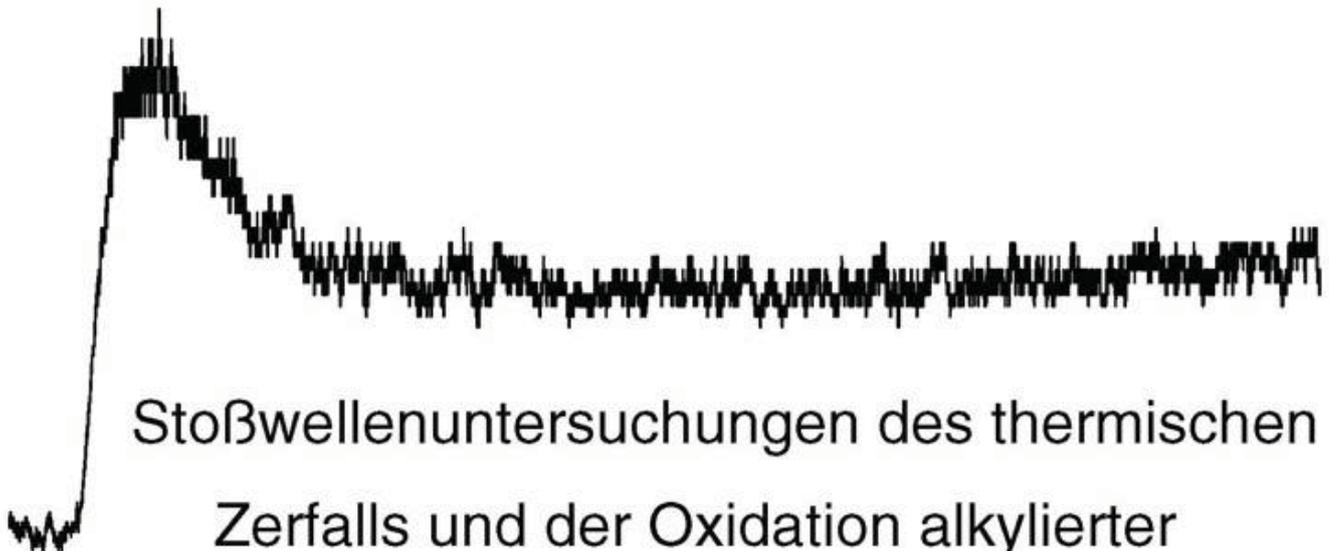


Andreas Gebert



Stoßwellenuntersuchungen des thermischen
Zerfalls und der Oxidation alkylierter
aromatischer Kohlenwasserstoffe



Cuvillier Verlag Göttingen

Stoßwellenuntersuchungen des thermischen Zerfalls und der Oxidation alkylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Andreas Gebert

aus Offenburg

Dekan: Prof. Dr. M. Metzler
1. Gutachter: Prof. Dr. H. Hippler
2. Gutachter: PD Dr. R. Suntz

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Gebert, Andreas:

Stoßwellenuntersuchungen des thermischen Zerfalls und der Oxidation
alkylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe / von Andreas Gebert. -

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2001

Zugl.: Karlsruhe, Univ. (TH), Diss., 2001

ISBN 3-89873-338-6

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2002

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2001

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-338-6

Vielen Dank, Herr Prof. Dr. H. Hippler, für die stete Diskussionsbereitschaft, für die engagierte Förderung und die fachliche Unterstützung dieser Arbeit.

Ein großer Dank geht auch an alle Mitarbeiter der Arbeitsgruppe, insbesondere möchte ich Herrn R. Fernandes und Herrn R. Eng für die Unterstützung bei den Experimenten und Frau E. Goos für die wertvolle Hilfe in allen Computerangelegenheiten danken.

Ich danke auch allen Mitarbeitern der Werkstatt und der Elektronikwerkstatt. Stellvertretend für alle Mitarbeiter möchte ich hier den Leitern danken, Herrn Baltz und Herrn Waltz von der Werkstatt sowie Herrn Zerrath als Leiter der Elektronikwerkstatt. Ein herzliches Dankeschön gilt auch Frau P. Hibomvschi für die Hilfe bei der Bewältigung vieler technischer Probleme.

Zum Schluss möchte ich mich bei meinen Eltern sowie bei meiner Frau Manuela herzlich bedanken für die tolle Unterstützung während des Studiums.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung	3
3. Theoretische Grundlagen	6
3.1. Die Stoßwellenmethode	6
3.1.1. Beschreibung von Stoßwellen	6
3.1.2. Die Berechnung der idealen Stoßwellendaten	8
3.1.3. Die Bestimmung der realen Stoßwellendaten durch Iteration.....	13
3.2. Grundlagen unimolekularer Reaktionen	15
4. Experimenteller Teil	18
1.1 Die Stoßwellenapparatur	18
4.1.1. Das Edelstahl-Stoßrohr	18
4.1.2. Das Aluminium-Stoßrohr	22
4.2. Das Gasmischsystem	23
4.3. Verwendete Substanzen	24
4.4. Das optische Nachweissystem	25
4.4.1. Die ARAS-Technik	25
4.4.2. Die Kalibrierung der ARAS-Lampe	27
4.4.3. Die UV-Absorptionsexperimente	30
4.5. Simulationsverfahren zur Auswertung der Experimente	31
5. Die Pyrolyse dialkylierter Benzole	32
5.1. Allgemeines	32
5.1.1. Einführung in die Pyrolysechemie alkylierter Aromaten	32
5.1.2. Allgemeine Fehlerbetrachtung.....	37
5.2. Das System p-Xylol	39
5.2.1. Der Zerfall von p-Chinodimethan.....	39
5.2.1.1. Allgemeines.....	39
5.2.1.2. H-ARAS-Experimente	40
5.2.1.3. UV-Absorptionsexperimente.....	45

5.2.2. Der Zerfall von 4-Methylbenzyl.....	49
5.2.2.1. Allgemeines	49
5.2.2.2. H-ARAS-Experimente	51
5.2.2.3. UV-Absorptionsexperimente	62
5.2.3. Der Zerfall von p-Xylol	66
5.2.3.1. H-ARAS-Experimente	67
5.2.3.2. UV-Absorptionsexperimente	72
5.2.4. Ein Vergleich der Experimente im System para-disubstituierter Benzole	75
5.3. Das System o-Xylol.....	78
5.3.1. Allgemeines.....	78
5.3.2. Der Zerfall von 2-Methylbenzyl.....	79
5.3.3. Der Zerfall von o-Xylol.....	84
5.4. Das System m-Xylol.....	86
5.4.1. Allgemeines.....	86
5.4.2. Der Zerfall von 3-Methylbenzyl.....	87
5.4.3. Der Zerfall von m-Xylol.....	89
5.5. Ein Vergleich der Systeme ortho-, meta- und para-Xylol	91
6. Die Oxidation von p-Xylol	95
6.1. Allgemeines	95
6.2. Die Reaktion p-Xylol + Sauerstoff.....	97
6.3. Die Reaktion 4-Methylbenzyl + Sauerstoff	103
7. Ausblick	110
8. Anhang.....	111
8.1. Zusammenstellung der experimentellen Daten.....	111
8.2. Normalschwingungsfrequenzen von p-Xylol	118
8.3. Bildungsenthalpien.....	119
8.4. Zusammenfassung aller Reaktionen.....	120
9. Literatur.....	122

1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der thermische Zerfall von dialkylierten Benzolen sowie die Oxidation von p-Xylol hinter reflektierten Stoßwellen untersucht. Zur Verfolgung der Kinetik wurde die zeitaufgelöste Atom-Resonanz-Absorptionsspektroskopie angewandt. Zusätzliche zeitaufgelöste UV-Absorptionsmessungen im Wellenlängenbereich von 250 – 280 nm ergänzten die Untersuchungen.

Zur Interpretation aller experimentellen Konzentrations-Zeit-Profile der Pyrolyse-Experimente wurde ein einheitliches Reaktionsmodell entwickelt. Die Startreaktion bei der Pyrolyse der Xylole verläuft unter Bildung von Methylbenzyl-Radikalen und Wasserstoff-Atomen



Die Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Geschwindigkeitskoeffizienten R_{x1} lassen sich im Temperaturbereich von 1300 – 1800 K und bei Drücken von 1,6 – 4 bar durch folgende Arrhenius-Gleichungen darstellen:

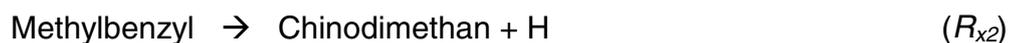
$$\text{o-Xylol: } k_{xo1} = (1 \pm 0,3) \cdot 10^{16} \cdot \exp\left\{-378 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1}$$

$$\text{m-Xylol: } k_{xm1} = (1 \pm 0,3) \cdot 10^{16} \cdot \exp\left\{-382 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1}$$

$$\text{p-Xylol: } k_{xp1} = (1 \pm 0,3) \cdot 10^{16} \cdot \exp\left\{-380 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1}.$$

Die Zerfallsgeschwindigkeiten der drei Xylole sind also im Rahmen der Messgenauigkeit gleich groß.

Im Gegensatz zu den relativ stabilen Benzyl-Radikalen reagieren die Methylbenzyl-Radikale in einer schnellen Folgereaktion (R_{x2}) weiter. Dabei bildet sich ein weiteres H-Atom und ein Molekül mit der Summenformel C_8H_8 . Dieses wurde in dieser Arbeit als Chinodimethan identifiziert.



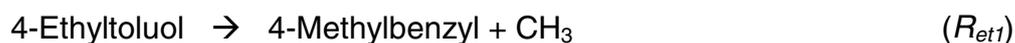
Die Reaktion R_{x2} wurde durch den Einsatz der folgenden Vorläufer-Substanzen untersucht: o-, m- und p-Xylylbromid und im para-System zusätzlich 4-Ethyltoluol. Alle Vorläufer bilden bei thermischer Anregung unter Abspaltung von Br- bzw. CH_3 -Radikalen Methylbenzyl. Es wurden folgende Arrhenius-Parameter für die Reaktion R_{x2} im Temperaturbereich von 1200 – 1600 K ermittelt:

$$\text{2-Methylbenzyl: } k_{xo2} = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} \cdot \exp\left\{-310 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1}$$

$$\text{3-Methylbenzyl: } k_{xm2} = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} \cdot \exp\left\{-340 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1}$$

$$\text{4-Methylbenzyl: } k_{xp2} = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} \cdot \exp\left\{-295 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1} .$$

Zusätzlich wurde die Zerfallsgeschwindigkeit der Reaktion



ermittelt. Es wurde Übereinstimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion R_{et1} mit Literaturwerten [61] der entsprechenden Reaktion von Ethylbenzol (R_{eb1}) gefunden. Der gleiche Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten wurde für den Zerfall von 1,4-Diethylbenzol (R_{db1}) gefunden, welches als Vorläufer-Substanz für die Bildung von p-Chinodimethan dient:



4-Ethylbenzyl zerfällt in einer schnellen Folgereaktion unter einer weiteren Methyl-Abspaltung zu p-Chinodimethan. Bei hohen Temperaturen ($T > 1400 \text{ K}$) konnte so der Einfluss ermittelt werden, der durch H-Atom-Bildung beim Zerfall von p-Chinodimethan auf die H-Atom-Konzentrations-Zeit-Profile des Pyrolyse-Systems von p-Xylol entsteht.

Weiterhin wurden bimolekulare Reaktionskanäle in dem Pyrolyse-System der Xylole identifiziert und die Arrhenius-Parameter dieser Reaktionen mit Hilfe von Modellrechnungen abgeschätzt.

Für p-Xylol wurden die Untersuchungen ausgedehnt auf den Einfluss von molekularem Sauerstoff auf das Reaktionssystem. zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse benötigt man die bimolekularen Reaktionen



Eine Abschätzung der Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktionen R_{ox1} und R_{ox2} wurde durchgeführt, indem UV-Absorptionsexperimente zur Oxidation von p-Xylol ausgewertet wurden bzw. H- und O-ARAS-Experimente im System 4-Methylbenzyl/ O_2 interpretiert wurden. Weiterhin wurde ein vereinfachtes Reaktionssystem für die Oxidation von p-Xylol entwickelt, das die wichtigsten einleitenden Oxidationsschritte enthält und die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit adäquat widerspiegelt.

2 Einleitung

Aromatische Kohlenwasserstoffe sind nicht nur in der organischen Chemie als Lösemittel und als Reaktionspartner von großem Interesse, sie sind seit Einführung des bleifreien Benzins auch ein wesentlicher Bestandteil moderner Kraftstoffe. Grund dafür ist die hohe Klopfestigkeit dieser Aromaten [1]. Deshalb werden Benzol sowie alkylierte Aromaten wie Toluol, Xylol, Trimethylbenzol und Ethylbenzol als Ersatz von Tetraethylblei in Mengen von 25 bis 42 % der Gesamtkraftstoffmenge eingesetzt [2,3]. Die Verwendung von Benzol ist jedoch aus toxischen Gründen auf maximal 1 % limitiert. Auch in Flugzeugtreibstoffen finden diese Aromaten aufgrund ihrer hohen Energiedichte Verwendung.

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entstehen Schadstoffe. Eine Reduzierung dieser Schadstoffe im Verkehrsbereich wird durch ständig erhöhte Umweltauflagen gefordert. Die Bildung von Stickoxiden, Kohlenmonoxid, Ruß und Kohlenwasserstoffen sollte möglichst vermieden werden.

Um die Effizienz von Motoren zu verbessern und Schadstoffe in den Abgasen zu verringern, gibt es zwei sich idealerweise ergänzende Ansatzmöglichkeiten:

- i.) Innovationen im Bereich der Fahrzeug- und Motortechnik.
- ii.) Verbesserungen bei der Kraftstoffzusammensetzung.

Dazu ist es sinnvoll und notwendig, die Verbrennungsbedingungen zuverlässig simulieren zu können. Neben strömungsmechanischen und thermodynamischen Aspekten steht das Verständnis der bei der Verbrennung ablaufenden chemischen Prozesse im Blickpunkt des Interesses. Man benötigt zur Beschreibung dieser Vorgänge ein detailliertes chemisches Modell, in dem möglichst alle wichtigen Elementarreaktionen der beteiligten Spezies enthalten sind. Das können – je nach Reaktionsbedingungen – einige tausend Elementarreaktionen sein (siehe z.B.: GRI-Mechanismus [4]). Für eine solche kinetische Modellierung ist eine gute Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeiten im verbrennungsrelevanten Temperaturbereich unabdingbar, damit die wichtigen Reaktionen extrahiert werden können, um das Reaktionssystem zu vereinfachen.

Verbrennungen werden im allgemeinen mit einem Zündvorgang [1] eingeleitet. Eigenschaften wie die Zündverzugszeit (Induktionszeit) bei Selbstzündungsprozessen sind entscheidende Parameter für das Auftreten des Motorklopfens.

Solche Prozesse laufen nach Radikalkettenmechanismen ab. Neben Kettenverzweigungsreaktionen sind die einleitenden radikalbildenden Reaktionen die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte. Es werden zwei mögliche Startreaktionen diskutiert:

i.) Der unimolekulare Zerfall eines Brennstoffmoleküls in kleinere radikalische Bruchstücke.

ii.) Die bimolekulare Reaktion eines Brennstoffmoleküls mit molekularem Sauerstoff unter Bildung eines Hydroperoxy-Radikals.

Da in den Kraftstoffen bis zu 200 verschiedene Kohlenwasserstoffe enthalten sind, ist es wichtig, ihre Eigenschaften als Radikalbildner und auch als Radikalfänger zu kennen und zu verstehen. Diese sind bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen schon weitestgehend untersucht worden und es liegen gesicherte und konsistente Datensätze über die Geschwindigkeitskoeffizienten der Zerfallsreaktionen sowie über die Mechanismen der Oxidation vor [4].

Dagegen ist die Pyrolyse der aromatischen Kohlenwasserstoffe bisher nur unzureichend verstanden. Für die einfachsten Aromaten, Benzol [5-9] und Toluol [10-19], ist ein stimmiges Bild für die Zerfallsmechanismen vorhanden. Jedoch sind die genauen Mechanismen der Zerfälle der primär gebildeten Radikale Phenyl und Benzyl nicht widerspruchsfrei geklärt [20,21]. Auch der Einfluss von Sauerstoff auf die einleitenden Reaktionen ist nicht genau bekannt.

Noch weniger weiss man über die Reaktivität von mehrfach alkylierten Aromaten. Die einfachsten Vertreter dieser Substanzklasse sind die Xylole. Als einleitende unimolekulare radikalbildende Reaktionsschritte werden sowohl ein C-H-Bindungsbruch, was zum Methylbenzyl-Radikal führt, als auch ein C-C-Bindungsbruch unter Bildung von Methylphenyl-Radikalen diskutiert [22]. Es spricht mittlerweile viel dafür, dass der H-abspaltende Kanal bei Temperaturen kleiner 2000 K dominiert [22,23]. Über das Schicksal des Methylbenzyl-Radikals ist nur bekannt, dass es unter einer weiteren H-Atom-Abspaltung zu Chinodimethan (Summenformel C_8H_8) reagiert. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion wurde bisher nur für das 4-Methylbenzyl experimentell bestimmt [24]. Für m-Xylol ist ein derartiges chinoides System nicht bekannt, das 3-Methylbenzyl-Radikal müsste demnach ein Biradikal bilden, was thermodynamisch wesentlich ungünstiger ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Pyrolyse-Chemie der Xylole und weiterer dialkylierter Benzole detailliert untersucht, ferner werden Unterschiede in der Reaktivität im Vergleich mit Toluol aufgezeigt. Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses unimolekularer Folgereaktionen der Methylbenzyl-Radikale auf den Pyrolysemechanismus und auf das Oxidationssystem dieser Aromaten. Eine direkte Reaktion von Sauerstoff mit alkylierten Benzolen als einleitender radikalbildender Schritt wird ebenfalls diskutiert [25-29]. In dieser Arbeit wird die Geschwindigkeit dieser Reaktion abgeschätzt und der Einfluss dieser Reaktion auf den Oxidationsmechanismus des p-Xylols beschrieben.

Um solche Prozesse bei hohen Temperaturen, wie sie bei Verbrennungsprozessen auftreten, untersuchen zu können, wird in dieser Arbeit eine oft benutzte, relativ einfache Methode angewandt: die Stoßwellentechnik erlaubt es, Gase in sehr kurzer Zeit auf Temperaturen bis einige tausend Kelvin aufzuheizen. Allerdings ist die Messzeit auf wenige Millisekunden beschränkt, wodurch nur hinreichend schnelle Prozesse untersucht werden können. Die bei der Entstehung dieser Arbeit verwendeten Stoßrohre sind für einen Druckbereich von 0,1 bar bis etwa 10 bar ausgelegt und sind für Untersuchungen in einem Temperaturbereich von 1000 bis 3000 K gut geeignet.

