6+HO_2=C_5H_5+H_2O_2$	1.99E+12	.0	11660.0
111.	$C_5H_6+O_2=C_5H_5+HO_2$	2.00E+13	.0	25000.0
112.	$C_5H_6+O_2=C_5H_5O+OH$	1.00E+13	.0	20712.0
113.	$C_5H_6+H=>C_5H_5+H_2$	2.80E+13	.0	2259.0
114.	$C_5H_6+O=C_5H_5+OH$	1.81E+13	.0	3080.0
115.	$C_5H_6+C_2H_3=C_5H_5+C_2H_4$	6.00E+12	.0	.0
116.	$C_5H_6+CH_2CHCHCH=C_5H_5+C_4H_6$	6.00E+12	.0	.0
117.	$C_5H_6+CH_2CHCCH_2=C_5H_5+C_4H_6$	6.00E+12	.0	.0
118.	$C_5H_6+H=>C_3H_5+C_2H_2$	6.60E+14	.0	12345.0
119.	$C_3H_5+C_5H_5=C_5H_6+C_3H_4$	1.00E+12	.0	.0

Nr.	Reaktionen	A	b	Ea
120.	C5H6=C5H6(L)	1.00E+14	.0	56165.0
121.	C5H5(L)+H=C5H6(L)	1.00E+13	.0	.0
122.	C5H6(L)+H=C5H5(L)+H2	1.00E+12	.0	.0
123.	C5H6(L)+OH=C5H5(L)+H2O	1.00E+13	.0	.0
124.	C5H5+H=>C5H6	2.60E+14	.0	.0
125.	C5H6=>C5H5+H	4.00E+14	.0	77016.0
126.	C5H5=>C5H5(L)	4.00E+11	1.0	77095.6
127.	C5H5(L)=>H2CCCH+C2H2	1.40E+15	.0	33779.0
128.	CH2CHCHCH+CO=C5H5O	7.50E+11	.0	43900.0
129.	C5H5+OH=C5H4OH+H	3.00E+13	.0	.0
130.	C5H5+O=CH2CHCHCH+CO	6.00E+13	.0	.0
131.	C5H5+HO2=C5H5O+OH	3.00E+13	.0	.0
132.	H2CCCH+C2H2=C5H5	5.08E+53	-12.5	57210.0
133.	C5H5+O2=C5H4O+OH	2.300E+12	.0	8941.9
134.	C5H5+O=C5H4O+H	6.00E+13	.0	.0
135.	C5H4O+H=C5H4OH	5.36E+31	-5.4	12420.0
136.	C5H4O+H=CH2CHCCH2+CO	5.00E+13	.0	7948.0
137.	C5H4O+O=>C4H4+CO2	3.00E+12	.0	60000.0
138.	C5H4+H=C5H3+H2	1.00E+06	2,5	5000.0
139.	C5H4+O=C5H3+OH	1.00E+06	2,5	3000.0
140.	C5H4+OH=C5H3+H2O	1.00E+07	2.0	.0
141.	C5H3+O2=>HCCO+C2H2+CO	1.00E+12	.0	.0
142.	C5H4O=CO+C2H2+C2H2	1.00E+15	.0	78000.0
143.	C4H2+HCH=C5H3+H	1.30E+13	.0	.0
144.	C4H2+CH2=C5H3+H	3.00E+13	.0	.0
145.	C4H2+CH=C5H2+H	1.00E+14	.0	.0
146.	C4H6+H2CCCH=CH2CHCCH2+C3H4	1.00E+13	.0	22501.0
147.	C4H6+O=C2H4+CH2CO	1.00E+12	.0	.0
148.	C4H6+O=C3H4+CH2O	1.00E+12	.0	.0
149.	C4H6+OH=C3H5+CH2O	1.00E+12	.0	.0
150.	C4H6+OH=C2H5+CH2CO	1.00E+12	.0	.0
151.	C4H6+H=CH2CHCHCH+H2	3.00E+07	2.0	6000.0
152.	CH2CHCHCH(+M)=C4H4+H(+M)	1.00E+14	.0	37000.0
Low pressure limit	.10000E+15	.00000E+00	.30000E+05	
	H2	Enhanced by	2,00E+00	
	CO	Enhanced by	2,00E+00	
	CO2	Enhanced by	3,00E+00	
	H2O	Enhanced by	5,00E+00	
153.	CH2CHCCH2(+M)=C4H4+H(+M)	1.00E+14	.0	50000.0
Low pressure limit	.20000E+16	.00000E+00	.42000E+05	
	H2	Enhanced by	2.00E+00	
	CO	Enhanced by	2.00E+00	
	CO2	Enhanced by	3.00E+00	
	H2O	Enhanced by	5.00E+00	
154.	CH2CHCHCH+O2=>C2H2+CH2O+HCO	1.00E+12	.0	.0
155.	CH2CHCHCH+H=CH2CHCCH2+H	1.00E+14	.0	.0
156.	CH2CHCHCH+OH=C4H4+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
157.	CH2CHCHCH+H=C4H4+H2	3.00E+07	2.0	1000.0
158.	CH2CHCHCH+C2H2=C6H6+H	2.80E+03	2,9	1400.0
159.	CH2CHCHCH+C2H3=C6H6+H2	2.80E-07	5,6	-1890.0
160.	2C2H3=CH2CHCCH2+H	4.00E+13	.0	.0
161.	CH2CHCCH2+OH=C4H4+H2O	2.00E+07	2.0	1000.0
162.	CH2CHCCH2+H=CH3+H2CCCH	1.00E+14	.0	.0
163.	HCCHCCH+H+M=C4H4+M	1.00E+15	.0	.0
164.	H2CCCH+H+M=C4H4+M	1.00E+15	.0	.0
165.	H+H2CCCH=C4H4	3.48E+25	-4.1	14150.0
166.	C4H4+OH=H2CCCH+H2O	1.00E+07	2.0	2000.0
167.	C4H4+OH=HCCHCCH+H2O	7.50E+06	2.0	5000.0
168.	C4H4+C2H=H2CCCH+C2H2	4.00E+13	.0	.0
169.	C4H4+C2H=HCCHCCH+C2H2	4.00E+13	.0	.0
170.	C4H4+H=H2CCCH+H2	3.00E+07	2.0	5000.0
171.	C4H4+H=HCCHCCH+H2	2.00E+07	2.0	15000.0
172.	H2CCCH+HCH=C4H4+H	4.00E+13	.0	.0
173.	C4H4+C2H3=C2H4+H2CCCH	5.00E+11	.0	16300.0
174.	C4H4+C2H3=C2H4+HCCHCCH	5.00E+11	.0	16300.0
175.	C4H4+C2H=C4H2+C2H3	1.00E+13	.0	.0
176.	C2H3+C2H=C4H4	9.22E+27	-4.3	5510.0
177.	C2H4+C2H=C4H4+H	1.21E+13	.0	.0
178.	HCCHCCH+H=H2CCCH+H	1.00E+14	.0	.0
179.	H2CCCH+M=C4H2+H+M	2.00E+15	.0	48000.0
180.	HCCHCCH+M=C4H2+H+M	1.00E+14	.0	30000.0