Die Kinetik der Zerfallsprozesse wird bestimmt durch zeitaufgelöste Messung der H-Atom-Konzentration mit Hilfe der Atom-Resonanz-Absorptionsspektroskopie (ARAS) [46]. Diese Methode ist sehr sensitiv und spricht sehr selektiv auf eine bestimmte Spezies an. Um die Resultate der ARAS-Messungen zu ergänzen, werden zusätzlich zeitaufgelöste UV-Absorptionsmessungen in einem Wellenlängenbereich von 240 – 280 nm hinter reflektierten Stoßwellen durchgeführt, da organische Moleküle mit konjugierten π -Elektronen-Systemen starke Absorptionsbanden in diesem Wellenlängenbereich haben (p-Chinodimethan, 4-Methylbenzyl [22]).

Im Verlauf dieser Arbeit werden viele Reaktionen zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse benutzt. Die Reaktionen werden mit einem Index versehen, damit sofort zu erkennen ist, in welchem System man sich befindet. Zum Beispiel steht x allgemein für die Xylol-Systeme, dahinter ist eine Angabe über das betreffende Isomer (o, m oder p) angegeben. db steht für 1,4-Diethylbenzol, br für eine Beteiligung Br-haltiger Spezies und ox für Reaktionen im System p-Xylol/Sauerstoff. Alle verwendeten Reaktionen sind in Anhang 8.4 zusammengestellt mit einem Verweis auf die entsprechende Stelle in dieser Arbeit.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Die Stoßwellenmethode

3.1.1 Beschreibung von Stoßwellen

In *Abb.3.1* ist das Prinzip der Entstehung einer Stoßwelle schematisch dargestellt. Ein Stoßrohr besteht aus zwei Teilen, einem Hochdruckteil und einem Niederdruckteil, die durch eine Membran getrennt sind (①). Wird das Treibgas im Hochdruckteil verdichtet, steigt entsprechend auch die Kraft, die auf die Membran wirkt, bis diese schließlich birst. Man kann sich das Treibgas als einen Kolben vorstellen, der mit beschleunigter Bewegung in das Messgas läuft und dieses komprimiert. Es entsteht eine Verdichtungswelle (②), die sich mit Schallgeschwindigkeit in das Niederdruckgas fortbewegt.

Da die Schallgeschwindigkeit in Gasen gemäß Gleichung (3.1) proportional zur Wurzel der Temperatur ist und die Temperatur des Gases durch die adiabatische Kompression der Verdichtungswelle ansteigt, werden nachfolgende Verdichtungswellen immer schneller und heizen das Messgas weiter auf (③ und ④):

$$a = \sqrt{\kappa \cdot \frac{R}{M} \cdot T} \quad \left(\kappa = \frac{C_p}{C_v} \right) \quad (3.1)$$

mit der Schallgeschwindigkeit a und dem Adiabatenexponenten κ , der als Quotient der spezifischen Wärmekapazitäten pro Masse bei konstantem Druck (C_p) bzw. bei konstantem Volumen (C_v) ausgedrückt wird. R ist die Gaskonstante, T die Temperatur und M die mittlere Molmasse des Gases.

Als Folge vieler Verdichtungswellen entsteht die Stoßwelle. An dem Punkt, an dem alle Verdichtungswellen aufeinandertreffen, erhält man die Stoßfront (⑤). Diese ist nahezu eben und hat eine Dicke von wenigen mittleren freien Weglängen. Sie ist gekennzeichnet durch einen plötzlichen Anstieg der Temperatur, des Druckes und der Dichte des Messgases. Die Stoßfront bewegt sich mit Überschallgeschwindigkeit – bezogen auf das kalte Niederdruckgas – in das Gas hinein und ist wesentlich schneller als die Kontaktfläche zwischen Treibgas und Messgas.

Am Stoßrohrende wird die Stoßwelle reflektiert, und die reflektierte Welle läuft in das bereits heiße Messgas hinein und heizt dieses noch weiter auf (⑥).

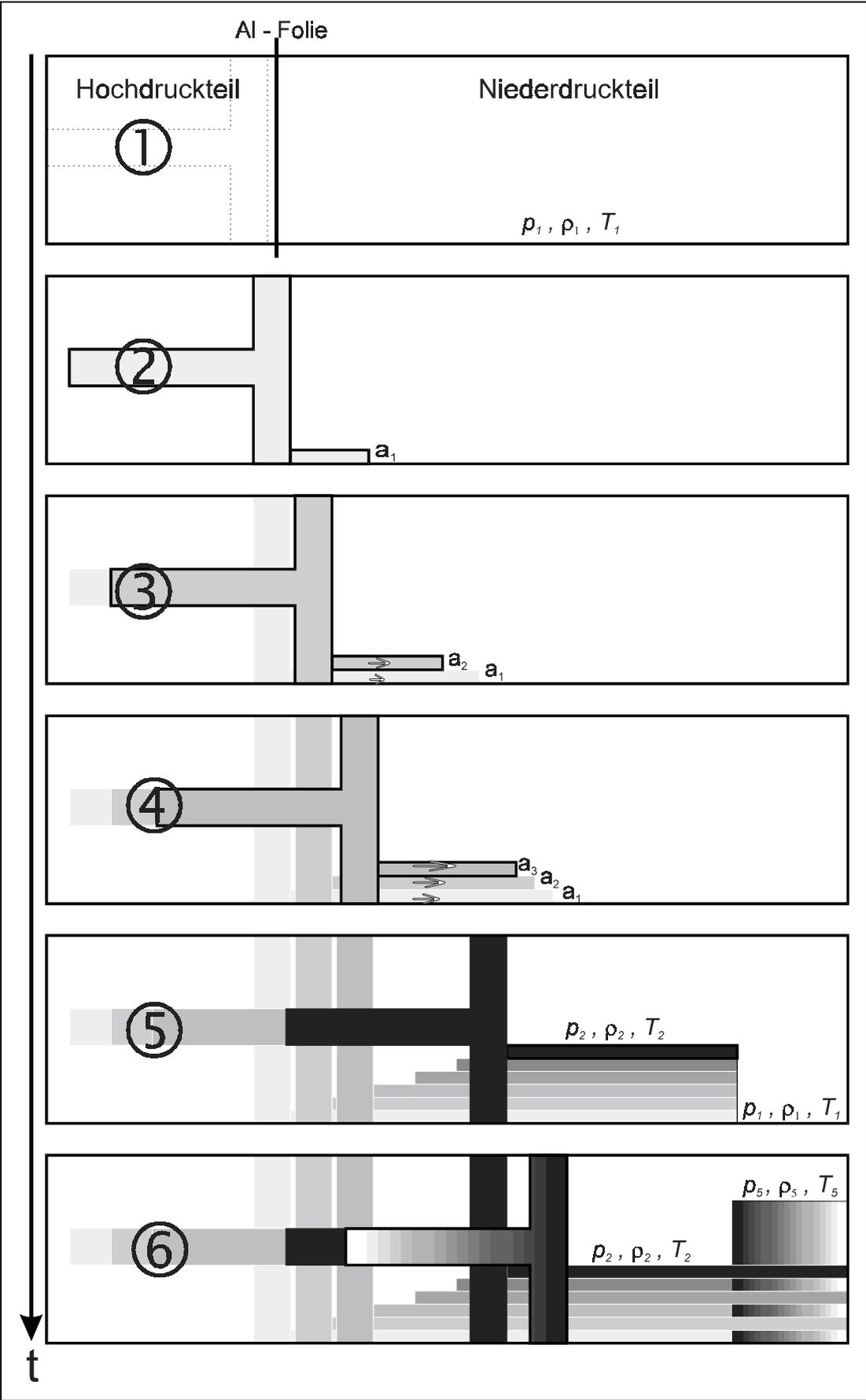


Abb.3.1: Schematische Darstellung zur Entstehung einer Stoßwelle.

Analog laufen in den Hochdruckteil Verdünnungswellen hinein. Dabei entstehen jedoch keine Diskontinuitäten, sondern es bildet sich der sogenannte Verdünnungsfächer aus.

Die Messzeit ist einerseits begrenzt durch das Eintreffen der Kontaktfläche an der Stelle, an der die spektroskopischen Messungen durchgeführt werden. Andererseits begrenzt die Breite der Schliere der einfallenden bzw. reflektierten Stoßwelle die Anfangsmesszeit. Die Schliere entsteht dadurch, dass der Analysenlichtstrahl durch die Dichteänderung in der Stoßfront abgelenkt wird und somit nicht mehr detektiert werden kann. Dadurch kann innerhalb der ersten Mikrosekunden (5 – 10 μs) die Reaktion nicht verfolgt werden. Der zeitliche Ablauf der Vorgänge, die bei der Entstehung einer Stoßwelle ablaufen, ist in *Abb.3.2* skizziert.

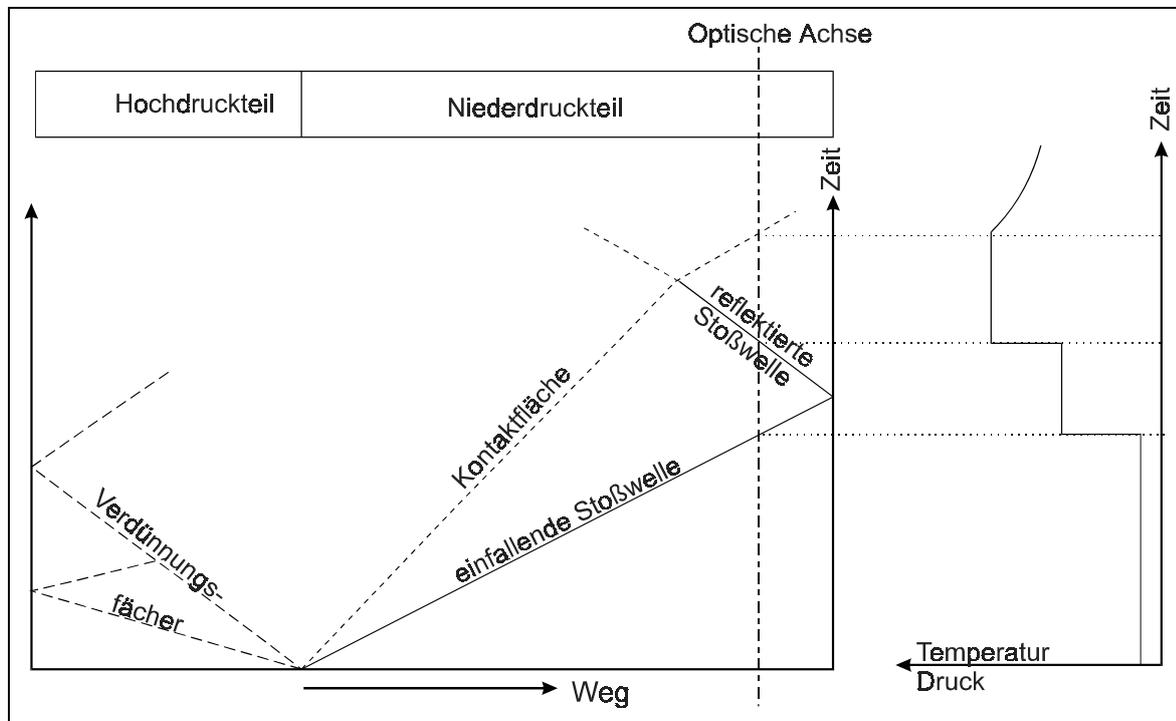


Abb.3.2: Weg-Zeit-Diagramm zur Entstehung einer Stoßwelle [18].

3.1.2 Die Berechnung der idealen Stoßwellendaten

Da die direkte Messung der Temperatur und der Dichte in der Stoßwelle äußerst schwer zu realisieren ist, bedient man sich einer rechnerischen Methode zur Bestimmung der Stoßwellendaten (eine ausführliche Beschreibung findet sich z.B. in [30] und [31]). Das Ziel dieser Methode ist es, aus den Anfangsdaten des Messgases (Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Gasgemisches) und

der messbaren Stoßwellengeschwindigkeit die Zustandsdaten in der einfallenden und der reflektierten Stoßwelle zu berechnen. Dieses stellt im wesentlichen ein hydrodynamisches Problem dar. Im folgenden sei die Vorgehensweise kurz skizziert.

Zunächst müssen noch einige vereinfachende Annahmen getroffen werden, damit das System gut zu lösen ist: Das Verhalten aller Gase im Stoßrohr sei ideal. Das Bersten der Aluminium-Membran erfolge plötzlich und ohne Wechselwirkungen mit den eingesetzten Gasen. Impuls- und Energieübertragungen der Stoßwelle auf die Rohrwand werden vernachlässigt.

Zur Lösung der hydrodynamischen Gleichungen legt man ein mit Stoßwellengeschwindigkeit mitbewegtes Koordinatensystem zugrunde (Methode von LAGRANGE), wobei die Stoßfront den Koordinatenursprung darstellt (unter der Bedingung, die Geschwindigkeit der Stoßwelle sei konstant). Dadurch ist die Strömungsgeschwindigkeit relativ zur Stoßfront im kalten Messgas größer als nach der einfallenden Stoßwelle, da – in der Betrachtungsweise eines ruhenden Koordinatensystems – die Stoßwelle dem Messgas eine Strömungsgeschwindigkeit u in der Ausbreitungsrichtung der Welle erteilt. Für die Gleichgewichtsbedingungen vor und hinter der Stoßfront gelten der Massen-, Impuls- und Energieerhaltungssatz. Diese im eindimensionalen, mitbewegten Koordinatensystem als RANKINE-HUGONIOT-Gleichungen bekannten Erhaltungssätze lauten:

$$\rho_1 \cdot u_1 = \rho_2 \cdot u_2 \quad \text{Masse} \quad (3.2)$$

$$\rho_1 \cdot u_1^2 + p_1 = \rho_2 \cdot u_2^2 + p_2 \quad \text{Impuls} \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{2} \cdot u_1^2 + E_1 + \frac{p_1}{\rho_1} = \frac{1}{2} \cdot u_2^2 + E_2 + \frac{p_2}{\rho_2} \quad \text{Energie} \quad (3.4a)$$

$$\text{bzw.} \quad \frac{1}{2} \cdot u_1^2 + H_1 = \frac{1}{2} \cdot u_2^2 + H_2 \quad (3.4b)$$

mit der Massendichte ρ_i und der Energie (E_i) bzw. Enthalpie (H_i) pro Masseneinheit. Hier und im weiteren Verlauf dieser Arbeit haben die Indices folgende Bedeutung:

- 1 → Zustände vor der Stoßfront
- 2 → Zustände hinter der einfallenden Stoßwelle
- 5 → Zustände hinter der reflektierten Stoßwelle.

Gleichung (3.2) gibt an, dass die in die Stoßfront eindringende Masse gleich ist wie die aus der Stoßzone austretende Masse. Die Impulserhaltung (3.3) wird durch eine Druckdifferenz zwischen den beiden Seiten der Stoßfront gewährleistet. Die Abnahme an kinetischer Energie sorgt schließlich für eine Enthalpiezunahme in der Stoßwelle (3.4).

Zur Lösung dieses Gleichungssystems sind noch zwei weitere wichtige Beziehungen nötig: die thermische und die kalorische Zustandsgleichung für ein ideales Gas:

Thermische Zustandsgleichung:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{bzw.} \quad p = \rho \cdot \frac{R}{M} \cdot T \quad (3.5)$$

Kalorische Zustandsgleichung:

$$E_2 - E_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT \quad \text{für } C_V = C_V(T): \quad (3.6a)$$

$$\text{bzw. } E_2 - E_1 = C_V \cdot (T_2 - T_1) \quad \text{für } C_V = \text{konstant.} \quad (3.6b)$$

Durch Einsetzen dieser Beziehungen in den Energieerhaltungssatz erhält man ein System mit drei Gleichungen und vier Unbekannten: u_1 , u_2 , p_2 und ρ_2 . Da u_1 der Stoßwellengeschwindigkeit entspricht und diese experimentell leicht zu bestimmen ist, gibt man die gesuchten Größen als Funktion von u_1 an. Durch Einführung der Mach-Zahl M_1 , die das Verhältnis zwischen der Stoßwellengeschwindigkeit u_1 und der Schallgeschwindigkeit a_1 vor der Stoßfront angibt, erhält man eine dimensionslose, allgemeingültige Form:

$$M_1 = \frac{u_1}{a_1}. \quad (3.7)$$

Damit sind alle Voraussetzungen gegeben, um aus den bekannten Daten vor der Stoßfront die entsprechenden Größen hinter der einfallenden Welle zu berechnen. Die drei Bestimmungsgleichungen lauten:

$$p_2 = p_1 \cdot \frac{2 \cdot \kappa \cdot M_1^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \quad (3.8)$$

$$\rho_2 = \rho_1 \cdot \frac{(\kappa + 1) \cdot M_1^2}{(\kappa - 1) \cdot M_1^2 + 2} \quad (3.9)$$

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{2 \cdot \kappa \cdot M_1^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \right) \cdot \left(\frac{(\kappa - 1) \cdot M_1^2 + 2}{(\kappa + 1) \cdot M_1^2} \right). \quad (3.10)$$

Werden zeitabhängige Messungen in der einfallenden Stoßwelle durchgeführt, muss eine Zeitkompression

$$\tau = \rho_2 / \rho_1 \quad (3.11)$$

berücksichtigt werden, da das Messgas dort eine endliche Strömungsgeschwindigkeit besitzt. Die reale Reaktionszeit t_{Sys} des Messgases lautet dann:

$$t_{\text{Sys}} = t_{\text{Labor}} \cdot \tau \quad (3.12)$$

mit der Reaktionszeit t_{Labor} im ruhenden Koordinatensystem.

Trifft die Stoßwelle auf das planare Ende des Stoßrohres, so wird sie dort reflektiert. Die durch die einfallende Stoßwelle auf das Gas übertragene Geschwindigkeit wird durch den reflektierten Stoß kompensiert. Damit befindet sich das Gas hinter der reflektierten Stoßwelle in Ruhe. Diese Randbedingung lässt sich folgendermaßen formulieren:

$$u_{1R} - u_{2R} = u_1 - u_2 \quad (3.13)$$

u_{1R} und u_{2R} sind die Strömungsgeschwindigkeiten des Gases vor und hinter der reflektierten Stoßfront in einem mit dem reflektierten Stoß mitbewegten Koordinatensystem. Mit dieser Randbedingung sind die Zustandsdaten hinter der reflektierten Stoßwelle berechenbar und durch folgende Gleichungen gegeben:

$$p_5 = p_1 \cdot \left[\frac{\left(\frac{3 \cdot \kappa - 1}{\kappa - 1} \right) \cdot M_1^2 - 2}{M_1^2 + \frac{2}{\kappa - 1}} \right] \cdot \left[\frac{\left(\frac{2 \cdot \kappa}{\kappa - 1} \right) \cdot M_1^2 - 1}{\left(\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1} \right)} \right] \quad (3.14)$$

$$\rho_5 = \rho_1 \cdot \left[\frac{M_1^2 \cdot \left(\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1} \right)}{M_1^2 + \frac{2}{\kappa - 1}} \right] \cdot \left[\frac{\left(\frac{2 \cdot \kappa}{\kappa - 1} \right) \cdot M_1^2 - 1}{2 \cdot M_1^2 + \frac{3 - \kappa}{\kappa - 1}} \right] \quad (3.15)$$

$$T_5 = T_1 \cdot \left[\frac{\left[\left(\frac{3 \cdot \kappa - 1}{\kappa - 1} \right) \cdot M_1^2 - 2 \right] \cdot \left[2 \cdot M_1^2 + \frac{3 - \kappa}{\kappa - 1} \right]}{\left(\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1} \right)^2 \cdot M_1^2} \right] \quad (3.16)$$

Bisher noch unbestimmt ist der Adiabatenkoeffizient $\kappa = C_p/C_V$. Für ein ideales einatomiges Gas ist $C_V = 3/2 \cdot R$ und es gilt:

$$C_p - C_V = R. \quad (3.17)$$

Damit erhält man für den Adiabatenexponenten den Wert $\kappa = 5/3$. Die spezifischen Wärmen sind in diesem Fall temperaturunabhängig.

Komplizierter werden die Verhältnisse, wenn mehratomige Moleküle in der Messsubstanz vorhanden sind. Dann kann die Annahme konstanter temperaturunabhängiger spezifischer Wärmen nicht mehr aufrechterhalten werden. Eine Diskussion erfolgt im nächsten Kapitel.

Manchmal ist es sinnvoll, wenn man den Zeitpunkt des Eintreffens der einfallenden bzw. reflektierten Stoßwelle am Beobachtungsfenster berechnet, da die Schliere nicht in jedem Experiment zu sehen ist. Der Beginn der Messung ist der Zeitpunkt, an dem die Stoßfront den letzten Platinstreifen bzw. Drucksensor erreicht (siehe Kapitel 4.1). Zur Berechnung benötigt man die Abstände vom Pt-Streifen zum Beobachtungsfenster (l_1), vom Beobachtungsfenster zur Endplatte (l_2) sowie die Geschwindigkeit der Stoßfront in der reflektierten Welle u_5 . Die Zeit, die die Stoßfront vom Auslösen des letzten Triggerimpulses bis zu dem Beobachtungsfenster benötigt, beträgt:

$$t_{\text{einf}} = \frac{l_1}{u_1}, \quad (3.18)$$

wenn man die Reibung an der Stoßrohrwand vernachlässigen kann. Die reflektierte Welle erreicht das Fenster nach folgender Zeit:

$$t_{\text{refl}} = t_{\text{einf}} + \frac{l_2}{u_1} + \frac{l_2}{u_5} \quad (3.19)$$

$$\text{mit } u_5 = a_1 \cdot \frac{2 \cdot M_1^2 + \frac{3 - \kappa}{\kappa - 1}}{\frac{\kappa + 1}{\kappa - 1} \cdot M_1^2}. \quad (3.20)$$

Die mit diesen Gleichungen berechneten Zeitpunkte der Schlieren für die einfallenden (70 – 90 μs) bzw. reflektierten Stoßwellen (300 – 400 μs) stimmen sehr gut mit den bei den UV-Absorptionsexperimenten beobachtbaren Schlieren überein. Der Fehler ist sowohl bei der einfallenden als auch bei der reflektierten

Welle kleiner als zwei Mikrosekunden, was auch darauf schließen lässt, dass die Dämpfung der Stoßwelle durch Reibung nicht besonders groß ist und somit in guter Näherung vernachlässigt werden kann.

3.1.3 Die Bestimmung der realen Stoßwellendaten durch Iteration

Das ideale Gasgesetz sei immer noch gültig, jedoch berücksichtige man zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme eines Gases. Dies wird hier als „reales Verhalten“ bezeichnet.

Um die spezifischen Wärmen temperaturabhängig berechnen zu können, bedient man sich der statistischen Thermodynamik. In erster Näherung separiert man die einzelnen Möglichkeiten der Energieaufnahme eines Moleküls: Translationsenergie, Rotationsenergie, Schwingungsenergie und Energie durch elektronische Anregung. Damit lässt sich die molekulare Zustandssumme Q bestimmen:

$$Q = Q_{\text{trans}} \cdot Q_{\text{rot}} \cdot Q_{\text{vib}} \cdot Q_{\text{el}} \quad (3.21)$$

Entsprechend separiert man die aus der Zustandssumme berechenbare innere Energie U :

$$U = k_B \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = U_{\text{trans}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}} + U_{\text{el}} \quad (3.22)$$

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist definiert durch die partielle Ableitung der inneren Energie U nach der Temperatur T bei konstantem Volumen und konstanter Teilchenzahl:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T} \left(k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) \right) = C_{V,\text{trans}} + C_{V,\text{rot}} + C_{V,\text{vib}} + C_{V,\text{el}} \quad (3.23)$$

Bei den in Stoßwellen herrschenden hohen Temperaturen kann von einer vollständigen Anregung der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade ausgegangen werden. Die entsprechenden Beiträge zu C_V lauten:

$$C_{V,\text{trans}} = 3/2 \cdot R \quad (3.24)$$

$$C_{V,\text{rot}} = R \quad \text{bzw.} \quad C_{V,\text{rot}} = 3/2 \cdot R \quad (3.25)$$

für ein lineares bzw. für ein nichtlineares Molekül. Da keine elektronische Anregung angenommen wird, kann der Beitrag $C_{V,\text{el}}$ vernachlässigt werden. Als einzige temperaturabhängige Größe bleibt der Schwingungsbeitrag zur spezifischen Wärme

übrig. Ein n-atomiges, lineares Molekül besitzt $(3n-5)$, ein nichtlineares $(3n-6)$ Schwingungsfreiheitsgrade. Nach Einführung der charakteristischen Temperatur

$$\theta_i = h \cdot \nu_i / k_B \quad (3.26)$$

für einen vorgegebenen Freiheitsgrad i ergibt sich:

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3n-6} \left(\frac{1}{1 - e^{-\theta_i/T}} \right) \quad (3.27)$$

und für ein nichtlineares Molekül der Schwingungsbeitrag zur spezifischen Wärme:

$$C_{V,\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3n-6} R \cdot \left(\frac{\theta_i}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2} \quad (3.28)$$

Dabei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum, k_B die Boltzmann-Konstante, ν_i sind die Normalschwingungsfrequenzen.

Schließlich erhält man die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität für ein nichtlineares Molekül:

$$C_V(T) = \frac{3}{2} \cdot R + \frac{3}{2} \cdot R + \sum_{i=1}^{3n-6} \left[R \cdot \left(\frac{\theta_i}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2} \right] \quad (3.29)$$

Für ein aus mehreren Komponenten bestehendes Messgas addieren sich die einzelnen spezifischen Wärmen, indem man sie mit dem jeweiligen Molenbruch wichtet.

Den Adiabatenexponenten κ bestimmt man unter der Annahme idealen Verhaltens des Messgases (Gleichung (3.17)):

$$\kappa = \frac{C_{V,\text{ges}}(T) + R}{C_{V,\text{ges}}(T)} \quad (3.30)$$

Da die Temperaturen in der einfallenden und in der reflektierten Stoßwelle noch nicht bekannt sind, muss zu ihrer Berechnung ein Iterationsverfahren angewandt werden. Man bestimmt zunächst die Stoßwellendaten unter Annahme idealen Verhaltens des Messgases – dieses besteht im wesentlichen aus einatomigen Teilchen –, d.h. man setzt $\kappa = 5/3$. Ausgehend von diesen mit idealem Verhalten angenäherten Temperaturen wird mit den Gleichungen (3.29) und (3.30) der Adiabatenexponent neu ermittelt. Die dazu benötigten Normalschwingungs-

frequenzen von p-Xylol [32] sind in Anhang 8.2 zusammengefasst und von Sauerstoff in [33] zu finden. Daraus bestimmt man die angenäherten Zustandsdaten hinter der Stoßwelle. Dieses Verfahren wird wiederholt, bis die Stoßwellendaten innerhalb bestimmter Fehlergrenzen konstant bleiben ($\Delta T = \pm 1 \text{ K}$).

Je nach der Konzentration mehratomiger Spezies in der Mischung vermindert sich die Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle um bis zu 110 K (bei $T_5 = 1380 \text{ K}$ und 10 % O_2) gegenüber der Annahme eines idealen einatomigen Messgases! Es reicht aber gewöhnlich aus, die Iterationsschleife einmal zu durchlaufen, bis die Temperaturen genügend angenähert sind. Bei den meisten Experimenten wird jedoch mit so verdünnten Gasmischungen gearbeitet, dass die Annahme idealen Verhaltens durchaus gerechtfertigt ist. Bei den Mischungen der Aromaten mit Konzentrationen im Prozentbereich und bei den Experimenten mit Sauerstoff muss die Iterationsmethode jedoch angewandt werden.

3.2 Grundlagen unimolekularer Reaktionen

Viele Reaktionen im verbrennungsrelevanten Temperaturbereich sind unimolekulare Reaktionen, die eine ausgeprägte Druckabhängigkeit aufweisen. Diese Reaktionen folgen bei tiefen Drücken einer Kinetik zweiter Ordnung, zu hohen Drücken hin wechselt die Reaktionsordnung und man findet eine Reaktion erster Ordnung. Erste Ansätze zur Beschreibung dieses Phänomens wurden von Lindemann [34] vorgeschlagen, der von einer Stoßaktivierung der Ausgangsstoffe ausgeht, bevor diese zerfallen können.



Unter der Voraussetzung der Quasistationarität für A^* erhält man eine druckabhängige Bildungsgeschwindigkeit der Produkte:

$$\frac{d[\text{Prod}]}{dt} = \frac{k_{akt} \cdot k_p \cdot [A] \cdot [M]}{k_{des} \cdot [M] + k_p} \quad (3.31)$$

$[M]$ stellt die Konzentration aller möglichen Stoßpartner in der Gasphase dar. In den Grenzfällen hohen bzw. niedrigen Druckes lässt sich dieser Ausdruck vereinfachen:

$$\frac{d[\text{Prod}]}{dt} = \frac{k_{\text{akt}} \cdot k_p}{k_{\text{des}}} \cdot [A] = k_{\infty} \cdot [A] \quad \text{für} \quad k_{\text{des}} \cdot [M] \gg k_p \quad (3.32)$$

$$\frac{d[\text{Prod}]}{dt} = k_{\text{akt}} \cdot [A] \cdot [M] = k_0 \cdot [A] \cdot [M] \quad \text{für} \quad k_{\text{des}} \cdot [M] \ll k_p \quad (3.33)$$

Das bedeutet, dass die Bildungsgeschwindigkeit im Niederdruckbereich durch Stoßaktivierungsprozesse kontrolliert ist. Zeichnet man die Geschwindigkeitskonstante gegen die Konzentration $[M]$ der Stoßpartner in einem doppeltlogarithmischen Diagramm auf, so erhält man eine sogenannte Falloff-Kurve, die sich in drei typische Bereiche unterteilen lässt: Bei tiefen Drücken steigt die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung linear mit dem Druck an. In einem Übergangsbereich, dem sogenannten Falloff-Bereich, flacht die Steigung langsam ab, bis bei hohen Drücken der druckunabhängige Hochdruckgrenzwert der Geschwindigkeitskonstanten erreicht ist.

Experimentell findet man häufig im Falloff-Bereich einen flacheren Verlauf als mit dem Lindemann-Modell vorhergesagt wird. Dies ist auch einleuchtend, da das einfache Lindemann-Modell nur starke Stöße berücksichtigt, bei denen die Stoßaktivierung und die Stoßdesaktivierung jeweils in einem Schritt abläuft. Dies ist sicherlich nicht korrekt, besser ist eine Berücksichtigung der Energieabhängigkeit der Reaktion R_p . Somit ist eine Beschreibung der Stoßaktivierung und Stoßdesaktivierung als Funktion der inneren Energie nötig. Man erhält dann nach Einführung einer Stoßübergangswahrscheinlichkeit eine spezifische Geschwindigkeitskonstante folgender Form:

$$k(E) = \frac{W(E)}{h \cdot \rho(E)} \quad (3.34)$$

Dabei ist $W(E)$ die Anzahl der zur Reaktion führenden offenen Kanäle, h ist das Planck'sche Wirkungsquantum und $\rho(E)$ ist die Zustandsdichte der Reaktanden.

Zur Berechnung von $\rho(E)$ und $W(E)$ benutzt man entweder semiempirische Näherungsformeln (Whitten-Rabinovitch [35,36]) oder man zählt sie exakt aus, z.B. unter Verwendung des Beyer-Swinehart-Algorithmus [37]. Die Bestimmung der offenen Kanäle hängt ab von der Art des Potentials, man unterscheidet zwei Fälle:

- Ein starrer aktivierter Komplex liegt vor, wenn die potentielle Energie entlang der Reaktionskoordinate ein Maximum durchläuft. Starre aktivierte Komplexe

liegen bei allen Isomerisierungsreaktionen vor, können aber auch bei Zerfallsprozessen vorkommen.

- Ein lockerer Übergangszustand ist durch eine Reaktionskoordinate gekennzeichnet, die kein ausgeprägtes Maximum besitzt. Die Lokalisierung des aktivierten Komplexes bereitet in diesem Fall Probleme. Man findet solche Systeme bei normalen Bindungsbruchreaktionen.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten können jeweils mit verschiedenen Varianten statistischer Theorien unimolekularer Reaktionen [38] berechnet werden. Im Fall eines starren Übergangszustands verwendet man normalerweise die von Rice, Ramsperger, Kassel und Marcus entwickelte RRKM-Theorie [39], im Fall eines lockeren aktivierten Komplexes ist die Verwendung des statistischen Modells der adiabatischen Reaktionskanäle adäquat („SACM-Theorie“: statistical adiabatic channel model) [40-42]. Auf beide Methoden soll hier nicht näher eingegangen werden, da sie im Rahmen dieser Arbeit nicht angewendet wurden.

Es ist jedoch möglich, aus der Art des aktivierten Komplexes den Vorfaktor in der Arrhenius-Gleichung abzuschätzen oder aber umgekehrt aus dem experimentell ermittelten Vorfaktor abzuleiten, ob es sich bei dem Übergangszustand um einen starren oder lockeren aktivierten Komplex handelt. Dies erkennt man am deutlichsten aus der thermodynamischen Formulierung der Theorie des aktivierten Komplexes:

$$k_{\infty}(T) = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left\{\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta H^{0\ddagger}}{RT}\right\} . \quad (3.35)$$

Die Aktivierungsentropie $\Delta S^{0\ddagger}$ ist hierbei der entscheidende Parameter. Bei einem lockeren aktivierten Komplex ist die Aktivierungsentropie positiv und groß, dadurch erhält man hohe Vorfaktoren in der Arrhenius-Gleichung. Bei einem starren aktivierten Komplex ist die Aktivierungsentropie dagegen sehr klein, manchmal sogar negativ. Daraus resultieren sehr kleine präexponentielle Faktoren.

Wenn bei den Rückreaktionen keine nennenswerte Energiebarriere zu finden ist, kann man von Reaktionen mit einem lockerem Übergangszustand ausgehen. Dabei liegt die Aktivierungsenthalpie in der Größenordnung der Reaktionsenthalpie.

4 Experimenteller Teil

4.1 Die Stoßwellenapparatur

Zur Verfügung stehen zwei Stoßrohre für verschiedene Anwendungsmöglichkeiten. Ein Edelstahl-Stoßrohr wird für ARAS-Messungen verwendet, ein beheizbares Aluminium-Stoßrohr ist zur Messung von UV-Absorptionsexperimenten vorbereitet. Das beheizbare Stoßrohr wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut, das Edelstahl-Stoßrohr wird hier allerdings genauer beschrieben, da es aufwändiger aufgebaut ist und auch bei den meisten Experimenten verwendet wurde.

4.1.1 Das Edelstahl-Stoßrohr

Das Stoßrohr besteht im wesentlichen aus zwei Edelstahlrohren, dem Niederdruckteil und dem Hochdruckteil, die durch eine Membran räumlich voneinander getrennt sind. In *Abb.4.1* ist der Aufbau schematisch dargestellt.