Nr.	Reaktionen	A	b	Ea
181.	H2CCCCCH+O=CH2CO+C2H	2.00E+13	.0	.0
182.	H2CCCCCH+O=H2C4O+H	2.00E+13	.0	.0
183.	H2CCCCCH+O2=CH2CO+HCCO	1.00E+12	.0	.0
184.	H2CCCCCH+OH=C4H2+H2O	3.00E+13	.0	.0
185.	H2CCCCCH+H=C4H2+H2	5.00E+13	.0	.0
186.	H2CCCCCH+H2=C2H2+C2H3	5.01E+10	.0	20000.0
187.	H2CCCCCH+HCH=C3H4+C2H	2.00E+13	.0	.0
188.	C2H2+C2H=HCCHCCH	4.17E+36	-7.3	8780.0
189.	H2CCCH+CH=H2CCCH+H	7.00E+13	.0	.0
190.	H2CCCH+CH=HCCHCCH+H	7.00E+13	.0	.0
191.	C2H2+C2H2=HCCHCCH+H	1.00E+13	.0	45888.0
192.	C3H2+HCH=H2CCCH+H	3.00E+13	.0	.0
193.	C4H2+O=C3H2+CO	1.20E+12	.0	.0
194.	2C3H2=C4H2+C2H2	2.00E+13	.0	85000.0
195.	C2H2+C2H=C4H2+H	3.00E+13	.0	.0
196.	C4H2+M=C4H+H+M	3.50E+17	.0	80065.0
197.	C4H2+C2H=C4H+C2H2	2.00E+13	.0	.0
198.	C4H2+H=C4H+H2	2.00E+07	2.0	2000.0
199.	C4H2+OH=H2C4O+H	6.70E+12	.0	-410.0
200.	C4H2+OH=C4H+H2O	1.00E+07	2.0	1000.0
201.	C3H6+HO2=C3H5+H2O2	9.64E+03	2,6	13910.0
202.	C3H6+CH3=C3H5+CH4	2.21E+00	3,5	5675.0
203.	C3H6+O=C3H5+OH	6.03E+10	.7	7633.0
204.	C3H6+O=C2H5+HCO	1.21E+11	.1	8960.0
205.	C3H6+O2=C3H5+HO2	6.03E+13	.0	47593.0
206.	C3H6+CH2OH=C3H5+CH3OH	6.03E+01	3.0	11989.0
207.	C3H6+CH3O=C3H5+CH3OH	9.00E+01	3.0	11987.0
208.	C3H6+C2H=C3H4P+C2H3	1.21E+13	.0	.0
209.	C3H6+CH2=C3H5+CH3	7.23E+11	.0	6192.0
210.	C3H6+HCO=C3H5+CH2O	1.08E+07	1,9	17006.0
211.	C3H6+C2H5=C3H5+C2H6	2.23E+00	3,5	6637.0
212.	C3H6+C2H3=C3H5+C2H4	2.21E+00	3,5	4682.0
213.	C3H5+HCO=C3H6+CO	6.03E+13	.0	.0
214.	C3H5+CH2OH=C3H6+CH2O	1.81E+13	.0	.0
215.	C3H5+CH3O=C3H6+CH2O	3.01E+13	.0	.0
216.	C3H5+C2H3=C3H6+C2H2	4.82E+12	.0	.0
217.	C3H5+C2H5=C3H6+C2H4	2.59E+12	.0	-131.0
218.	2C3H5=C3H4+C3H6	8.43E+10	.0	-262.0
219.	CH2+C2H5=C3H6+H	9.03E+12	.0	.0
220.	CH2+C2H4=C3H6	9.03E+13	.0	.0
221.	C3H4+H=C3H5	1.20E+11	.7	3007.0
222.	C3H5+OH=C3H4+H2O	6.03E+12	.0	.0
223.	CH3+C2H2=C3H5	2.43E+46	-10.9	19974.0
224.	C3H5+CH2=C4H6+H	3.01E+13	.0	.0
225.	C2H+C3H5=C2H2+C3H4	1.50E-01	.0	.0
226.	C2H+C3H5=C2H3+H2CCCH	2.00E+01	.0	.0
227.	C3H5+C2H3=C3H4+C2H4	2.41E+12	.0	.0
228.	C3H5+C2H5=C3H4+C2H6	9.64E+11	.0	-131.0
229.	C2H3+CH2OH=C3H5+OH	1.21E+13	.0	.0
230.	C2H4+HCH=C3H5+H	3.19E+12	.0	5285.4
231.	C3H4=C3H4P	1.90E+29	-5.0	67303.0
232.	C3H4+C3H2=3C2H2	1.70E+13	.0	15000.0
233.	C3H4P+C3H2=3C2H2	1.70E+13	.0	15000.0
234.	C3H4+O=CO+C2H4	1.50E+13	.0	2103.0
235.	C3H4+OH=HCO+C2H4	1.00E+12	.0	.0
236.	C3H4+M=H2CCCH+H+M	1.00E+17	.0	70000.0
237.	C3H4P+M=H2CCCH+H+M	1.00E+17	.0	70000.0
238.	C3H4+CH3=H2CCCH+CH4	2.00E+12	.0	7700.0
239.	C3H4P+CH3=H2CCCH+CH4	2.00E+12	.0	7700.0
240.	C3H4+H=C2H2+CH3	2.00E+13	.0	2400.0
241.	C2H+CH3=C3H4P	5.53E+38	-8.2	35420.0
242.	HCH+C2H2+M=C3H4+M	1.20E+13	.0	6600.0
243.	C2H2+CH2+M=C3H4P+M	2.23E+14	.0	.0
244.	C2H3+HCH=C3H4+H	3.00E+13	.0	.0
245.	C2H2+CH2+M=C3H4+M	2.23E+14	.0	.0
246.	C3H4P+C2H=C2H2+H2CCCH	1.00E+13	.0	.0
247.	C3H4+C2H=C2H2+H2CCCH	1.00E+13	.0	.0
248.	C3H4+O=CH2O+C2H2	9.00E+12	.0	1870.0
249.	C3H4+O=HCO+C2H3	9.00E+12	.0	1870.0
250.	C3H4P+O=CH2O+C2H2	7.50E+12	.0	2102.0