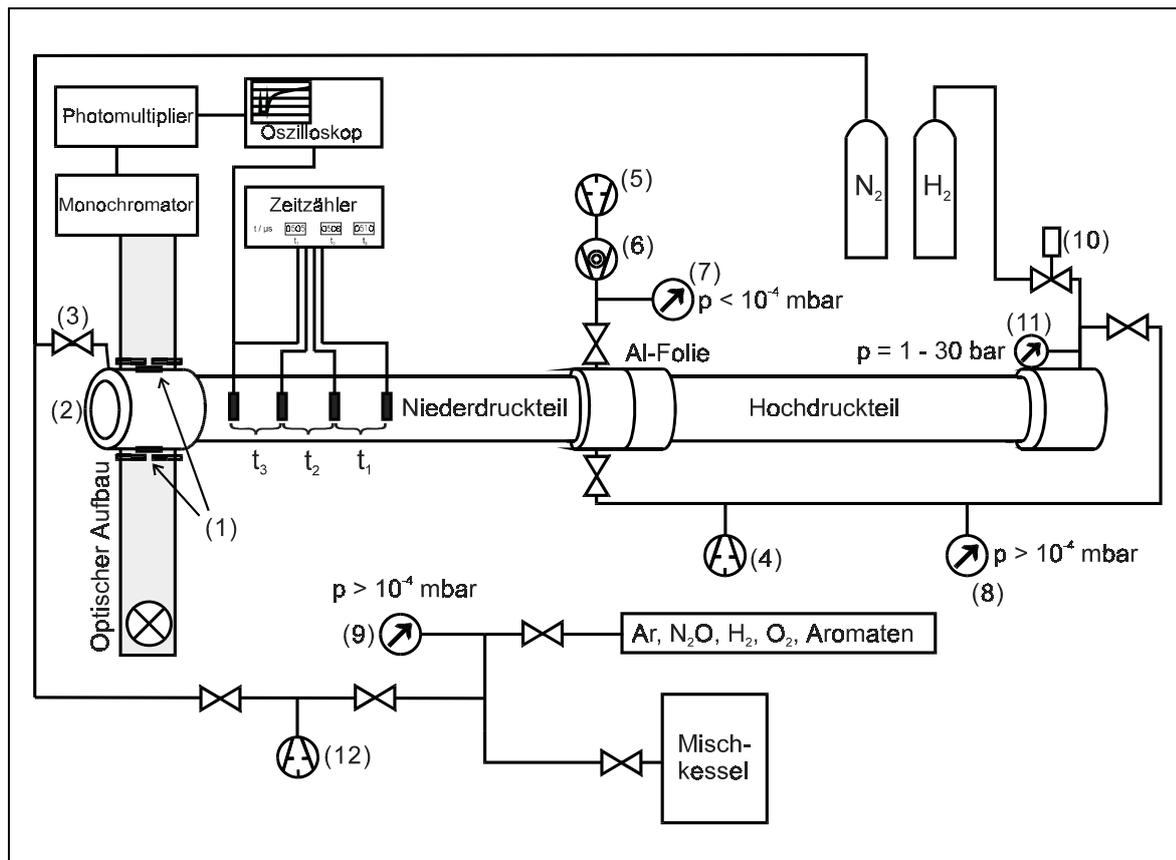


Abb.4.1: Schematischer Aufbau der Stoßwellenapparatur.

Als Membran wird ausschließlich Al-Folie verwendet. Vorhanden sind Folien mit unterschiedlicher Dicke: 60 μm , 80 μm und 100 μm . Mit der Dicke der Membran lässt sich das Druckverhältnis zwischen Treib- und Messgas und damit die Temperatur und der Druck in der Stoßwelle in weiten Bereichen variieren.

Der Hochdruckteil ist 3,05 m lang, hat einen Innendurchmesser von 9,85 cm und die Wandstärke beträgt 1,3 cm. Der Hochdruckteil ist beweglich auf Rollen gelagert, dadurch kann er mit Hilfe eines Schnellverschlusses vom Niederdruckteil getrennt werden, um zwischen zwei Experimenten die Aluminium-Membran wechseln zu können. Am Ende des Hochdruckteils ist ein Flanschverschluss angebracht, der mit zwei Hebelschrauben befestigt ist. Das ermöglicht ein schnelles Öffnen des Flansches, damit nach jedem Versuch die Reste der zerborstenen Aluminium-Folie mit einem Stickstoff-Strom entfernt werden können.

Der Niederdruckteil ist 4,25 m lang und hat bei einer Wandstärke von 1 cm einen Innendurchmesser von 10 cm. Das Rohr ist auf einem Doppel-T-Träger befestigt, der auf zwei Betonsockeln montiert ist. Dies verhindert, dass das Stoßrohr bei der Durchführung eines Experimentes in Schwingungen gerät. Eine ausreichende Dichtigkeit zwischen Hoch- und Niederdruckteil wird durch zwei Viton-Dichtungsringe gewährleistet.

Am Ende des Niederdruckteils ist der Stoßrohrkopf befestigt. In diesen sind in horizontaler Richtung zwei Magnesiumfluoridfenster (1) der Dicke 2 mm (Firma Dr. Schrader) eingelassen. Diese besitzen eine genügend große Transmission bei der benötigten Wellenlänge der Lyman- α -Linie von 121,6 nm im Vakuum-UV-Bereich. In vertikaler Richtung befinden sich zwei Quarzfenster (Firma Dr. Schrader), um weitere Absorptionsmessungen durchführen zu können. In den Endflansch des Stoßrohrkopfes ist ein 2 cm dickes Quarzfenster (2) mit 9,4 cm Durchmesser (Firma Heraeus, Suprasil 3) eingelassen, um bei Bedarf durch Laserphotolysepulse Radikale im Stoßrohr erzeugen zu können. Ein Ventil am Stoßrohrkopf (3) dient als Einlassventil, zur Belüftung und zum Durchblasen des Stoßrohres mit Stickstoff, um Aluminiumreste zu entfernen.

Zur Evakuierung des Stoßrohres werden zwei Pumpensysteme verwendet. Als Vorpumpe dient eine zweistufige Drehschieberpumpe (4) (Firma Pfeiffer, Typ Duo 005M, Durchsatz 5 m^3/h), die ein Endvakuum von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar erreichen kann. Bei Drücken kleiner 10^{-2} mbar wird eine Turbomolekularpumpe (6) (Firma Pfeiffer Balzers, Typ TPU170) zugeschaltet, der eine weitere zweistufige Drehschieber-

pumpe (5) (Firma Pfeiffer Balzers, Typ Duo 004B, Durchsatz 4 m³/h) vorgeschaltet ist. Mit der Turbomolekularpumpe ist ein Enddruck im Stoßrohr von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ mbar realisierbar. Dieser niedrige Druck ist notwendig, da die Analysemethode der Atom-Resonanz-Absorptionsspektroskopie (ARAS) sehr empfindlich ist und deshalb auch sehr stark auf Verunreinigungen anspricht. Aus diesem Grund sind auch zwischen Rohr und Pumpen bzw. zwischen Gasmischsystem und Pumpen Katalysatorfallen (Typ URB 025, Firma Balzers) eingebaut. Diese verhindern das Diffundieren von Öldämpfen von den Drehschieberpumpen in die Stoßwellenapparatur.

Zur Druckmessung bei zugeschalteter Turbomolekularpumpe dient eine Kaltkathodenmessröhre (7) (Firma Balzers, Typ IKR120), die ausgelegt ist für Drücke kleiner $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Laut Herstellerangabe ist eine Vakuummessung von bis zu 10^{-11} mbar damit möglich. Zur Messung des Vorvakuums dient eine Pirani-Messröhre (8) (Firma Balzers, Typ TPR010), die einen Messbereich von 100 mbar bis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar abdeckt. Den Einfülldruck des Messgases bestimmt man mit einem gasartunabhängigen Baratron-Absolutdruckmessgerät (9) (Firma MKS, Typ 122AAX), der für einen Bereich zwischen 0.1 und 1000 mbar ausgelegt ist.

Bevor das Treibgas in den Hochdruckteil gelangen kann, wird dieser durch ein Ventil vom Pumpensystem und vom Niederdruckteil getrennt. Zum Befüllen des Hochdruckteils mit dem Treibgas ist an dessen Ende ein elektropneumatisches Ventil (10) (Firma B.E.S.T.) angebracht. Dieses ist normalerweise durch einen Faltenbalg geschlossen. Mit Hilfe eines Fußpedals lässt man Druckluft durch das Ventil strömen und öffnet es hiermit. Das Fußpedal befindet sich am Ende des Niederdruckteils beim optischen Aufbau. Der Wasserstoff (das ausschließlich in diesem Experiment verwendete Treibgas) kann nun in den Hochdruckteil einströmen, bis die Al-Folie birst. Der Faltenbalg schließt wieder, wenn die Druckluftzufuhr unterbrochen wird. Den Druck im Hochdruckteil kann man mit einem zweiten Baratron-Absolutdruckmessgerät (11) (Firma MKS, Typ 122A) verfolgen. Der Messbereich dieses Druckmessgerätes liegt zwischen 1 und 30 bar.

Zur Bestimmung der Stoßwellengeschwindigkeit muss ortsabhängig die Änderung einer bestimmten Zustandsgröße – z.B. Druck oder Temperatur – registriert werden. An dieser Anlage sind beide Möglichkeiten ausgenutzt worden. Man verwendet entweder die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Pt-Streifen oder man verfolgt direkt die Druckänderung beim Eintreffen der einfallenden Stoßwelle.

Die Widerstandsänderung der Pt-Streifen wird in den anfänglichen ARAS-Experimenten sowie den UV-Absorptionsexperimenten angewendet. Hierzu ist auf einen Quarzzyylinder ein 1 mm breiter Pt-Messstreifen aufgedampft. Dieser besitzt bei Zimmertemperatur einen Widerstand von etwa 400 Ω . Durch die Temperaturänderung der einfallenden Stoßwelle ändert sich der Widerstand der Pt-Streifen. Da mit konstantem Strom gearbeitet wird, ändert sich dabei die Spannung. Eine eingebaute Elektronik wandelt diese Spannungsänderung in einen TTL-Puls um. Vier solche mit Pt bedampfte Quarzzyylinder sind im Abstand von 40 cm in den Niederdruckteil eingelassen (siehe *Abb.4.1*). Aus der zeitlichen Differenz der Triggerimpulse zweier aufeinanderfolgender Pt-Streifen bestimmt man die Geschwindigkeit der Stoßfront. Damit erhält man drei Zeitdifferenzen, die dann in Geschwindigkeiten umgerechnet werden können. Mehrere Werte werden benötigt, um eine Geschwindigkeitsabnahme der Stoßwelle zu erfassen, da die laminare Grenzschicht an der Stoßrohrwand für eine geringe Dämpfung der Stoßwelle sorgt. Bei der Berechnung der Stoßwellendaten muss diese Dämpfung berücksichtigt werden. Die Dämpfung beträgt üblicherweise weniger als ein Prozent, was einer Temperaturänderung von weniger als 15 K bei den hier gewählten Bedingungen entspricht. Mit dem letzten Pt-Streifen wird zusätzlich das Oszilloskop getriggert, um die Aufnahme der zeitaufgelösten Absorptionsprofile zu starten. Der Abstand zwischen dem letzten Pt-Streifen und dem Analysenfenster beträgt 10,5 cm (l_1 in Gleichung 3.18 und 3.19) und der Abstand von der Mitte des Analysenfensters zum Endflansch beträgt 5,3 cm (l_2). Diese Daten benötigt man zur Berechnung der Zeitpunkte des Eintreffens der einfallenden bzw. reflektierten Stoßwelle am Beobachtungsfenster.

Die andere Möglichkeit zur Bestimmung der Stoßwellengeschwindigkeit ist eine ortsabhängige Detektion der Druckänderung. Diese Variante ist in den späteren Versuchen eingesetzt worden. Dazu benötigt man sehr schnelle und sensitive Drucksensoren, die zudem sehr klein sein müssen, um einen möglichst geringen Fehler in der Geschwindigkeitsmessung zu erhalten. Es handelt sich hierbei um piezoresistive Druckaufnehmer der Firma Kistler (Typ 603B). Diese besitzen als Aufnehmerelement eine Silizium-Messzelle mit eindiffundierten, druckabhängigen Widerständen, die zu einer Wheatstone-Brücke zusammengeschaltet sind. Durch Druckeinwirkung verstimmt sich die Messbrücke und dadurch entsteht ein Ausgangssignal, welches in gleicher Weise verstärkt wird wie bei den Pt-Streifen.

Durch ihre hohe Eigenfrequenz eignen sich diese Drucksensoren hervorragend für dynamische Messungen, die Anstiegszeit der Drucksensoren beträgt etwa eine Mikrosekunde. Vier dieser Drucksensoren sind anstelle der Pt-Streifen im Abstand von 40 cm in den Niederdruckteil des Stoßrohres eingelassen.

4.1.2 Das Aluminium-Stoßrohr

Im Gegensatz zum Edelstahl-Stoßrohr ist das Aluminium-Stoßrohr heizbar bis 130 °C. Die Funktionsweise ist identisch mit der des Edelstahl-Stoßrohres, der Aufbau unterscheidet sich jedoch in kleinen Details. So sind nahezu alle Bauteile aus Aluminium gefertigt, was ein homogenes Temperaturprofil im Stoßrohr gewährleistet. Dies ist notwendig, um Adsorption schwerflüchtiger Substanzen an kalten Stellen des Rohres und des Zuleitungssystems zu verhindern.

Die Heizung (Firma Isopad) ist aufgeteilt in fünf aus einzelnen Heizmanschetten bestehende eigenständige Regelkreise. Die Heizmanschetten sind speziell an die Form des Stoßrohres angepasst. Die Temperatur ist stufenlos regelbar bis 130°C. Die Aufheizzeiten sind kleiner als eine Stunde, so dass keine großen Probleme zu erwarten sind bei der Temperatureinstellung.

Um das Aluminium-Stoßrohr und das Gasmischsystem zu evakuieren, steht nur eine Drehschieberpumpe (Firma Pfeiffer, Typ Duo 005M; Durchsatz 5 m³/h) zur Verfügung. Da bei den UV-Absorptionsexperimenten aufgrund der höheren Ausgangskonzentrationen kein Ultra-Hochvakuum benötigt wird, verzichtet man auf den Einsatz einer Turbomolekularpumpe. Eine Anschlussmöglichkeit dafür ist jedoch vorhanden. Somit ist ein Endvakuum von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mbar erreichbar, dies wird mit zwei Baratron-Drucksensoren der Firma MKS überprüft ($p = 1 \cdot 10^{-5} - 2$ mbar bzw. $p = 0,1 - 1000$ mbar). Da diese Drucksensoren (im Gegensatz zu Pirani- oder Kaltkathodenmessröhren) gasartunabhängig den Druck messen, werden diese auch zur Herstellung der Reaktionsmischungen verwendet, auch bei den ARAS-Experimenten.

Zur Bestimmung der Stoßwellengeschwindigkeit kommen hier nur die oben beschriebenen Pt-Streifen zum Einsatz. Diese sind ebenfalls im Abstand von 40 cm am Ende des Niederdruckteils eingelassen.

4.2 Das Gasmischsystem

Eine definierte Zusammensetzung des Testgasgemisches ist von großer Bedeutung, da zur Ermittlung der Geschwindigkeitskoeffizienten die Konzentration der Ausgangsstoffe möglichst genau bekannt sein sollte. Für die Herstellung und Aufbewahrung der Gasgemische stehen drei verschiedene Kessel zur Verfügung:

Ein Glastank mit 62,6 l Volumen ist vorhanden für höherkonzentriertere Mischungen, wie sie für die UV-Absorptionsexperimente benötigt werden. Dieser muss von Zeit zu Zeit gereinigt werden, da einige Kohlenwasserstoffe stark an der Glaswand adsorbieren. Deshalb ist es auch notwendig, die Konzentrationen der Gasmischungen UV-spektroskopisch zu überprüfen.

Zwei Edelstahlkessel mit einem Volumen von jeweils 100 l werden benutzt, um hochverdünnte Mischungen herzustellen für die ARAS-Experimente. Beide sind mit Turbomolekularpumpen (Firma Pfeiffer Balzers; Typ TPU170 bzw. Firma Edwards; Typ EXT255H) auf Drücke kleiner 10^{-7} mbar evakuierbar und haben eine Leckrate kleiner 10^{-9} bar · l⁻¹ · s⁻¹. Als Vorpumpe für beide Turbomolekularpumpen wird eine Drehschieberpumpe verwendet (Firma Edwards; Typ RV8). Ein Kessel wird ausschließlich zur Herstellung von Kalibriermischungen benutzt, der andere ist für die Reaktionsmischungen vorgesehen.

Ein Gasmischsystem verbindet die Mischkessel mit den Stoßrohren und hat auch diverse Anschlussmöglichkeiten aus Kleinflanschteilen für Gasflaschen und für eine Glassteckfalle mit Young-Hahn, worin sich flüssige (und auch feste) Reaktanden befinden. Außerdem können zwei Drucksensoren angeschlossen werden. Mit einem Baratron-Drucksensor (Druckbereich von 10^{-5} – 2 mbar; Firma MKS; Typ 626) wird der Partialdruck der Probesubstanz gemessen (Kohlenwasserstoff, N₂O, H₂). Ein anderer Druckaufnehmer (Firma Kistler; Typ 4043A1; Druckbereich: 0,1 – 1 bar) misst den Gesamtdruck, wenn das Inertgas zudosiert wird.

Das Gasmischsystem wird mit einer Drehschieberpumpe (Firma Saskia; Typ PK4D) evakuiert. Eine vorgeschaltete mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle sorgt dafür, dass keine organischen Substanzen in die Vakuumpumpe gelangen und dass keine Öldämpfe in das Gasmischsystem diffundieren.

4.3 Verwendete Substanzen

Alle organische Substanzen werden sorgfältig entgast, bevor der gewünschte Dampfdruck in den Mischkessel eindiffundiert wird. Auf eine weitere Reinigung wird verzichtet. Das Inertgas bei den Mischungen ist Argon sehr hoher Reinheit, da aufgrund der hohen Empfindlichkeit der H-ARAS-Methode jede organische Verunreinigung stören kann. Als Treibgas verwendet man Wasserstoff. Alle verwendeten Substanzen sind in *Tab.4.1* zusammengestellt:

Substanz	Reinheit / %	Hersteller	CAS-Nr.
p-Xylol	99	Lancaster	104-42-3
o-Xylol	99	Fluka	95-47-6
m-Xylol	99	Lancaster	108-38-3
p-Xylylbromid	98	Acros	104-81-4
4-Ethyltoluol	97	Fluka	622-96-8
1,4-Diethylbenzol	99,5	Fluka	105-05-5
Paracyclophan	99	Fluka	1633-22-3
o-Xylylbromid	94	Acros	98-92-2
m-Xylylbromid	96	Acros	620-13-3
N ₂ O	99,0	Messer-Griesheim	10024-97-2
H ₂ (Kalibrierung)	99,999	Messer-Griesheim	1333-74-0
H ₂ (Treibgas)	99,8	Messer-Griesheim	1333-74-0
Argon	99,9999	Messer-Griesheim	7440-37-1
Sauerstoff	99,995	Messer-Griesheim	7782-44-7
Helium	99,999	Messer-Griesheim	7440-59-7
Stickstoff	99,996	Messer-Griesheim	7727-37-9

Tab.4.1: Bei den Stoßwellenexperimenten verwendete Substanzen.

4.4 Das optische Nachweissystem

4.4.1 Die ARAS-Technik

Die Atom-Resonanz-Absorptionsspektroskopie im Zusammenhang mit der Stoßwellenmethode ist erstmals von Myerson und Watt [43,44] angewendet worden. Seitdem wurde die Methode ständig weiterentwickelt [45], eine Übersicht ist in [46] zu finden.

Bei der H-ARAS-Technik nutzt man den intensiven Übergang des angeregten H-Atoms (2P) in den Grundzustand (2S) aus. Angeregte H-Atome erhält man durch Mikrowellenentladung eines einprozentigen Wasserstoff-Helium-Gemisches. Durch diesen Übergang wird Licht mit der Wellenlänge $\lambda = 121,6$ nm emittiert. Dieses kann nun wiederum von H-Atomen im Grundzustand absorbiert werden, die durch thermischen Zerfall von Kohlenwasserstoffen gebildet werden und Gegenstand dieser Untersuchungen sind. Die großen Vorteile dieser Technik sind die hohe Selektivität, da H-Atome ein viel größeren Absorptionsquerschnitt bei dieser Wellenlänge haben als alle anderen Teilchen sowie die hohe Sensitivität dieser Methode. Die untere Nachweisgrenze für Wasserstoff-Atome beträgt etwa $5 \cdot 10^{-13}$ mol/cm³. Deshalb können hochverdünnte Reaktionsmischungen bis zu einer Konzentration kleiner 1 ppm des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffes verwendet werden. Damit wird der Einfluss bimolekularer Reaktionskanäle sehr gering, so dass die gewünschten Reaktionen nahezu isoliert zu betrachten sind.

Auch andere atomare Spezies können mit dieser Methode detektiert werden, z.B. O-, N-, C-, Br- oder I-Atome. Die Empfindlichkeit ist jedoch bei H-ARAS bei weitem am größten. O-ARAS wird in dieser Arbeit auch eingesetzt bei einer Analysenwellenlänge von 130,5 nm, um den Einfluss von Sauerstoff auf das p-Xylol-System zu überprüfen. Man verwendet hierzu ein einprozentiges Sauerstoff/Helium-Gemisch.

Der optische Aufbau des ARAS-Systems ist in *Abb.4.2* schematisch dargestellt. Kernstück ist ein 12 cm langer Quarzzyylinder (1), der von einem Mikrowellenresonator (2) umgeben und direkt an das Stoßrohr angeflanscht ist. Am MgF₂-Fenster (3) befindet sich auch der Gasanschluss für die H₂/He-Mischflasche (4), so dass die Gase vom Fenster weg strömen. Das andere Ende des Quarzzyinders ist mit einer Vakuumpumpe (5) (Pfeiffer Duo 005M) verbunden. Ein Strömungsdruck von etwa 7 mbar wird mit Hilfe eines Nadelventils (6) eingestellt.

Dieser sollte möglichst konstant bleiben, damit sich die Lichtintensität und das Lampenprofil während eines Experimentes nicht wesentlich ändern.

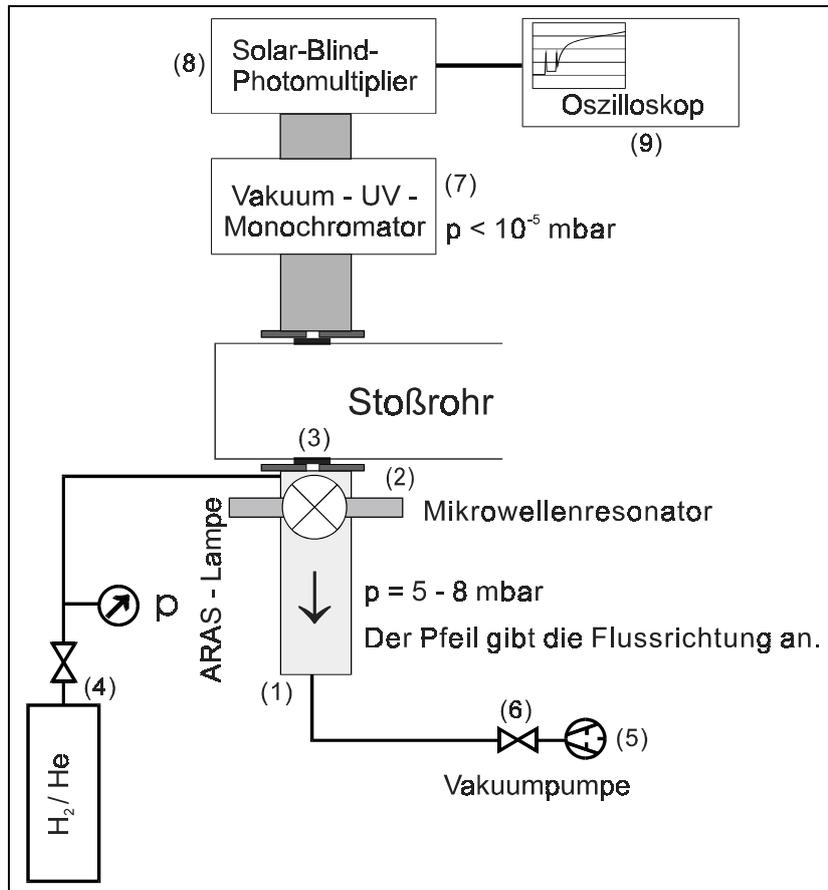


Abb.4.2: Schematischer Aufbau der ARAS-Lampe.

Der Mikrowellenresonator wird möglichst nahe zum Stoßrohrfenster angebracht, um Selbstabsorption kalter H-Atome im Lampenplasma zu minimieren. Dieser Effekt und andere Linienverbreiterungseffekte wie Doppler-, Stoß- oder Starkverbreiterung [47] führen dazu, dass die Lampe kalibriert werden muss, da das Lambert-Beer'sche Gesetz nicht gültig ist, wenn die Emissionslinie eine größere spektrale Halbwertsbreite hat als der Absorptionsübergang. Eine Berechnung des Absorptionsquerschnittes der absorbierenden H-Atome ist in diesem Fall nicht möglich. Die Prozedur der Kalibrierung wird im nächsten Kapitel genauer beschrieben.

Der Mikrowellenresonator ist verbunden mit dem Mikrowellengenerator (Firma Muegge). Die üblicherweise verwendete Leistung beträgt 100 W bei einer Frequenz von 2,45 GHz. Durch zwei Rändelschrauben an dem Mikrowellenresonator kann dessen Position bezüglich des Quarzglas optimiert werden, um die Lichtintensität

zu maximieren. Dies ist erkennbar an der vom Resonator reflektierten Leistung, die möglichst gering sein sollte.

Zur Detektion des Analysenlichtes muss dieses zunächst spektral zerlegt werden. Da die gewünschte Wellenlänge (121,6 nm) im Vakuum-UV-Bereich liegt, muss die gesamte optische Weglänge bis zum Detektor evakuiert sein. Deshalb wird der Monochromator (7) (Firma Acton Research; Typ Spectra Pro VM-504) mit einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Balzers; Typ TMH065) auf einen Gesamtdruck kleiner 10^{-5} mbar evakuiert und direkt mit einem Welschlauch an das Stoßrohr angeflanscht. Die Gitter des Monochromators können beschädigt werden, wenn dieser nicht evakuiert ist, da die hochenergetische Lyman- α -Strahlung aggressives Ozon erzeugt, falls Sauerstoff anwesend ist.

Am Ende des Monochromators ist ein „sonnenblinder“ Photomultiplier (8) („solar blind photomultiplier“; Firma Hamamatsu; Typ R1259) angebracht, der das ankommende Licht mit einer Wellenlänge kleiner 150 nm in ein elektrisches Signal umwandelt. Ein Hochspannungsnetzteil (Firma Stanford Research Systems; Typ PS325 / 2500 V) versorgt den Photomultiplier mit der benötigten Spannung (600 – 1000 V) bei einem Strom von 4 – 5 mA. Ein Impedanzwandler leitet das erzeugte Signal weiter an ein Oszilloskop (9) (Firma Tektronix; Typ TDS540A), es wird dort gespeichert und kann mit einem PC ausgewertet werden.

4.4.2 Die Kalibrierung der ARAS-Lampe

Da das Linienprofil der Lyman- α -Linie bei diesen Mikrowellenentladungslampen nur unzureichend charakterisiert und verstanden ist, kann das Lambert-Beer'sche Gesetz nicht angewandt werden, sondern es muss eine andere Möglichkeit gefunden werden, die gemessene Absorbanz mit H-Atom-Konzentrationen zu korrelieren. Man benutzt dazu ein bekanntes Reaktionssystem, bei dem H-Atome in definierter Menge entstehen. Der Zerfall von H_2 ist erst bei Temperaturen größer 2100 K schnell genug, um in ausreichender Menge H-Atome zu produzieren [48]. Da die Absorbanz von H-Atomen temperaturabhängig sein kann, wird bei tieferen Temperaturen ein anderes einfaches System benötigt, das bekannte Mengen an Wasserstoff-Radikalen erzeugt. Das von Appel und Appleton [49] bzw. von Just [46] vorgeschlagene System $N_2O/H_2/Ar$ ist eine hervorragende H-Atom-Quelle für Temperaturen ab 1400 K. N_2O dissoziiert bei diesen Temperaturen schnell genug zu N_2 und O-Atomen (R_{k1}). Diese reagieren sehr schnell weiter mit H_2 zu OH- und

H-Radikalen (R_{k2}). OH kann in einem zweiten Schritt wiederum mit H_2 reagieren, wobei ein weiteres H-Atom entsteht (R_{k3}). Man arbeitet entweder mit einem großen Überschuss an Wasserstoff, damit aus allen O-Atomen quantitativ zwei H-Atome gebildet werden, oder man verwendet einen Überschuss an N_2O , um bei tieferen Temperaturen eine genügend große Menge an O-Atomen zu bilden. Bei letzterer Methode muss der Reaktionsmechanismus vergrößert werden, da weitere Reaktionen im Knallgas-System ($H/O/OH/HO_2/H_2O_2$) wichtig werden. Das benötigte Reaktionssystem ist in *Tab.4.2* zusammengestellt.

Nr.	Edukte		Produkte	n	log(A)	$E_a /$ kJ/mol	Lit.
R_{k1}	$N_2O + M^*$	\Rightarrow	$N_2 + O + M^*$		14,6	237	[50]
R_{k2}	$O + H_2$	\Rightarrow	$OH + H$	2,7	4,7	26	[61]
R_{k3}	$OH + H_2$	\Rightarrow	$H_2O + H$	1,6	8	14	[61]
R_{k4}	$N_2O + H$	\Rightarrow	$N_2 + OH$		14,3	70	[51]
R_{k5}	$N_2O + O$	\Rightarrow	$N_2 + O_2$		14	117	[52]
R_{k6}	$H + OH + M^*$	\Rightarrow	$H_2O + M^*$	-2	21,9	-	[61]
R_{k7}	$O + O + M^*$	\Rightarrow	$O_2 + M^*$	-1	17	-	[66]
R_{k8}	$OH + OH$	\Rightarrow	$H_2O + O$	1,2	8,8	-	[53]
R_{k9}	$OH + O$	\Rightarrow	$H + O_2$		13,2	3	[61]
R_{k10}	$H_2 + M^*$	\Rightarrow	$H + H + M^*$	-1,1	18,8	437	[54]
R_{k11}	$H + H + M^*$	\Rightarrow	$H_2 + M^*$	-1	17,8	-	[54]

Tab.4.2: Wichtige Reaktionen im System $N_2O + H_2$. Arrhenius-Gleichungen in der Form: $k = A \cdot T^n \cdot \exp\{-E_a/RT\}$. A in $(cm^3 mol^{-1})^{j-1} s^{-1}$ für eine Reaktion i -ter Ordnung.

Mit diesen Reaktionen modelliert man nun das H-Atom-Profil bei den Bedingungen, wie sie im Experiment vorhanden sind. Man vergleicht dann die experimentell gefundene Absorbanz zu einer bestimmten Zeit t mit der berechneten H-Atom-Konzentration zur gleichen Zeit (siehe *Abb.4.3*). Ein Vergleich beider Werte zu verschiedenen Zeiten liefert eine Kalibrierkurve, indem man die berechnete H-Atom-Konzentration gegen die gemessene Absorbanz aufträgt (*Abb.4.4*). Dieser Kalibrierkurve fittet man dann ein Polynom n -ter Ordnung an, je nach Form der Kurve liegt n zwischen 3 und 5. Dieses Polynom wird benutzt, um die experimentellen Absorbanz-Zeit-Profile in Konzentrations-Zeit-Profile zu transformieren.

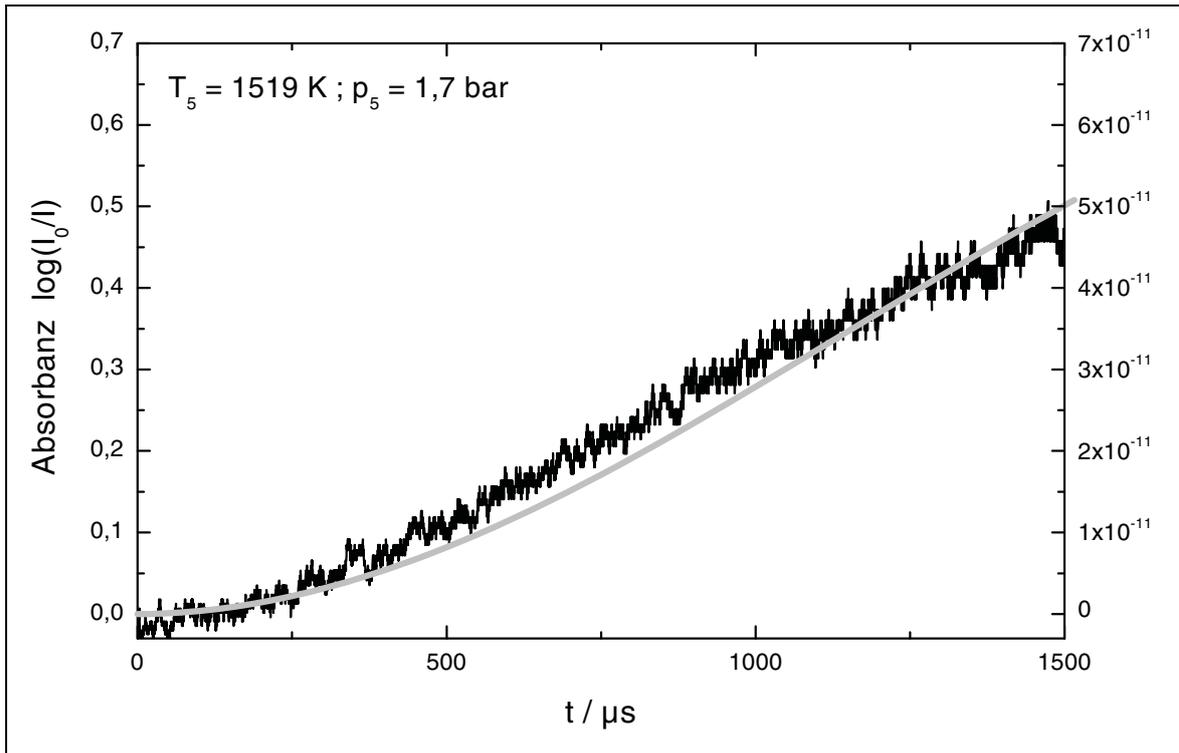


Abb.4.3: Kalibrierexperiment für H-ARAS-Experimente. Schwarz: Experiment (linke Achse); 20 ppm H_2 + 200 ppm N_2O in Ar. Grau: modelliertes H-Atom-Zeit-Profil (rechte Achse) bei gleichen Bedingungen (c_i, p, T). (Mechanismus siehe Tab.4.2).

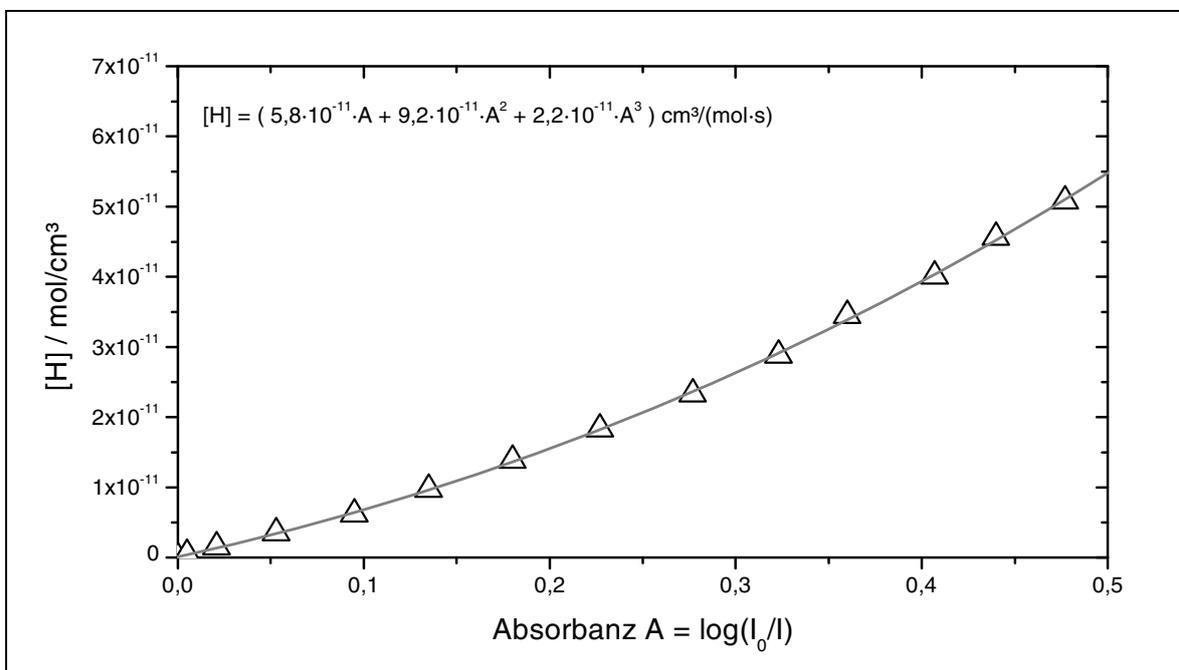


Abb.4.4: Kalibrierkurve; Modellierte H-Atom-Konzentration aufgetragen gegen gemessene Absorbanz A für die Bedingungen aus Abb.4.3.

Es ist notwendig, vor jedem Experiment eine Kalibrierung durchzuführen, da die Absorbanz stark vom Lampenprofil abhängt. Dieses ändert sich von Zeit zu Zeit, da der Strömungsdruck und die Temperatur in der Mikrowellenentladungslampe nicht immer konstant gehalten werden können.