Nr.	Reaktionen	A	b	Ea
251.	C3H4P+O=HCO+C2H3	7.50E+12	.0	2102.0
252.	C3H4+OH=CH2CO+CH3	3.37E+12	.0	-304.0
253.	C3H4P+OH=CH2CO+CH3	4.28E+11	.0	-843.0
254.	H2CCCH+O=C3H2+OH	3.20E+12	.0	.0
255.	CH3+C2H=H2CCCH+H	2.41E+13	.0	.0
256.	C2H+CH2OH=H2CCCH+OH	1.21E+13	.0	.0
257.	C2H+C2H5=CH3+H2CCCH	1.81E+13	.0	.0
258.	C2H2+HCCO=H2CCCH+CO	1.10E+11	.0	3000.0
259.	H2CCCH+O2=CH2CO+HCO	3.00E+10	.0	2868.0
260.	C3H2+O=C2H+HCO	6.80E+13	.0	.0
261.	H2C4O+H=C2H2+HCCO	5.00E+13	.0	3000.0
262.	H2C4O+OH=CH2CO+HCCO	1.00E+07	2.0	2000.0
263.	C2H6+CH3=C2H5+CH4	5.50E-01	4.0	8300.0
264.	C2H6+H=C2H5+H2	5.40E+02	3,5	5210.0
265.	C2H6+O=C2H5+OH	3.00E+07	2.0	5115.0
266.	C2H6+OH=C2H5+H2O	8.70E+09	1,1	1810.0
267.	C2H6+O2=C2H5+HO2	1.00E+13	.0	51000.0
268.	C2H6+HO2=C2H5+H2O2	3.00E+11	.0	11500.0
269.	HCO+C2H5=C2H6+CO	1.21E+14	.0	.0
270.	C2H4+C2H5=C2H3+C2H6	6.32E+02	3,1	18010.0
271.	2CH3+M=C2H6+M	3.18E+41	-7.0	2762.0
	H2	Enhanced by	2.00E+00	
	CO	Enhanced by	2.00E+00	
	CO2	Enhanced by	3.00E+00	
	H2O	Enhanced by	5.00E+00	
272.	CH2+C2H6=CH3+C2H5	1.20E+14	.0	.0
273.	C2H6+HCO=C2H5+CH2O	4.70E+04	2,7	18233.0
274.	2C2H5=C2H6+C2H4	1.39E+12	.0	.0
275.	C2H3+C2H5=C2H6+C2H2	4.82E+11	.0	.0
276.	C2H2+C2H5=C2H6+C2H	2.71E+11	.0	23446.6
277.	C2H5+O=C2H4+OH	5.00E+13	.0	.0
278.	C2H5+O=CH2O+CH3	1.61E+13	.0	.0
279.	HO2+C2H5=C2H4+H2O2	3.01E+11	.0	.0
280.	HCH+CH3=C2H5	2.53E+20	-3.5	2030.0
281.	CH3+C2H5=C2H4+CH4	1.95E+13	-.5	.0
282.	CH3+CH2=C2H5	1.11E+19	-3.2	1780.0
283.	C2H+C2H5=C2H2+C2H4	1.81E+12	.0	.0
284.	C2H5+H=C2H4+H2	1.81E+12	.0	.0
285.	C2H5+H=CH3+CH3	1.00E+14	.0	.0
286.	C2H5+O2=C2H4+HO2	8.43E+11	.0	3875.0
287.	C2H4+H+M=C2H5+M	6.37E+27	-2.8	-54.0
288.	2C2H4=C2H5+C2H3	4.82E+14	.0	71539.0
289.	C2H5+OH=C2H4+H2O	2.41E+13	.0	.0
290.	C2H5+HO2=CH3+CH2O+OH	2.40E+13	.0	.0
291.	CH2+C2H5=C2H4+CH3	9.03E+12	.0	.0
292.	HCH+C2H5=CH3+C2H4	1.81E+13	.0	.0
293.	C2H4+M=C2H2+H2+M	2.60E+17	.0	79297.0
294.	C2H4+M=C2H3+H+M	1.40E+16	.0	82360.0
295.	C2H4+O=CH2O+CH2	2.51E+13	.0	5000.0
296.	C2H4+H=C2H3+H2	1.33E+06	2,5	12241.0
297.	2HCH=C2H4	1.11E+20	-3.4	2070.0
298.	HCH+CH3=C2H4+H	4.20E+13	.0	.0
299.	CH3O+C2H3=CH2O+C2H4	2.41E+13	.0	.0
300.	CH2CO+CH2=C2H4+CO	1.60E+14	.0	.0
301.	C2H3+H2O2=C2H4+HO2	1.21E+10	.0	-596.0
302.	C2H3+CH2O=C2H4+HCO	5.43E+03	2,8	5862.0
303.	C2H3+CH2OH=C2H4+CH2O	3.01E+13	.0	.0
304.	CH3+CH2=C2H4+H	4.94E+13	-.1	94.0
305.	CH+CH4=C2H4+H	6.00E+13	.0	.0
306.	C2H4+O=CH3+HCO	1.60E+09	1,2	746.0
307.	C2H4+OH=C2H3+H2O	2.02E+13	.0	5955.0
308.	C2H4+OH=CH3+CH2O	1.05E+12	.0	-916.0
309.	C2H4+O2=C2H3+HO2	4.22E+13	.0	57594.0
310.	C2H4+CH3=C2H3+CH4	4.16E+12	.0	11127.2