Die Kalibrierung der O-ARAS-Experimente läuft nach der gleichen Methode, man verzichtet nur auf einen Einsatz von Wasserstoff. Damit liefert der N_2O -Zerfall direkt O-Atome, die Absorption wird direkt mit dem Photomultiplier registriert und mit dem Transientenrekorder aufgezeichnet. Das Reaktionssystem ist noch einfacher als bei der H-Atom-Kalibrierung, so dass keine Probleme zu erwarten sind.

4.4.3 Die UV-Absorptionsexperimente

Folgende Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit durch UV-Absorptionsmessungen hinter Stoßwellen kinetische Informationen extrahiert werden können:

- Die gesuchten Produkte sollten eine wesentlich größere Extinktion aufweisen als die Edukte.
- Die Überlagerung der Absorption verschiedener Spezies sollte möglichst vermieden werden, da dies die Auswertung stark erschwert.

Diese Bedingungen können in diesem Fall nicht optimal erfüllt werden. Es kann zwar davon ausgegangen werden, dass die Zerfallsprodukte der p-Xylol-Pyrolyse wesentlich stärker bei einer Wellenlänge von 265 nm absorbieren als p-Xylol selbst, man muss jedoch von einer Überlagerung der Absorption mehrerer Produkte ausgehen. Bei dieser Wellenlänge absorbiert das Produkt 4-Methylbenzyl maximal [22], aber – wie sich in dieser Arbeit herausstellen wird – auch dessen Zerfallsprodukt p-Chinodimethan zeigt eine starke Absorption. Deshalb ist diese Methode nicht geeignet, auf direktem Wege kinetische Daten aus den Pyrolyse-Experimenten zu erhalten. Als Ergänzung zu den ARAS-Experimenten kann diese Methode jedoch ein wertvolles Hilfsmittel sein.

Als UV-Lichtquelle dient eine 150 W Xenon-Hochdrucklampe der Firma Ushio, die durch eine Konstantstromquelle (Firma Müller Elektronik Optik; Typ SVX1530) versorgt wird. Ein Quarzlinse fokussiert den Lichtstrahl auf die Stoßrohrmitte. Je ein 1 mm breiter Spalt vor und hinter den Stoßrohrfenstern sorgen für eine hinreichend große Zeitauflösung. Die Spaltbreite stellt einen Kompromiss dar zwischen maximaler Lichtintensität und maximaler Zeitauflösung. Eine zweite Linse mit einer Brennweite von 100 mm fokussiert den Analysenlichtstrahl auf den Eintrittsspalt des

Monochromators. Der Monochromator (Firma Carl Zeiss; Typ M4QIII) wird bei den meisten Messungen auf eine Wellenlänge von 265 nm eingestellt, manche Experimente wurden jedoch bei anderen Wellenlängen zwischen 245 nm und 280 nm durchgeführt. Die spektrale Auflösung des Monochromators beträgt etwa $\Delta\lambda = 1$ nm. Mit einem Photomultiplier (Firma Hamamatsu; Typ 1P28A) wird das monochromatische Analysenlicht in einen Photostrom umgewandelt. Der Strahlungsempfänger besteht aus einer Cs/Sb-Legierung. Die Hochspannungsversorgung für den Photomultiplier erfolgt durch ein Hochspannungsnetzgerät (Firma Stanford Research Systems; Typ PS325 / 2500 V). Das vom Photomultiplier gelieferte Messsignal wird von einem Speicheroszilloskop (Firma Lecroy; Typ 9361) aufgenommen und als ASCII-Datei abgespeichert.

4.5 Simulationsverfahren zur Auswertung der Experimente

Zu einer genaueren Interpretation der Konzentrations-Zeit-Profile muss ein größeres Reaktionssystem angenommen werden, da eine Auswertung mit einfachen Reaktionsmechanismen nicht immer möglich ist. Die daraus resultierenden gekoppelten nichtlinearen Differentialgleichungen sind nur noch numerisch lösbar. Dazu wurde das auf einem PC installierte Pascal-Programmpaket CHEMKIN verwendet. Dies ist eine von Müller-Markgraf [55] und Brouwer modifizierte Pascal-Version der Fortran-Routine DIFSUB von C. W. Gear [56].

Aus den eingegebenen Reaktionsgleichungen wird durch einen „chemischen Compiler“ ein kinetisches Gleichungssystem erstellt. Dieses wird während des Compilierens in die Integrationsroutine aufgenommen. Eine Unterroutine ermöglicht die Eingabe von Druck, Temperatur, Zeitintervall und von den Konzentrationen der gewünschten Spezies.

Als Ergebnis werden die Konzentrationen aller beteiligten Produkte und Ausgangsstoffe zeitaufgelöst dargestellt und können als ASCII-Dateien abgespeichert werden. Auch eine Sensitivitätsanalyse von gewünschten Spezies kann dargestellt werden.

5 Die Pyrolyse dialkylierter Benzole

5.1 Allgemeines

5.1.1 Einführung in die Pyrolysechemie alkylierter Aromaten

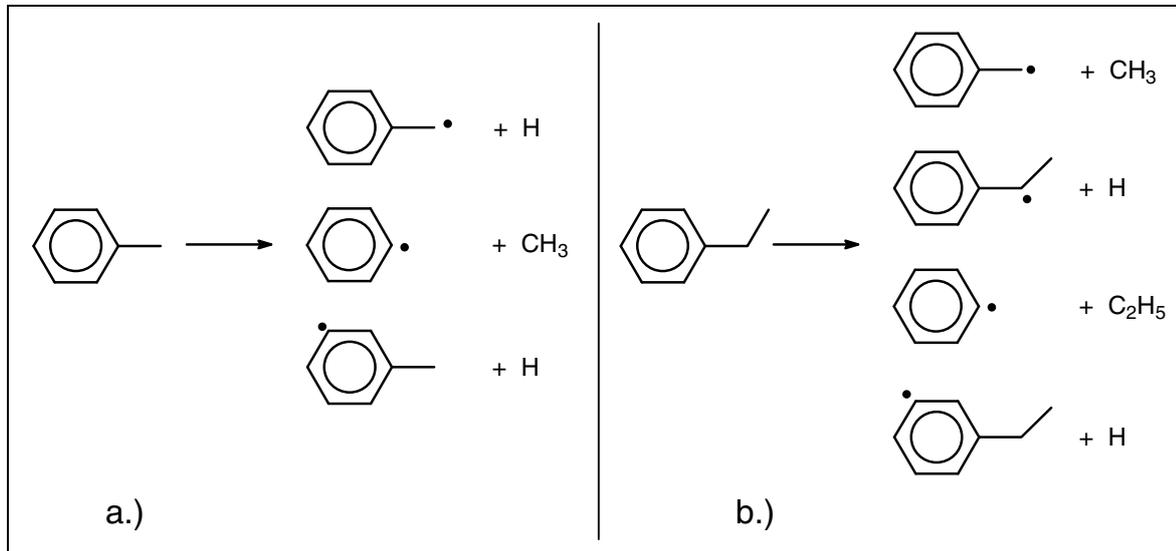


Abb. 5.1: mögliche unimolekulare Zerfallskanäle beim Zerfall alkylierter Aromaten. (a. Toluol; b. Ethylbenzol).

Um den thermischen Zerfall alkylierter Aromaten zu verstehen, sollte man sich zunächst überlegen, welche unimolekularen Zerfallsprozesse bei solchen Molekülen denkbar sind. Dies sei zunächst am einfachsten Beispiel, dem Toluol, näher erläutert. Mögliche Zerfallskanäle sind in *Abb.5.1* dargestellt (die Reaktionsenthalpien werden abgeschätzt aus den Bildungsenthalpien, die in Anhang 8.3 zusammengefasst sind):

i. die Abspaltung eines H-Atoms an der Methylgruppe unter Bildung eines Benzyl-Radikals. Für diese Reaktion wurde eine Reaktionsenthalpie von 373 kJ/mol abgeschätzt.

ii. die Abspaltung einer Methylgruppe führt zu einem energetisch sehr ungünstigen Phenylradikal, die Reaktionsenthalpie beträgt hier etwa 425 kJ/mol.

iii. eine dritte Möglichkeit besteht in der Abspaltung eines H-Atoms direkt am aromatischen Ring. Dies ist jedoch der energetisch ungünstigste Fall mit einer Reaktionsenthalpie von ungefähr 467 kJ/mol.

Eine vierte Möglichkeit – ein C-C-Bindungsbruch unter Ringöffnung am Aromaten – ist als einleitende unimolekulare Bindungsbruchreaktion bei Verbrennungs-

temperaturen kleiner 2000 K sehr unwahrscheinlich. Eindeutig favorisiert ist hier der Benzyl-Kanal (i.), dies wird auch in der Literatur in den meisten Fällen bestätigt [9-18]. Etwas komplizierter wird der Fall, wenn ein größerer Alkylrest vorhanden ist, beispielsweise eine Ethylgruppe. Punkt ii. und iii. können in Analogie zum Toluolzerfall übernommen werden, zusätzlich kann ein Bindungsbruch an der Seitenkette stattfinden. Hier ist eine Methylabspaltung, die zu Benzyl-Radikalen führt, mit einer Reaktionsenthalpie von 321 kJ/mol energetisch begünstigt gegenüber einer H-Abspaltung, die zu einem Phenylethyl-Radikal führt ($\Delta H_R^0 \approx 354 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$).

Geht man nun einen Schritt weiter und führt am Aromat eine zweite Alkylgruppe ein, ändert sich das Bild zunächst einmal nicht grundlegend. Die ersten unimolekularen Zerfallsreaktionen sind die selben wie oben beschrieben. Es stellt sich jedoch die Frage, ob der Einfluss weiterer Alkylgruppen am Aromaten die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Zerfälle ändert. Die einfachsten dialkylierten Aromaten sind die Xylole. Zwei Fragen stehen hier zunächst im Vordergrund:

- Ist auch hier die H-Abspaltung an der Methylgruppe der energetisch günstigste Reaktionskanal?
- Ändert die Position der zweiten Methylgruppe etwas an der Reaktivität des Systems?

Die erste Frage ist eindeutig mit ja zu beantworten, da die anderen möglichen Kanäle genauso ungünstig sind wie im Falle des Toluols. Die zweite Frage wird im Laufe dieser Arbeit näher diskutiert, die abgeschätzten Reaktionsenthalpien der H-abspaltenden Reaktionen sind für ortho-, meta- und para-Xylol jedoch im Bereich der Fehlergrenzen nahezu identisch.

Interessanter wird das System, wenn man weitere Folgereaktionen der primär gebildeten Radikale in Betracht zieht. Gibt es Unterschiede in der Reaktivität von Benzyl-Radikalen und Methylbenzyl-Radikalen? Der Zerfall von Benzyl-Radikalen war schon Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen [11,13,15,16,57-59]. Es werden verschiedene Reaktionskanäle diskutiert. Eine Möglichkeit ist die direkte Ringöffnung unter Abspaltung eines H-Atoms. Eine andere wahrscheinliche Variante führt zu Acetylen und einem Cyclopentadienylradikal. Für beide Reaktionen liegt die Aktivierungsbarriere bei etwa 405 kJ/mol [14].

Der Zerfall von Methylbenzyl-Radikalen (auch Xylyl-Radikal genannt) führt unter H-Abspaltung zu einem stabilen Molekül, dem Chinodimethan [71-75]. Es bildet sich

ein chinoides System, wobei jedoch die Aromatizität weitgehend verloren geht. Im Gegensatz zum Benzyl-Zerfall ist die Reaktionsenthalpie des Methylbenzyl-Zerfalls allerdings wesentlich niedriger, eine Abschätzung ergibt einen Wert von etwa 260 kJ/mol im Falle des 4-Methylbenzyl-Zerfalls (siehe Anhang 8.3). Somit muss diese Reaktion bei der Untersuchung des Xylol-Zerfalls unbedingt mitberücksichtigt werden. Bei höheren Temperaturen könnte auch der Zerfall von Chinodimethan einen Einfluss auf das Reaktionssystem haben. Von Interesse wären dabei die Geschwindigkeit der Abbaureaktionen und mögliche Produktkanäle.

Neben diesen unimolekularen Zerfallskanälen treten jedoch immer auch bimolekulare Reaktionen auf. Außer den Rückreaktionen ist vor allem die Reaktivität der H-Atome zu erwähnen. Möglich ist eine H₂-Bildung unter einer H-Abstraktion an aromatischen Molekülen oder Radikalen oder auch eine Substitution am Aromaten unter Methyl-Abspaltung. Dieses gesamte Reaktionssystem ist in *Abb.5.2* gezeigt.

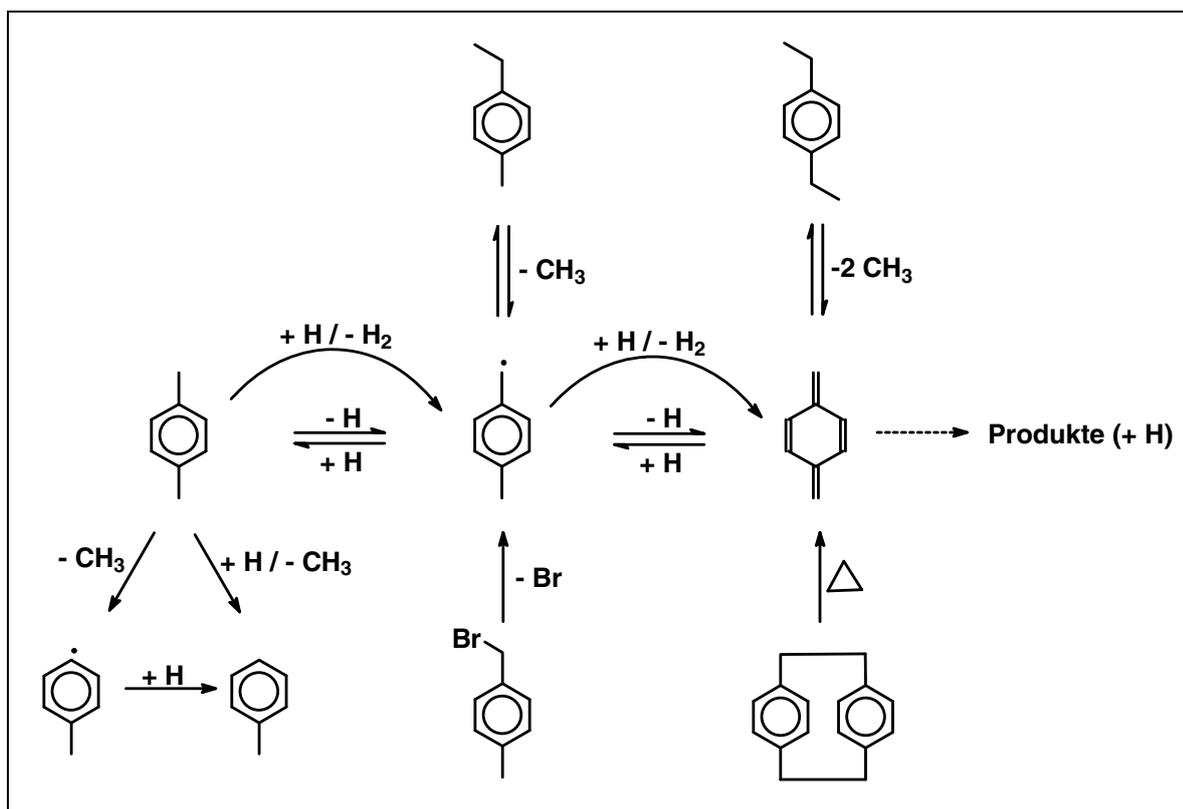


Abb.5.2: Reaktionssystem bei der p-Xylol-Pyrolyse.

Wie kann man nun einzelne Reaktionen dieses Systems isoliert untersuchen? Spezifisch für die wichtigen unimolekularen Kanäle ist die H-Atom-Bildung.

Mittels Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie ist es möglich, die Konzentration von H-Atomen zeitaufgelöst und selektiv zu beobachten. Diese

Methode ist so sensitiv, dass durch geeignete – möglichst geringe – Konzentrationen der zu untersuchenden Spezies die bimolekularen Reaktionskanäle weitestgehend vernachlässigt werden können. Dennoch ist eine systematische Vorgehensweise erforderlich, um das Gesamtsystem zu verstehen. Dazu sollte man ein Ergebnis vorwegnehmen: Bei dem Zerfall der drei Xylole beobachtet man bei Temperaturen ab etwa 1600 K nach einigen 100 μ s eine konstante H-Atom-Konzentration von 1,5 bis 2 H-Atomen pro Xylol-Molekül (siehe Kapitel 5.2.3). Da bei dem unimolekularen Zerfall der Xylole nur ein H-Atom entsteht, muss man annehmen, dass weitere Folgereaktionen nicht vernachlässigt werden können. Um diese Experimente richtig interpretieren zu können, muss zunächst der Zerfall des Methylbenzyl-Radikals bekannt sein. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion wird in einem separaten Experiment ermittelt. Als Radikalvorläufer wird dabei entweder Ethyltoluol oder p-Xylylbromid (α -Brom-p-Xylol) verwendet (siehe *Abb.5.2*). Bei hohen Temperaturen (> 1500 K) scheint jedoch auch hier die H-Atom-Ausbeute größer als eins zu sein, so dass auch der Zerfall des Chinodimethans bedeutsam wird. Für den Fall des p-Xylols wird auch diese Reaktion in einem eigenständigen Experiment bestimmt. Als Vorläufer-Substanz für p-Chinodimethan wird entweder 1,4-Diethylbenzol oder Paracyclophan eingesetzt (siehe *Abb.5.2*). Diethylbenzol hat den Vorteil, einen höheren Dampfdruck zu besitzen, so dass die Reaktionsmischungen leichter herzustellen sind.

Eine andere Möglichkeit, die Kinetik der Pyrolysereaktionen der Xylole zu verfolgen, ist die Detektion stark absorbierender Moleküle bzw. Radikale mittels zeitaufgelöster UV-Absorptionsmessungen. Man macht sich dabei zunutze, dass Moleküle mit delokalisierten π -Elektronen stark im UV-Bereich absorbieren. In diesem Fall wird sich zeigen, dass 4-Methylbenzyl-Radikale und p-Chinodimethan in einem Wellenlängenbereich von 250 nm bis 300 nm eine starke Absorption zeigen. Diese ist im Vergleich zum Muttermolekül um ein bis zwei Größenordnungen höher. Diese Methode ist jedoch relativ unempfindlich, da nur die Summe der Absorption aller beteiligter Spezies zu detektieren ist. Die Zuordnung auf bestimmte Produkte lässt sich nur mit Simulationsmethoden erreichen. Solche Methoden berechnen mit einem angenommenen Mechanismus bei gegebenen Bedingungen die Konzentrations-Zeit-Verläufe der beteiligten Stoffe. Durch einen Vergleich von Simulation und Experiment können dann Rückschlüsse auf die Extinktionskoeffizienten von Chinodimethan und 4-Methylbenzyl gezogen werden. Diese

Experimente können also lediglich als Ergänzung zu den ARAS-Messungen angesehen werden. Da bei den UV-Absorptionsexperimenten höhere Ausgangskonzentrationen eingestellt werden müssen, kann der Einfluss der bimolekularen Reaktionen besser abgeschätzt und damit auch überprüft werden.