Nr.	Reaktionen	A	b	Ea
311.	$C_2H_4+O=OH+C_2H_3$	1.51E+07	1,9	3736.0
312.	$C_2H_4+C_2H_2=2C_2H_3$	2.41E+13	.0	68360.0
313.	$C_2H_3+HCO=C_2H_4+CO$	9.04E+13	.0	.0
314.	$C_2H_2+H_2=C_2H_3+H$	4.02E+15	-6	65800.0
315.	$C_2H_3+O=CH_2CO+H$	3.00E+13	.0	.0
316.	$C_2H_3+O=C_2H_2+OH$	3.00E+13	.0	.0
317.	$C_2H_3+O=CO+CH_3$	3.00E+13	.0	.0
318.	$CH+HCH=C_2H_3$	3.09E+14	-2.0	620.0
319.	$CH+CH_3=C_2H_3+H$	3.00E+13	.0	.0
320.	$CH_2+CH_2=C_2H_3+H$	2.00E+13	.0	.0
321.	$2HCH=C_2H_3+H$	7.12E+21	-3.9	2460.0
322.	$CH_2OH+C_2H_2=C_2H_3+CH_2O$	7.30E+11	.0	9004.0
323.	$C_2H_3+O=HCO+CH_2$	3.00E+13	.0	.0
324.	$C_2H_3+O_2=CH_2O+HCO$	4.00E+12	.0	-250.0
325.	$C_2H_3+O_2=C_2H_2+HO_2$	7.51E+14	-1.0	2376.0
326.	$C_2H_3+OH=C_2H_2+H_2O$	2.00E+13	.0	.0
327.	$C_2H_3+C_2H=2C_2H_2$	3.00E+13	.0	.0
328.	$C_2H_3+CH=HCH+C_2H_2$	5.00E+13	.0	.0
329.	$C_2H_3+CH_3=C_2H_2+CH_4$	3.92E+11	.0	.0
330.	$C_2H_3+CH_2=CH_3+C_2H_2$	1.81E+13	.0	.0
331.	$HCH+C_2H_3=CH_3+C_2H_2$	1.81E+13	.0	.0
332.	$C_2H_2+M=C_2H+H+M$	4.20E+16	.0	107000.0
333.	$C_2H_2+O_2=C_2H+HO_2$	1.20E+13	.0	74475.0
334.	$C_2H_2+H=CH+CH_2$	1.02E+16	.0	125076.0
335.	$C_2H+H_2=C_2H_2+H$	4.09E+05	2.4	864.0
336.	$C_2H_3+M=C_2H_2+H+M$	3.00E+15	.0	32006.0
	H2	Enhanced by	2.50E+00	
	H2O	Enhanced by	1.60E+01	
	CO	Enhanced by	1.90E+00	
	CO2	Enhanced by	3.80E+00	
	CH4	Enhanced by	1.60E+01	
	CH3OH	Enhanced by	5.00E+00	
337.	$C_2H_2+OH=C_2H+H_2O$	3.37E+07	2.0	14000.0
338.	$C_2H_2+OH=HCCOH+H$	5.04E+05	2,3	13500.0
339.	$C_2H_2+OH=CH_2CO+H$	2.18E-04	4,5	-1000.0
340.	$C_2H_2+OH=CH_3+CO$	4.83E-04	4.0	-2000.0
341.	$CH_3OH+C_2H=CH_3O+C_2H_2$	1.21E+12	.0	.0
342.	$CH_3OH+C_2H=CH_2OH+C_2H_2$	6.03E+12	.0	.0
343.	$C_2H+CH_4=C_2H_2+CH_3$	1.81E+12	.0	497.0
344.	$HCCO+CH=C_2H_2+CO$	5.00E+13	.0	.0
345.	$HCCO+HCCO=C_2H_2+2CO$	1.00E+13	.0	.0
346.	$HO_2+C_2H_2=CH_2CO+OH$	6.03E+09	.0	7949.0
347.	$HCO+C_2H=C_2H_2+CO$	6.03E+13	.0	.0
348.	$C+CH_3=C_2H_2+H$	5.00E+13	.0	.0
349.	$CH_2+C_2H_2=HCH+C_2H_2$	4.00E+13	.0	.0
350.	$CH_2+CH_2=C_2H_2+H_2$	3.01E+13	.0	.0
351.	$CH_3O+C_2H=CH_2O+C_2H_2$	2.41E+13	.0	.0
352.	$2HCH=C_2H_2+2H$	4.97E+12	.2	-150.0
353.	$2HCH=C_2H_2+H_2$	4.02E+14	-5	480.0
354.	$CH+HCH=C_2H_2+H$	2.50E+12	-3.7	4190.0
355.	$C_2H+CH_2OH=C_2H_2+CH_2O$	3.61E+13	.0	.0
356.	$C_2H+C_2H=C_2H_2+C_2$	1.81E+12	.0	.0
357.	$C_2H+CH_2=CH+C_2H_2$	1.81E+13	.0	.0
358.	$C_2H_2+O=C_2H+OH$	3.16E+15	-6	15000.0
359.	$C_2H_2+O=HCH+CO$	1.40E+06	2,1	1562.0
360.	$C_2H_2+O=HCCO+H$	5.80E+06	2,1	1562.0
361.	$HCH+C_2H=CH+C_2H_2$	1.81E+13	.0	.0
362.	$CH_2CO+M=HCH+CO+M$	3.60E+15	.0	59235.0
	H2	Enhanced by	2.50E+00	
	H2O	Enhanced by	1.60E+01	
	CO	Enhanced by	1.90E+00	
	CO2	Enhanced by	3.80E+00	
	CH4	Enhanced by	1.60E+01	
	CH3OH	Enhanced by	5.00E+00	
363.	$CH_2CO+O=HCO+HCO$	2.00E+13	.0	2293.0
364.	$CH_2CO+O=CH_2+CO_2$	1.75E+12	.0	1350.0
365.	$CH_2CO+H=HCCO+H_2$	5.00E+13	.0	8000.0

Nr.	Reaktionen	A	b	Ea
366.	CH ₂ CO+O=HCCO+OH	1.00E+13	.0	8000.0
367.	CH ₂ O+CH=CH ₂ CO+H	9.46E+13	.0	-515.0
368.	CH ₂ +CO=CH ₂ CO	6.21E+08	.0	.0
369.	CH ₂ CO+OH=HCCO+H ₂ O	7.50E+12	.0	2000.0
370.	CH ₂ CO+OH=CH ₂ O+HCO	2.80E+13	.0	.0
371.	CH ₂ CO+OH=CH ₃ O+CO	2.80E+13	.0	.0
372.	HCCOH+H=CH ₂ CO+H	1.00E+13	.0	.0
373.	HCCO+H=CH ₂ +CO	1.00E+14	.0	.0
374.	HCCO+O=2CO+H	1.00E+14	.0	.0
375.	HCCO+H=HCCOH	7.42E+38	-8.4	6150.0
376.	HCCO+OH=C ₂ O+H ₂ O	3.00E+13	.0	.0
377.	HCCO+O ₂ =2CO+OH	1.46E+12	.0	2500.0
378.	HO ₂ +C ₂ H=HCCO+OH	1.81E+13	.0	.0
379.	C ₂ H+O ₂ =HCCO+O	5.00E+13	.0	1500.0
380.	C ₂ H+OH=HCCO+H	2.00E+13	.0	.0
381.	C ₂ H+M=C ₂ +H+M	4.68E+16	.0	124000.0
382.	C ₂ H+O=CO+CH	5.00E+13	.0	.0
383.	C ₂ H+O ₂ =HCO+CO	2.41E+12	.0	.0
384.	C ₂ H+O ₂ =H+CO+CO	3.52E+13	.0	.0
385.	C ₂ H+OH=CH ₂ +CO	1.81E+13	.0	.0
386.	C ₂ H+OH=C ₂ +H ₂ O	4.00E+07	2.0	8000.0
387.	C+HCH=C ₂ H+H	5.00E+13	.0	.0
388.	CH+HCH=C ₂ H+2H	5.49E+22	-2.4	11520.0
389.	C ₂ +H ₂ =C ₂ H+H	4.00E+05	2,4	1000.0
390.	C ₂ O+H=CH+CO	5.00E+13	.0	.0
391.	C ₂ O+O=CO+CO	5.00E+13	.0	.0
392.	C ₂ O+OH=CO+CO+H	2.00E+13	.0	.0
393.	C ₂ O+O ₂ =2CO+O	2.00E+13	.0	.0
394.	C ₂ +OH=C ₂ O+H	5.00E+13	.0	.0
395.	C ₂ +O ₂ =2CO	5.00E+13	.0	.0
396.	CH ₄ +O ₂ =CH ₃ +HO ₂	7.94E+13	.0	56000.0
397.	CH ₄ +H=CH ₃ +H ₂	5.47E+07	2.0	11210.0
398.	CH ₄ +OH=CH ₃ +H ₂ O	5.72E+06	2.0	2639.0
399.	CH ₄ +HO ₂ =CH ₃ +H ₂ O ₂	1.81E+11	.0	18580.0
400.	CH ₃ OH+M=CH ₃ +OH+M	3.50E+16	.0	66444.0
401.	CH ₃ OH+M=CH ₂ OH+H+M	1.75E+15	.0	66444.0
402.	CH ₃ OH+M=CH ₂ +H ₂ O+M	7.00E+15	.0	66444.0
403.	CH ₃ OH+CH ₃ =CH ₂ OH+CH ₄	3.19E+01	3,2	7172.0
404.	CH ₃ OH+CH ₃ =CH ₃ O+CH ₄	1.45E+01	3,1	6935.0
405.	CH ₃ OH+HO ₂ =H ₂ O ₂ +CH ₂ OH	9.64E+10	.0	12579.0
406.	CH ₃ OH+O=OH+CH ₂ OH	3.80E+05	2,5	3080.0
407.	CH ₃ OH+O=OH+CH ₃ O	1.00E+13	.0	4684.0
408.	CH ₃ OH+O ₂ =CH ₂ OH+HO ₂	2.05E+13	.0	44717.0
409.	CH ₃ OH+OH=H ₂ O+CH ₂ OH	1.00E+13	.0	1697.0
410.	CH ₃ OH+OH=H ₂ O+CH ₃ O	1.00E+13	.0	1697.0
411.	CH ₃ OH+CH ₂ OH=CH ₃ OH+CH ₃ O	7.83E+09	.0	12062.0
412.	CH ₃ OH+H=CH ₂ OH+H ₂	3.98E+13	.0	6095.0
413.	CH ₃ OH+H=CH ₃ O+H ₂	3.98E+13	.0	6095.0
414.	CH ₃ OH+HCH=CH ₂ OH+CH ₃	1.58E+12	.0	5736.0
415.	CH ₃ O+M=CH ₂ O+H+M	9.37E+24	-2.7	30590.0
416.	CH ₃ O+H=CH ₂ O+H ₂	2.00E+13	.0	.0
417.	CH ₃ O+OH=CH ₂ O+H ₂ O	1.00E+13	.0	.0
418.	CH ₃ O+O=CH ₂ O+OH	1.00E+13	.0	.0
419.	CH ₃ O+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	6.30E+10	.0	2600.0
420.	CH ₃ O+HO ₂ =CH ₂ O+H ₂ O ₂	3.01E+11	.0	.0
421.	CH ₃ O+CO=CH ₃ +CO ₂	1.75E+13	.0	11797.0
422.	CH ₂ OH+M=CH ₂ O+H+M	1.67E+24	-2.5	34190.0
423.	CH ₂ OH+O=CH ₂ O+OH	1.00E+13	.0	.0
424.	CH ₂ OH+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	2.41E+14	.0	5000.0
425.	CH ₂ OH+OH=CH ₂ O+H ₂ O	1.00E+13	.0	.0
426.	CH ₂ OH+H=CH ₂ O+H ₂	2.00E+13	.0	.0
427.	CH ₂ OH+HO ₂ =CH ₂ O+H ₂ O ₂	1.20E+13	.0	.0
428.	CH ₂ OH+HCO=CH ₃ OH+CO	1.20E+14	.0	.0
429.	CH ₂ OH+CH ₂ O=CH ₃ OH+HCO	5.54E+03	2,8	5682.0