Das größte Augenmerk dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Xylol-Zerfälle. In einem ersten Schritt soll zunächst das gesamte Reaktionssystem für den Fall des para-Xylols inklusive der Betrachtung wichtiger Folgereaktionen dargestellt werden. Im Anschluss daran werden die Experimente zum meta- und ortho-Xylol-Zerfall vorgestellt.

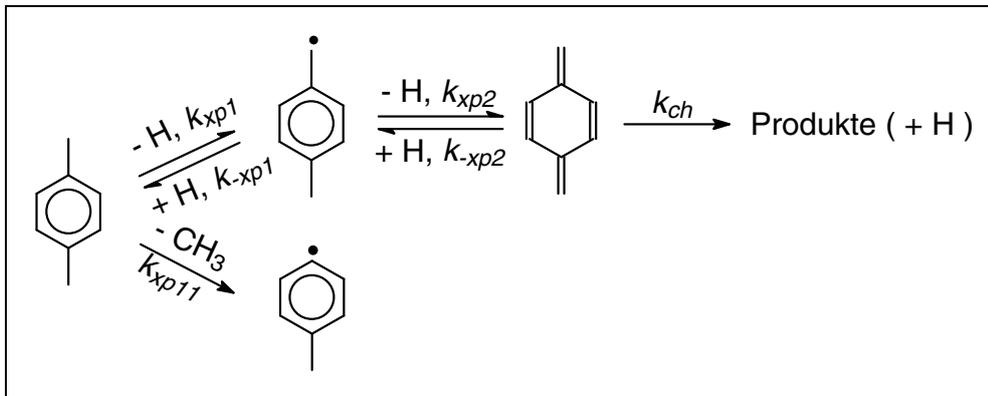
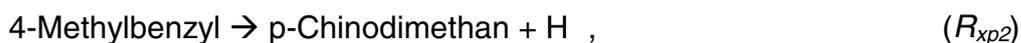


Abb.5.3: Vereinfachter p-Xylol-Zerfallsmechanismus.

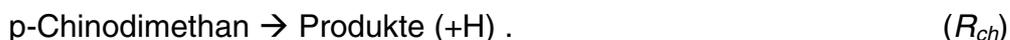
Im folgenden soll nun die Vorgehensweise näher erläutert werden. Dazu betrachte man den postulierten Pyrolysemechanismus des p-Xylols (Abb.5.3). Das p-Xylol kann zunächst unimolekular zerfallen: Die beiden energetisch günstigsten Kanäle stehen in Konkurrenz zueinander:



Im weiteren Verlauf wird sich herausstellen, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen im wesentlichen nur der H-Atom-bildende Kanal berücksichtigt werden muss. Das entstehende Xylyl-Radikal kann wiederum unter H-Abspaltung weiterreagieren zum p-Chinodimethan:

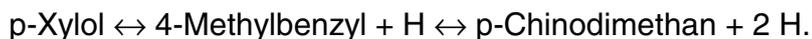


welches unter geeigneten Bedingungen ebenfalls zerfällt:



Dieser Zerfall des Chinodimethans muss aus zwei Gründen untersucht werden: Die entstehenden H-Atome beeinflussen das H-Atom-Zeit-Profil beim Xylol-Zerfall bei

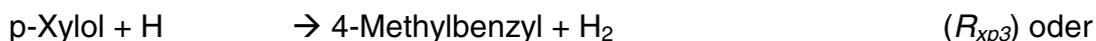
Temperaturen größer 1500 K. Auf der anderen Seite stört der Chinodimethan-Zerfall das gekoppelte Gleichgewicht



Da die Geschwindigkeitskoeffizienten der Folgereaktionen zur Modellierung des p-Xylol-Zerfalls benötigt werden, wird nun das Feld von hinten aufgerollt: Die Auswertung beginnt mit der Bestimmung der Zerfallskonstanten für die Pyrolyse von p-Chinodimethan. Anschließend werden die Ergebnisse des Zerfalls von 4-Methylbenzyl vorgestellt. Letztendlich werden die erhaltenen Ergebnisse dazu benutzt, um den p-Xylol-Zerfall zu verstehen und richtig interpretieren zu können. Ausgewertet werden überwiegend H-ARAS-Experimente, allerdings müssen die Experimente zum Zerfall von Chinodimethan durch UV-Absorptionsmessungen ergänzt werden, um verschiedene Zerfallskanäle identifizieren zu können. Mögliche bimolekulare Reaktionen, vor allem die Rückreaktionen R_{-xp1} und R_{-xp2}



sowie andere bimolekulare Abstraktionsreaktionen mit H-Atomen wie



beeinflussen das H-Atom-Profil bei höheren Ausgangskonzentrationen bzw. im weiteren Reaktionsverlauf. Diese Reaktionen sind verantwortlich für eine Abnahme der H-Atom-Konzentration zu längeren Reaktionszeiten hin, wie sie zum Beispiel beim Xylyl-Zerfall zu beobachten ist.

5.1.2 Allgemeine Fehlerbetrachtung

An dieser Stelle folgt nun eine kurze Fehlerdiskussion, die im weiteren Verlauf der Arbeit für die Angabe von Geschwindigkeitskoeffizienten allgemein angewendet wird. Bei diesen Experimenten können diverse Fehlerquellen angegeben werden:

➤ Die Bestimmung der Stoßwellendaten ist eine recht genaue Methode, allerdings macht sich eine ungenaue Bestimmung der Stoßwellengeschwindigkeit vor allem bei der Berechnung der Temperatur hinter der reflektierten Welle bemerkbar. Eine Abweichung von einer Mikrosekunde bei der Messung der Zeiten zwischen zwei Messpunkten bedeutet eine Abweichung der Temperatur von etwa ± 5 K in einem Temperaturbereich von 1200 – 1800 K. Da man von einer Unsicherheit der

Zeitmessung von $\Delta t = \pm 2 \mu\text{s}$ ausgehen kann, ist die Temperatur auf $\pm 10 \text{ K}$ genau bestimmt in dem Temperaturbereich der vorliegenden Messungen.

- Die Konzentration der Ausgangsstoffe ist auch nicht genau bekannt. Durch die Partialdruckmethode werden die Komponenten der Reaktionsmischungen zudosiert, wobei der Fehler bei den kleinsten Konzentrationen am höchsten ist, da man sich an der unteren Empfindlichkeitsgrenze der Drucksensoren befindet. Als Abschätzung kann allgemein ein relativer Fehler von etwa 10 – 20 % angenommen werden.
- Bei den ARAS-Experimenten muss die Lampe vor jedem Versuch kalibriert werden. Auch dort treten die oben genannten Unsicherheiten auf. Somit ist die Umwandlung der Absorbanz-Zeit-Profile in Konzentrations-Zeit-Profile mit einem Fehler in der gleichen Größenordnung behaftet, also etwa 20 %.
- Bei den UV-Absorptionsmessungen liegt die größte Unsicherheit in der Bestimmung der Extinktionskoeffizienten. Der Extinktionskoeffizient von p-Chinodimethan wird in dieser Arbeit abgeschätzt und ein Fehler von 25 % angegeben. Dies ist nicht zu groß, da dieser Wert nur indirekt durch Vergleich der Experimente mit Simulationen erhalten wird. Auch der Einfluss der Absorption anderer Radikale ist nicht geklärt und kann deswegen nicht quantifiziert werden.

Werden alle oben genannten Fehlerquellen zusammengefasst, kann eine Unsicherheit bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten von etwa 30 % angegeben werden. Bei der Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion in einem Arrhenius-Diagramm wird nur ein Fehler für den Vorfaktor angegeben, da dann die mögliche Abweichung bei jeder Temperatur gleich groß ist. Das soll nicht bedeuten, dass die Aktivierungsenergie keine Unsicherheit aufweist, jedoch ist diese in dem Fehler des Vorfaktors miteinbezogen.

Bei manchen Reaktionen werden auch Geschwindigkeitskoeffizienten abgeschätzt. Dabei passt man diese Koeffizienten in einem Modellsystem an, bis das modellierte Konzentrations-Zeit-Profil mit dem experimentellen übereinstimmt. So ermittelte Geschwindigkeitskonstanten haben eine größere Unsicherheit, da sie auch von der Genauigkeit der anderen in diesem Modell verwendeten Geschwindigkeitskoeffizienten abhängen und auch von der Vollständigkeit des benutzten Reaktionssystems abhängig sind. Oft können solche abgeschätzten Koeffizienten nur auf eine Größenordnung genau angegeben werden.

5.2 Das System p-Xylol

5.2.1 Der Zerfall von p-Chinodimethan

5.2.1.1 Allgemeines

Wie in *Abb.5.2* zu sehen ist, entstehen beim thermischen Zerfall von p-Xylol zwei H-Atome unter Bildung von p-Chinodimethan. Es sollte zunächst überprüft werden, ob in diesem Reaktionssystem weitere H-Atom-Quellen existieren. Deshalb untersucht man den Zerfall von p-Chinodimethan, da dieses Molekül die einzige mögliche H-Atom-Quelle außer p-Xylol und 4-Methylbenzyl ist. Zwei verschiedene Vorläufer werden benutzt, um p-Chinodimethan thermisch hinter Stoßwellen zu bilden: 1,4-Diethylbenzol und [2.2]-Paracyclophan (*Abb.5.4*).

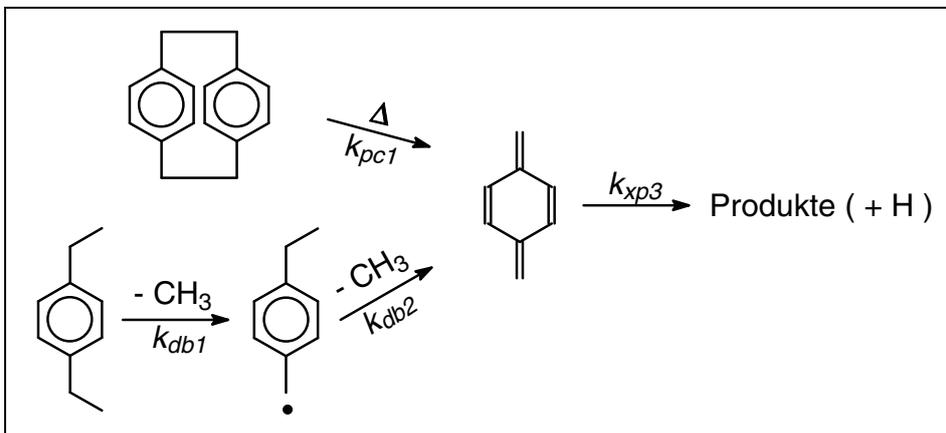


Abb.5.4: Die Bildung von p-Chinodimethan aus Paracyclophan bzw. 1,4-Diethylbenzol.

Paracyclophan hat den Vorteil, dass der thermische Zerfall direkt zu zwei p-Chinodimethan-Molekülen führt [60]. Man hat jedoch Probleme, Reaktionsmischungen herzustellen, da der Dampfdruck des Feststoffes Paracyclophan sehr gering ist (Schmelzpunkt: 285°C) und da noch kein heizbarer Mischkessel vorhanden ist. Der Umgang mit 1,4-Diethylbenzol ist wesentlich einfacher, jedoch ergeben sich hier einige andere Probleme: es existieren mehrere Zerfallskanäle, unter anderem auch H-Atom-bildende Reaktionen (siehe *Abb.5.5*).

Diese müssen beachtet werden, um die beobachteten H-Atom-Zeit-Profile richtig interpretieren zu können. Ein weiterer Nachteil ist die Bildung von Methylradikalen, die ihrerseits wiederum H-Atome bilden können ($\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$ (R_{m1})) bzw. durch H-Atom-Verbrauch ins Reaktionsgeschehen eingreifen können:



Viele dieser unerwünschten Reaktionen sind allerdings bekannt und können somit einfach in das Modell miteinbezogen werden. Andere weniger bekannte Geschwindigkeitskoeffizienten von Reaktionen wie Methyl mit dem Aromaten oder mit entsprechenden Radikalen werden abgeschätzt oder mit ähnlichen Reaktionen verglichen, da experimentelle Ergebnisse für das Toluol- bzw. Ethylbenzol-System existieren. Diese Reaktionen beeinflussen nur bei hohen Konzentrationen das Verhalten des Pyrolyse-Systems.

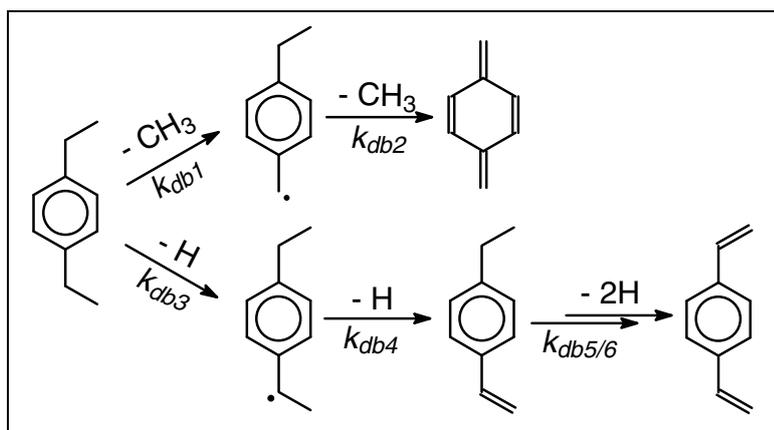


Abb.5.5: Die wichtigsten Zerfallskanäle bei der Pyrolyse von 1,4-Diethylbenzol.

Nun stellt sich die Frage nach den entstehenden Produkten und nach den Zerfallskanälen bei der Pyrolyse von p-Chinodimethan. Um dieser Fragestellung genauer nachgehen zu können, reicht es nicht, nur die Bildung von H-Atomen zu betrachten, da auch andere Zerfallsreaktionen – wie zum Beispiel Ringöffnung unter C-C-Bindungsbruch – auftreten können. Hier ist es nun vorteilhaft, direkt den Zerfall des Chinodimethans zu beobachten. Dies ist an dieser Stoßwellenapparatur derzeit nur mit UV-Absorptionsexperimenten möglich, wobei die starke Absorption von p-Chinodimethan ausgenutzt wird. Bei der Interpretation müssen jedoch einige Ergebnisse, die erst später vorgestellt werden, berücksichtigt werden.

5.2.1.2 H-ARAS-Experimente

Es werden 15 Experimente durchgeführt im Temperaturbereich von 1300 – 1700 K und bei Drücken von 1,7 bis 4 bar. Die Konzentration an 1,4-Diethylbenzol variiert von 1 – 4 ppm des Aromaten in Argon. Ein typisches H-Atom-Konzentrations-Zeit-Profil ist in Abb.5.6 dargestellt. Nach dem Eintreffen der reflektierten Stoßwelle ist ein kurzer steiler Anstieg in der H-Atom-Konzentration zu erkennen. Dieser

Anstieg flacht dann deutlich ab. Der steile Anstieg zu Beginn der Reaktion stammt im wesentlichen von der direkten H-Atom-Bildung des parallel ablaufenden Kanals R_{db3} (siehe Abb.5.5). Es geht nur ein geringer Prozentsatz der Reaktion in diesen Kanal, was darauf zurückzuführen ist, dass der parallel ablaufende gewünschte Kanal R_{db1} viel schneller ist und somit das Muttermolekül verbraucht wird.

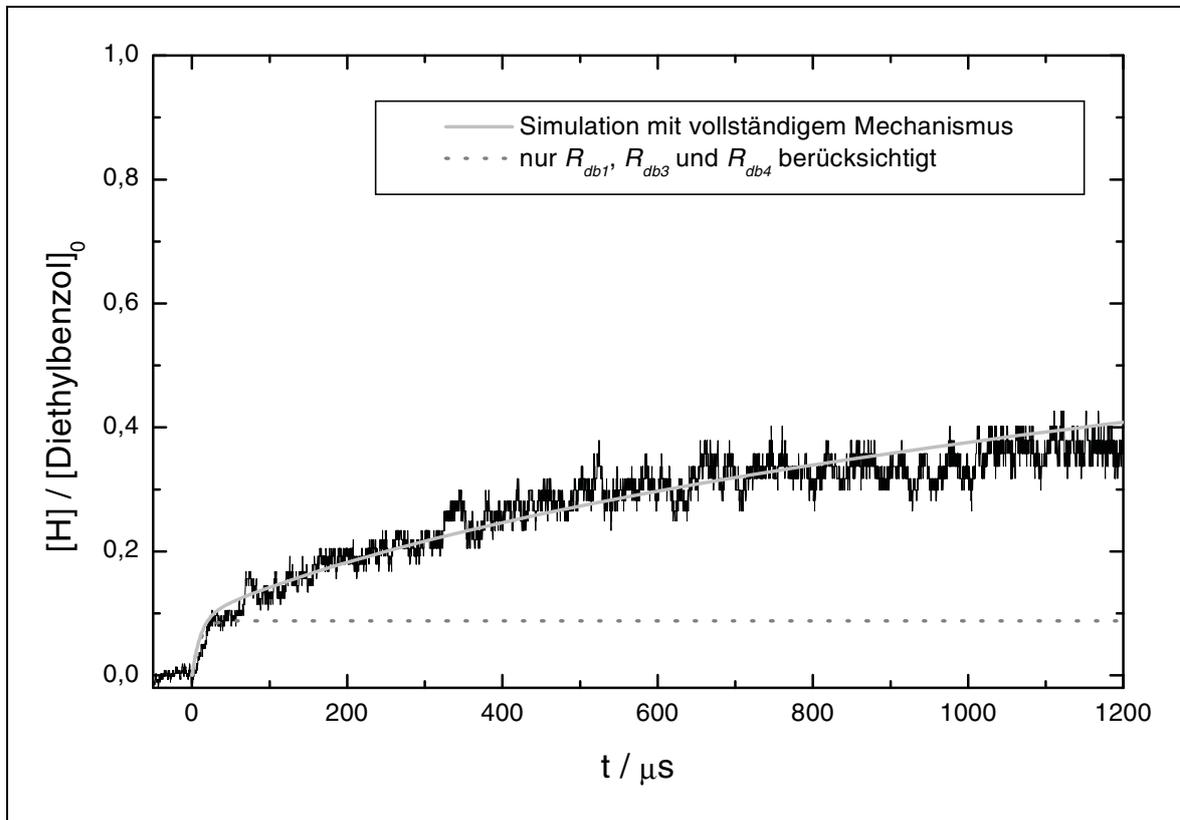
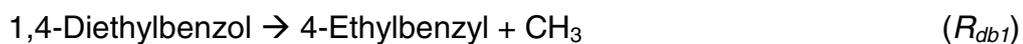


Abb.5.6: H-ARAS-Profil beim 1,4-Diethylbenzol-Zerfall. Bedingungen: 4 ppm Diethylbenzol in Argon, $T_5 = 1519$ K, $p_5 = 1,76$ bar. Die graue Linie repräsentiert das Ergebnis einer Modellrechnung (Tab.5.3). Die gepunktete Linie zeigt das H-Atom-Profil, wenn nur ein vereinfachtes Modell verwendet wird (siehe Text).