Nr.	Reaktionen	A	b	Ea
430.	2CH2OH=CH3OH+CH2O	4.82E+12	.0	.0
431.	CH2OH+HCO=2CH2O	1.81E+14	.0	.0
432.	CH3+M=CH+H2+M	6.90E+14	.0	82500.0
433.	H+CH3(+M)=CH4(+M)	1.00E+17	-8	315.0
Low pressure limit	.70000E+34	-.48800E+01	.22250E+04	
TROE centering	.70860E+00	.13400E+03	.17840E+04	.57400E+04
	H2	Enhanced by	2.00E+00	
	H2O	Enhanced by	6.00E+00	
	CH4	Enhanced by	2.00E+00	
	CO	Enhanced by	1.50E+00	
	CO2	Enhanced by	2.00E+00	
	C2H6	Enhanced by	3.00E+00	
	AR	Enhanced by	7.00E-01	
434.	CH3+HO2=CH3O+OH	2.00E+13	.0	1076.0
435.	CH3+O=CH2O+H	6.03E+13	.0	.0
436.	CH3+O=CH3O	1.78E+14	-2.1	603.0
437.	CH3+O2=CH3O+O	7.26E+11	.4	27363.0
438.	CH3+O2=CH2OH+O	1.29E+13	.0	26900.0
439.	CH3+OH=CH3OH	1.24E+43	-9.5	10471.0
440.	CH3+OH=CH2OH+H	1.09E+11	.4	-708.0
441.	CH3+OH=CH3O+H	8.93E+11	.0	13073.0
442.	CH3+OH=HCH+H2O	7.50E+06	2.0	5000.0
443.	CH3+OH=CH2O+H2	3.98E+10	.0	8765.0
444.	CH3+HO2=CH2OH+OH	2.00E+13	.0	.0
445.	CH3+HCO=CH4+CO	1.20E+14	.0	.0
446.	CH3+CH2OH=CH4+CH2O	2.41E+12	.0	.0
447.	CH3+CH3O=CH4+CH2O	2.41E+13	.0	.0
448.	CH3+CH2O=CH4+HCO	5.54E+03	2.8	5863.0
449.	HCH+H+M=CH3+M	2.40E+31	-4.4	.0
450.	HCH+H=CH+H2	1.00E+18	-1.6	.0
451.	HCH+O=CO+2H	5.00E+13	.0	.0
452.	HCH+O=CO+H2	3.00E+13	.0	.0
453.	HCH+O2=CO2+2H	1.60E+12	.0	1000.0
454.	HCH+O2=CH2O+O	5.00E+13	.0	9000.0
455.	HCH+O2=CO2+H2	6.90E+11	.0	500.0
456.	HCH+O2=CO+H2O	1.90E+10	.0	-1000.0
457.	HCH+O2=CO+OH+H	8.60E+10	.0	-500.0
458.	HCH+O2=HCO+OH	4.30E+10	.0	-500.0
459.	HCH+OH=CH+H2O	1.13E+07	2.0	3000.0
460.	HCH+OH=CH2O+H	2.50E+13	.0	.0
461.	HCH+CO2=CH2O+CO	1.10E+11	.0	1000.0
462.	CH2+M=HCH+M	1.00E+13	.0	.0
	H2	Enhanced by	0.000E+00	
	H2O	Enhanced by	0.000E+00	
	C2H2	Enhanced by	0.000E+00	
463.	HCH+HCO=CH3+CO	1.81E+13	.0	.0
464.	HCH+CH3O=CH3+CH2O	1.81E+13	.0	.0
465.	CH2+CH4=2CH3	4.00E+13	.0	.0
466.	CH2+H2=CH3+H	7.00E+13	.0	.0
467.	CH2+H2O=HCH+H2O	3.00E+13	.0	.0
468.	CH2+H=HCH+H	2.00E+14	.0	.0
469.	CH2+O=H+H+CO	3.00E+13	.0	.0
470.	CH2+O=H2+CO	7.83E+12	.0	.0
471.	CH2+O2=CO2+2H	7.83E+12	.0	.0
472.	CH2+O2=O+CH2O	7.83E+12	.0	.0
473.	CH2+O2=H2+CO2	7.83E+12	.0	.0
474.	CH2+O2=H+CO+OH	7.83E+12	.0	.0
475.	CH2+OH=CH2O+H	3.01E+13	.0	.0
476.	CH2+H=CH+H2	3.01E+13	.0	.0
477.	CH2+CO2=CH2O+CO	3.00E+12	.0	.0
478.	CH2+HO2=CH2O+OH	3.01E+13	.0	.0
479.	CH2+H2O2=CH3O+OH	3.01E+13	.0	.0
480.	CH2+HCO=CO+CH3	1.81E+13	.0	.0
481.	CH2+CH2O=HCO+CH3	1.20E+12	.0	.0
482.	CH2+O=CH+OH	3.00E+14	.0	11923.0
483.	CH2O+OH=HCO+H2O	3.43E+09	1,2	-447.0
484.	CH2O+H=HCO+H2	2.19E+08	1,8	3000.0
485.	CH2O+M=HCO+H+M	3.31E+16	.0	81000.0

Nr.	Reaktionen	A	b	Ea
486.	CH ₂ O+O=HCO+OH	1.80E+13	.0	3080.0
487.	CH ₂ O+O ₂ =HO ₂ +HCO	1.23E+06	3.0	52000.0
488.	CH ₂ O+HO ₂ =HCO+H ₂ O ₂	4.40E+06	2.0	12000.0
489.	CH+O=C+OH	1.52E+13	.0	4732.0
490.	CH+O=CO+H	5.70E+13	.0	.0
491.	CH+O ₂ =CO+OH	3.30E+13	.0	.0
492.	CH+O ₂ =HCO+O	3.30E+13	.0	.0
493.	CH+OH=HCO+H	3.00E+13	.0	.0
494.	CH+OH=C+H ₂ O	4.00E+07	2.0	3000.0
495.	CH+CO ₂ =HCO+CO	3.40E+12	.0	690.0
496.	CH+H=C+H ₂	1.50E+14	.0	.0
497.	CH+H ₂ O=CH ₂ O+H	1.17E+15	-.8	.0
498.	CH+H ₂ O=CH ₂ OH	5.71E+12	.0	-755.0
499.	C+O ₂ =CO+O	2.00E+13	.0	.0
500.	C+OH=CO+H	5.00E+13	.0	.0
501.	HCO+O=CO ₂ +H	3.00E+13	.0	.0
502.	HCO+O ₂ =CO ₂ +OH	3.31E+12	-.4	.0
503.	HCO+HO ₂ =CO ₂ +OH+H	3.00E+13	.0	.0
504.	HCO+CH ₃ O=CH ₃ OH+CO	9.04E+13	.0	.0
505.	2HCO=CH ₂ O+CO	4.50E+13	.0	.0
506.	HCO+O ₂ =CO+HO ₂	3.30E+13	-.4	.0
507.	HCO+OH=CO+H ₂ O	3.02E+13	.0	.0
508.	HCO+M=H+CO+M	2.50E+14	.0	16802.0
509.	HCO+H=CO+H ₂	2.00E+14	.0	.0
510.	HCO+O=CO+OH	3.00E+13	.0	.0
511.	2HCO=2CO+H ₂	3.01E+12	.0	.0
512.	CO+O+M=CO ₂ +M	2.51E+13	.0	-4540.0
513.	CO+OH=CO ₂ +H	3.09E+11	.0	735.0
514.	CO+O ₂ =CO ₂ +O	2.51E+12	.0	47690.0
515.	CO+HO ₂ =CO ₂ +OH	6.03E+13	.0	22950.0
516.	H ₂ O ₂ +M=OH+OH+M	1.20E+17	.0	45500.0
517.	H ₂ O ₂ +H=HO ₂ +H ₂	4.79E+13	.0	7950.0
518.	H ₂ O ₂ +H=OH+H ₂ O	1.00E+13	.0	3590.0
519.	H ₂ O ₂ +O=OH+HO ₂	9.55E+06	2.0	3970.0
520.	H ₂ O ₂ +O=O ₂ +H ₂ O	9.55E+06	2.0	3970.0
521.	HO ₂ +H=H ₂ O+O	3.00E+13	.0	1070.0
522.	HO ₂ +H=H ₂ +O ₂	6.61E+13	.0	2130.0
523.	HO ₂ +H=OH+OH	1.40E+14	.0	1073.0
524.	HO ₂ +OH=H ₂ O+O ₂	7.50E+12	.0	.0
525.	HO ₂ +HO ₂ =H ₂ O ₂ +O ₂	2.00E+12	.0	.0
526.	H ₂ +OH=H ₂ O+H	2.14E+08	1,5	3430.0
527.	H ₂ +O ₂ =OH+OH	1.70E+13	.0	47780.0
528.	H+O ₂ =OH+O	1.91E+14	.0	16440.0
529.	H+O ₂ +M=HO ₂ +M	3.61E+17	-.7	.0
	H ₂ O	Enhanced by	1.86E+01	
	CO ₂	Enhanced by	4.20E+00	
	H ₂	Enhanced by	2.90E+00	
	CO	Enhanced by	2.10E+00	
530.	2H+M=H ₂ +M	1.00E+18	-1.0	.0
531.	2H+H ₂ =2H ₂	9.20E+16	-.6	.0
532.	2H+H ₂ O=H ₂ +H ₂ O	6.00E+19	-1.2	.0
533.	2H+CO ₂ =H ₂ +CO ₂	5.49E+20	-2.0	.0
534.	H+OH+M=H ₂ O+M	2.24E+22	-2.0	.0
535.	H+O+M=OH+M	6.02E+16	-.6	.0
	H ₂ O	Enhanced by	5.00E+00	
536.	OH+H ₂ O ₂ =H ₂ O+HO ₂	7.08E+12	.0	1430.0
537.	OH+OH=O+H ₂ O	1.23E+04	2,6	-1878.0
538.	O+HO ₂ =OH+O ₂	1.74E+13	.0	-400.0
539.	O+H ₂ =OH+H	5.13E+04	2,7	6290.0
540.	O+O+M=O ₂ +M	6.17E+15	-.5	.0
541.	O+OH+M=HO ₂ +M	1.00E+17	.0	.0

Tabelle E.1: Modifizierter Mechanismus von Zhang und McKinnon (1995)

Der Geschwindigkeitsausdruck wird mit folgendem modifizierten Arrhenius-Ausdruck beschrieben:

$$k = AT^b \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (\text{E.1})$$

wobei die Aktivierungsenergie E_a in $[\frac{\text{cal}}{\text{mol}}]$ und der präexponentielle Faktor A in $[\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1} \text{K}]$ angegeben ist.

Literaturverzeichnis

- Alzueta, M., Oliva, M. und Glarborg, P.: 1998, Parabenzoquinone pyrolysis and oxidation in a flow reactor, *Int.J.Chem.Kinet.* **30**, 1001–1007.
- Baulch, D., Cobos, C., Cox, R., Frank, P., Haymann, G., Just, T., Kerr, J., Murrels, T., Pilling, M., Troe, J., Walker, R. und Warnatz, J.: 1994, Evaluated kinetic data for combustion modelling supplement I, *J. of Phys. Chem. Ref. Data.* **23**, 847 – 1033.
- Bittner, J. und Howard, J.: 1981, Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame, *Eighteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh* **18**, 1105 – 1116.
- Bowman, C., Hanson, R., Davidson, D., Gardiner Jr., W., Lissianski, J., Smith, G., Golden, D., Frenklach, M. und Goldberg, M.: 1995, GRI-Mech 2.11, [http : //www.me.berkeley.edu/gri_mech](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech).
- Brezinsky, K.: 1986, The high-temperature oxidation of aromatic hydrocarbons, *Prog. Energy Combust.Sci.* **12**, 1 – 24.
- Brezinsky, K., Litzinger, T. und Glassman, I.: 1984, The high-temperature oxidation of the methyl side chain of toluene, *Int.J.Chem.Kinet.* **16**, 1053.
- Bromly, J., Barnes, F., Muris, S., You, X. und Haynes, B.: 1996, Kinetic and thermodynamic sensitivity analysis of the *NO*-sensitised oxidation of methane, *Combust. Sci. Tech.* **115**, 259 – 296.
- Burcat, A. und McBride, B.: 2000, Third millennium thermodynamic database for combustion and air-pollution use, [ftp : //ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics](ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics).
- Chai, Y. und Pfefferle, L.: 1997, An experimental study of benzene oxidation at fuel-lean and stoichiometric equivalence ratio conditions, *Fuel* **77**, 313 – 320.
- Chevalier, C., Warnatz, J. und Melenk, H.: 1990, Automatic generation of reaction mechanisms for the description of the oxidation of higher hydrocarbons, *Bericht Bunsenges. Phys. Chem.* **94**, 1362 – 1367.

- Ciajolo, A. und D'Anna, A.: 1998, Controlling steps in the low-temperature oxidation of n-heptane and iso-octane, *Combustion and Flame* **112**, 617 – 622.
- Dagaut, P., Reuillon, M. und Cathonnet, M.: 1995, Experimental study of the oxidation of n-heptane in a jet stirred reactor from low to high temperatures and pressures up to 40 atm, *Combustion and Flame* **101**, 132 – 140.
- Davis, S., Wang, K., Brezinsky, K. und Law, C.: 1996, Laminar flame speeds and oxidation kinetics of benzene-air and toluene-air-flames, *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute, Pittsburgh* **26**, 1025 – 1033.
- Emdee, J., Brezinsky, K. und Glassman, I.: 1992, A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K, *J. Phys. Chem.* **96**, 2151–2161.
- Fischer, S.: 1968, Zur Messung hoher Temperaturen in strömenden Gasen mit Thermoelementen, *die Technik* **1**, 29–33.
- Frank, P., Herzler, J., Just, T. und Wahl, C.: 1994, High-temperature reactions of phenyl oxidation, *Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute, Pittsburgh* **25**, 833 – 840.
- Frenklach, M., Clary, D., Gardiner, W. und Stein, S.: 1985, Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene, *Twentieth Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute, Pittsburgh* **20**, 887 – 901.
- Fristom, R. und Westenberg, A.: 1965, Flame structure, *Mac-Graw-Hill Company*.
- Goldstein, R.: 1970, Measurements in heat transfer, *Springer Verlag*.
- Guéret, C.: 1989, *Elaboration d' un model cinétique pour l' oxidation du kerosene et d' hydrocarbures représentatifs*, Dissertation, Université d' Orléans.
- Haynes, B. und Wagner, H.: 1980, Soot formation, *Prog. Energy. Comb. Sci.* **7**, 229 – 273.
- Heitor, M. und Moreira, A.: 1993, Thermocouples and sample probes for combustion studies, *Prog. Energy Combust. Sci.* **19**, 259–278.
- Herzler, J.: 1994, *Untersuchungen der Reaktionen von Russvorläufermolekülen mit Hilfe der Stosswellentechnik*, Dissertation, Universität Stuttgart.
- Horn, C.: 1997, *Untersuchungen von Hochtemperaturpyrolyse und -oxidation cyclischer Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Stosswellentechnik und der UV - Spektroskopie*, Dissertation, Universität Stuttgart.

- Just, T.: 2000, Persönliche Mitteilung.
- Kee, R., Smooke, M. und Miller, J.: 1992, Premix: A fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames, *Sandia Report, SAND85-8240*.
- Knuispel, R., Koch, R., Siese, M. und Zetzsch, C.: 1990, Adduct formation of *OH* radicals with benzene, toluene and phenol and consecutive reactions of the adducts with NO_x and O_2 , *Ber. Bunsen P. Chem.* **94**, 1375.
- Kremer, H. und Russmann, H.: 1970, Beitrag zur Temperaturmessung in laminaren Vormischflammen mittels Thermoelementen, *VDI-Berichte, Gruppe 5- Messen und Regeln* **146**, 165–172.
- Lin, C. und Lin, M.: 1987, Kinetics of the $C_6H_5 + O_2$ reaction. abstract 7. presented at eastern st. section, *The Combustion Institute Fall Meeting*.
- Lindstedt, R. und Skevis, G.: 1994, Detailed kinetic modeling of premixed benzene flames, *Combustion and Flame* **99**, 551 – 561.
- Liu, R., Morokuma, K., Mebel, A. und Lin, M.: 1996, Ab initio study of the mechanism for the thermal decomposition of the phenoxy radical, *J. Phys. Chem.* **100**, 9314 – 9322.
- Lovell, A., Brezinsky, K. und Glassmann, I.: 1989, Benzene oxidation perturbed by NO_2 addition, *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh* **22**, 1063 – 1074.
- Lutz, A., Kee, R. und Miller, J.: 1988, Senkin: A fortran program for prediction homogenous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis, *Sandia Report, SAND87-8248*.
- Madronich, S. und Felder, W.: 1985, Kinetics and mechanism of the reaction of *OH* with benzene over 790 - 1410 K, *J. Phys. Chem.* **89**, 3556.
- McAdams, W.: 1954, Heat transmission, *McGraw-hill Book Co., New York and London*.
- McLain, A., Jachimowski, C. und Wilson, C.: 1979, Chemical kinetic modeling of benzene and toluene oxidation behind shock waves, *NASA Technical Report TP-1472*.
- Merker, G. und Stiesch, G.: 1999, Technische Verbrennung, Motorische Verbrennung, *B.G.Teubner Stuttgart Leipzig*.
- Miller, J. und Melius, C.: 1992, Kinetic and thermodynamics issues in the formation of aromatic compounds in flames in aliphatic fuels, *Combust. Flame* **91**, 21–39.
- Mulcahy, M.: 1973, Gas kinetics : Studies in modern chemistry, *Thomas Nelson and Sons*.

- Naumann, C.: 1998, *Reaktionen von Methyl mit Sauerstoff und Stickstoffmonoxid und die O₂-Vibrationsrelaxation bei verbrennungsrelevanten Temperaturen*, Dissertation, Universität Stuttgart.
- Norrish, R. und Taylor, G.: 1956, The oxidation of benzene, *Proc. R. Soc.* p. 160.
- Oertel, H. J.: 1994, *Aerothermodynamik*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Prucker, S., Meier, W. und Stricker, W.: 1994, A flat flame burner as calibration source for combustion research: Temperatures and species concentrations of premixed H₂/air flames, *Rev. Sci. Instrum.* **65** **9**, 2908–2911.
- Roesler, J.: 1998, An experimental and two-dimensional modeling investigation of combustion in a laminar non-plug-flow reactor, *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute, Pittsburgh* **27**, 287 – 293.
- Roy, K.: 1999, *Kinetische Untersuchungen von Hochtemperaturpyrolyse und -oxidation von Cyclopentadien und Cyclopentadienyl mit Hilfe der Stosswellentechnik*, Dissertation, Universität Stuttgart.
- Roy, K., Horn, C., Frank, P., Slutsky, V. und Just, T.: 1998, High-temperature investigations on the pyrolysis of cyclopentadien, *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute, Pittsburgh* **27**, 329 – 336.
- Rupley, F. und Miller, J.: 1991, Chemkin-2: A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics, *Sandia Report, SAND89-8009B*.
- Ruy, C.: 1996, *Reaktionskinetische, experimentell validierte Modellierung der Schadstoffbildung NO_x, CO und CH₂O von technischen, laminaren Vormischflammen unter Berücksichtigung der Wärmeabgabe durch Gasstrahlung*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum.
- Sawyer, R.: 1992, Reformulated gasoline for automotivate emissions, *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute, Pittsburgh* **24**, 1423 – 1432.
- Schelb, D.: 2000, *Vergleich und Verbesserung von Reaktionsmechanismen zur NO/CH₄-Kinetik für T > 920 K anhand von Strömungsreaktor- und Rührkesselexperimenten*, Dissertation, Universität Stuttgart.
- Stefan, J.: 1874, Sitzungsberichte, *Akad. Wiss. Wien II* **68**, 325.
- Troe, J.: 1974, Fall-off curves of unimolecular reactions, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 478 – 488.
- Troe, J.: 1983, Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. i. strong collision rate constants, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 161 – 169.

- Venkat, C., Brezinsky, K. und Glassman, I.: 1982, High-temperature oxidation of aromatic hydrocarbons, *Nineteenth Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute, Pittsburgh* **19**, 143 – 152.
- Wang, H. und Brezinsky, K.: 1998, Computational study on the thermochemistry of cyclopentadiene derivatives and kinetics of cyclopentadienone thermal decomposition, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1530–1541.
- Warnatz, J., Maas, U. und Dibble, R.: 1997, Verbrennung, Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffbildung, *Springer Verlag Berlin-Heidelberg*, 2. Auflage.
- Yu, T. und Lin, M.: 1984, Kinetics of the phenyl radical reaction with ethylene : An RRKM theoretical analysis of low and high temperature data, *Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion/ The Combustion Institute, Pittsburgh*.
- Zhang, H.-Y. und McKinnon, J.: 1995, Elementary reaction modeling of high-temperature benzene combustion, *Combust. Sci. and Tech.* **107**, 261–300.
- Zhong, X. und Bozzelli, J.: 1997, Thermochemical and kinetic analysis on the addition reactions of H , OH , O and HO_2 with 1,3 cyclopentadiene, *Int.J.Chem.Kinet.* **29**, 893–3913.
- Zhong, X. und Bozzelli, J.: 1998, Thermochemical and kinetic analysis of the H , OH , HO_2 , O and O_2 association reactions with cyclopentadienyl radical, *J.Phys.Chem.A* **102**, 3537–3555.
- Zierep, J.: 1990, Grundzüge der Strömungslehre, *G.Braun, Karlsruhe*.