Durch eine Modellrechnung lässt sich abschätzen, dass nach einigen 10 μ s die Ausgangskonzentration an Diethylbenzol so gering ist, dass Reaktion R_{db3} vernachlässigbar ist. Mit einem sehr einfachen analytischen Ansatz lässt sich das Verhalten am Anfang der Reaktion in Abb.5.6 erklären. Man benötigt dazu lediglich drei Reaktionen und zwei Geschwindigkeitskoeffizienten:



Wenn man davon ausgeht, dass $k_{db4} \gg k_{db3}$ ist, lässt sich dieses System sehr einfach lösen, da man für 1-(4-Ethylphenyl)-Ethyl (EP) Quasistationarität annehmen kann:

$$\frac{d[DB]}{dt} = -(k_{db1} + k_{db3}) \cdot [DB] \quad (5.1)$$

$$\Rightarrow [DB](t) = [DB]_0 \cdot \exp\{-(k_{db1} + k_{db3})t\} \quad (5.2)$$

Die Abkürzung DB steht für 1,4-Diethylbenzol. Für die Änderung der H-Atom-Konzentration gilt:

$$\begin{aligned} \frac{d[H]}{dt} &= k_{db3} \cdot [DB] + k_{db4} \cdot [EP] = 2 \cdot k_{db3} \cdot [DB](t) \\ &= 2 \cdot k_{db3} \cdot [DB]_0 \cdot \exp\{-(k_{db1} + k_{db3})t\} \end{aligned} \quad (5.3)$$

mit EP = 1-(4-Ethylphenyl)-Ethyl.

$$\Rightarrow [H](t) = \frac{2 \cdot k_{db3} \cdot [DB]_0}{k_{db1} + k_{db3}} \cdot (1 - \exp\{-(k_{db1} + k_{db3})t\}) \quad (5.4)$$

Die H-Atom-Konzentration am Knickpunkt (kp) des Profils in *Abb.5.6* kann der Endkonzentration dieses Systems gleichgesetzt werden

$$\Rightarrow [H](t_{kp}) = [H](t \rightarrow \infty) = \frac{2 \cdot k_{db3} \cdot [DB]_0}{k_{db1} + k_{db3}} = \frac{1}{10} \cdot [DB]_0 \quad (5.5)$$

und entspricht 10% der Anfangskonzentration an 1,4-Diethylbenzol, wie man *Abb.5.6* entnimmt. Da der Geschwindigkeitskoeffizient k_{db1} nicht bekannt ist, wird der evaluierte Literaturwert der entsprechenden Reaktion im Ethylbenzol-System (k_{eb1}) von Baulch et al. [61] benutzt (siehe *Tab.5.1*). Mit diesem kann der Geschwindigkeitskoeffizient k_{db3} abgeschätzt werden:

$$k_{db3}(T = 1519K) = \frac{k_{db1}}{\left(\frac{2 \cdot [DB]_0}{[H](t_{kp})} - 1 \right)} = \frac{95500 \text{ s}^{-1}}{19} \approx 5030 \text{ s}^{-1} \quad (5.6)$$

Diese Geschwindigkeitskonstante k_{db3} lässt sich nun auch mit Literaturwerten vergleichen. Müller-Markgraf et al. [63] gibt für den 1-Phenylethyl-Kanal im analogen Ethylbenzol-System folgenden Arrhenius-Ausdruck an:

$$k_{eb2} < 2,5 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left\{-339 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1} \Rightarrow k_{eb2}(T = 1519K) < 5500 \text{ s}^{-1},$$

was in erstaunlich guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus Gleichung (5.6) ist.

Nun interessiert noch die Zeit, in der diese Nebenreaktionen R_{db3} und R_{db4} beachtet werden müssen. Wenn die Konzentrationen von Wasserstoff und 1,4-Diethylbenzol gleich groß sind, ist die Reaktion soweit fortgeschritten, dass sich das H-Atom-Profil durch diese Reaktionen nicht mehr stark ändert.

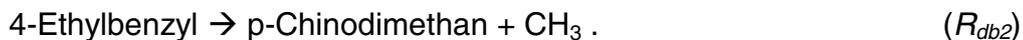
$$[\text{DB}](t_{\text{kp}}) = [\text{H}](t_{\text{kp}}) \quad (5.7)$$

$$[\text{DB}]_0 \cdot \exp\left\{- (k_{db1} + k_{db3})t_{\text{kp}}\right\} = \frac{2 \cdot k_{db3} \cdot [\text{DB}]_0}{k_{db1} + k_{db3}} \cdot (1 - \exp\left\{- (k_{db1} + k_{db3})t_{\text{kp}}\right\}) \quad (5.8)$$

$$\Rightarrow t_{\text{kp}}(T = 1519\text{K}) = \frac{\ln\left(\frac{3 \cdot k_{db3} + k_{db1}}{2 \cdot k_{db3}}\right)}{k_{db1} + k_{db3}} = 23 \mu\text{s} . \quad (5.9)$$

Dies steht in vollem Einklang mit dem experimentellen Ergebnis. Der steile Anstieg in Abb.5.6 ist die ersten 20 – 25 μs zu beobachten.

Der zweite, etwas flachere Anstieg ist stark temperaturabhängig, was auf eine Reaktion mit hoher Aktivierungsenergie hindeutet: der Zerfall von p-Chinodimethan ist eine mögliche Reaktion. Dieses entsteht in einem sehr schnellen Prozess als Zerfallsprodukt des 4-Ethylbenzyls:



Eine Auswertung der Profile ist nur mit Simulationsmethoden möglich (siehe Kapitel 4.5). Fitparameter sollen hierbei die Reaktionen



sein. R_{ch2} wird benötigt, um UV-Absorptionsexperimente zum Chinodimethan-Zerfall simulieren zu können, da diese mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion R_{ch1} alleine nicht korrekt wiedergegeben werden können. Die Ergebnisse der Modellierungen für den Kanal R_{ch1} sind in Abb.5.7 zusammengefasst. Damit erhält man einen Arrhenius-Ausdruck für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion R_{ch1} :

$$k_{ch1} = (4 \pm 2) \cdot 10^{15} \cdot \exp\left\{- 373 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1} .$$

Der Fehler von k_{ch1} ist naturgemäß relativ groß, da dieser Wert nur indirekt erhalten wird und nicht ohne weiteres auf andere Systeme übertragen werden kann.

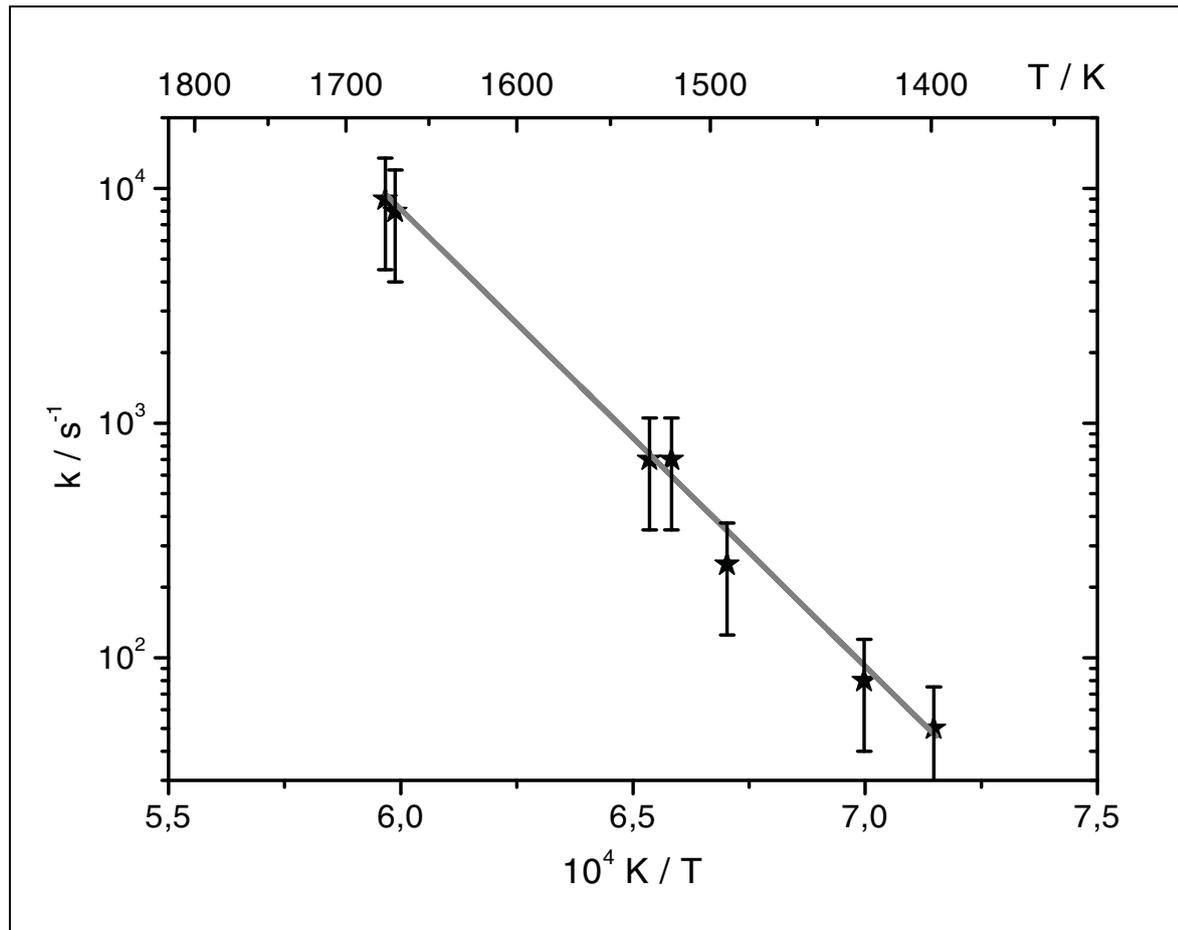


Abb.5.7: Arrhenius-Diagramm für die Reaktion R_{ch1} . Die Sterne repräsentieren die durch Simulation erhaltenen Ergebnisse, die graue Linie gibt die beste Anpassung mit linearer Regression wieder.

Man muss dabei betonen, dass dieses Ergebnis einen rein experimentellen Charakter hat und nicht durch theoretische Überlegungen verifiziert wurde. Damit kann ein Reaktionssystem angegeben werden, das für die Simulation der H-Atom-Profile gute Ergebnisse liefert. Dieses ist in *Tab.5.3* zusammengefasst, da in dem System noch andere Reaktionen mitberücksichtigt werden müssen, die erst in den folgenden Kapiteln näher erläutert werden.

Nr.	Edukte		Produkte	n	log(A)	E _a / kJ/mol	Lit.
R _{db1}	1,4-Diethylbenzol	⇒	4-Ethylbenzyl + CH ₃		15,8	314	= k _{eb1} [61]
R _{db2}	4-Ethylbenzyl	⇒	p-Chinodimethan + CH ₃		14	130	[62]
R _{db3}	1,4-Diethylbenzol	⇒	1-(4-Ethylphenyl)-Ethyl + H		15,3	339	= k _{eb2} [63]
R _{db4}	1-(4-Ethylphenyl)-Ethyl	⇒	4-Ethylstyrol + H		15	250	(1)
R _{db5}	4-Ethylstyrol	⇒	1-(4-Vinylphenyl)-Ethyl + H		16	350	(1)
R _{db6}	1-(4-Vinylphenyl)-Ethyl	⇒	1,4-Divinylbenzol + H		15	250	(1)
R _{m1}	CH ₃ + CH ₃	⇒	C ₂ H ₅ + H		13,4	54	[64]
R _{m2}	CH ₃ + CH ₃ + M	⇒	C ₂ H ₆ + M	-7	41,1	12	[65]
R _{m3}	CH ₃ + H	⇒	CH ₄	-3	26,9	-	[66], (3)
R _{m4}	C ₂ H ₅	⇒	C ₂ H ₄ + H		12,1	146	[67]
R _{ch1}	p-Chinodimethan	⇒	Produkt(2) + H		15,6	373	exp.
R _{ch2}	p-Chinodimethan	⇒	Produkt(1)		16	373	(2)

Tab.5.1: Für die Simulierung der H-ARAS-Experimente benötigtes Reaktionssystem. Arrheniusgleichung in der Form $k = A \cdot T^n \cdot \exp\{-E_a/RT\}$; A in $(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})^{j-1} \text{s}^{-1}$ für eine Reaktion i -ter Ordnung; (1): Geschwindigkeitskoeffizienten abgeschätzt; (2): s. Kap. (5.2.1.3); (3): Berücksichtigung des Falloff-Verhaltens.

5.2.1.3 UV-Absorptionsexperimente

1,4-Diethylbenzol als Vorläufer

Bei früheren Versuchen zur p-Xylol-Pyrolyse bzw. zum 4-Methylbenzyl-Zerfall [23] wurde ein Maximum in der Absorption der Produkte bei einer Wellenlänge von $\lambda = 265$ nm gefunden. Die Ergebnisse wurden interpretiert, indem die Absorption ausschließlich dem 4-Methylbenzyl-Radikal zugeordnet wurde. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient wurde mit $\epsilon = 7500$ l/(mol·cm) angegeben. Dieser Wert wurde erhalten aus Laserpuls-Anregungsexperimenten [22], bei denen die UV-Absorption der Produkte nach der Photolyse von p-Xylol bzw. p-Xylylbromid betrachtet wurde. Mit dieser Annahme können jedoch die in dieser Arbeit durchgeführten UV-Absorptionsexperimente nicht zufriedenstellend wiedergegeben werden (siehe Abb.5.8). Bei diesen Modellierungen wird die Summe der Absorbanz

von 4-Methylbenzyl und 4-Ethylbenzyl verwendet, wobei für 4-Ethylbenzyl der gleiche Extinktionskoeffizient angenommen wird wie für 4-Methylbenzyl.

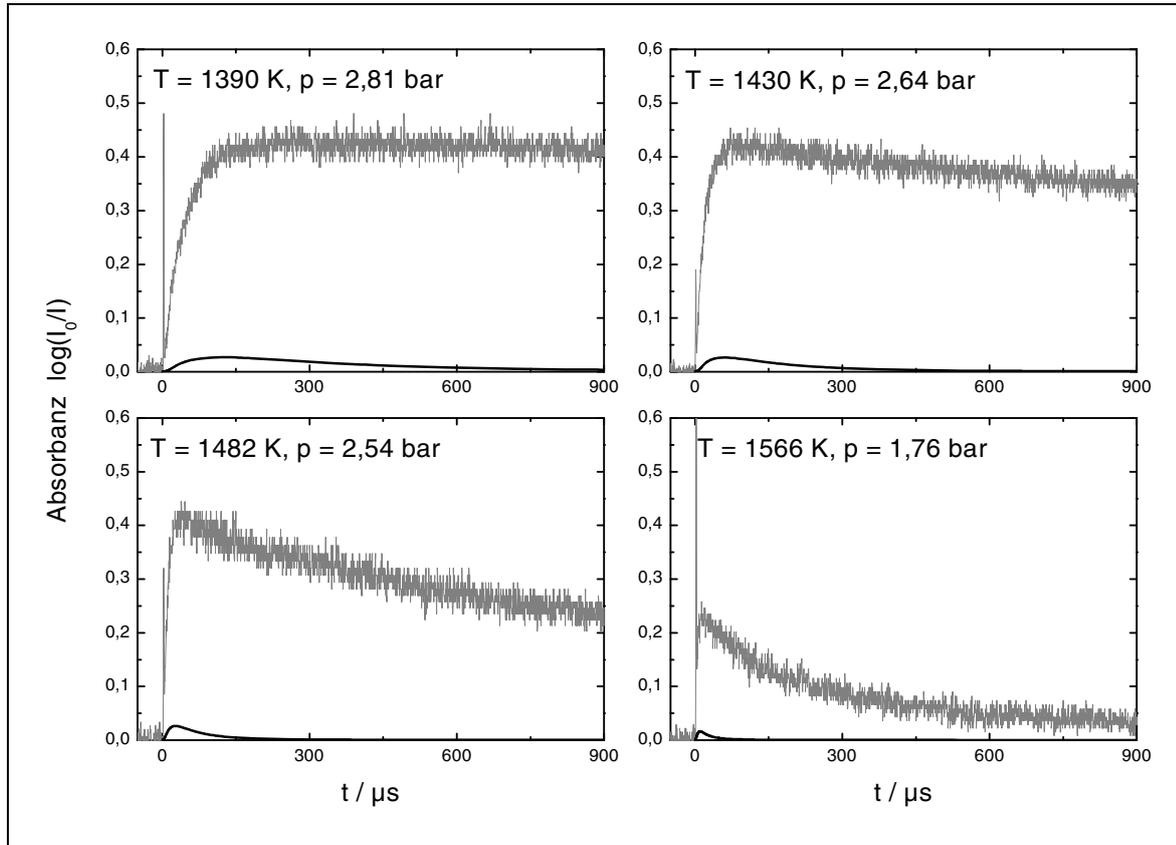
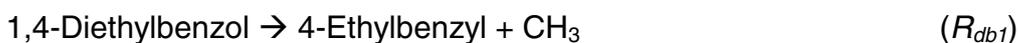


Abb.5.8: Simulation (schwarze Linien) der UV-Absorptionsexperimente (graue Linien) zum 1,4-Diethylbenzol-Zerfall mit in der Literatur [22] vorgeschlagenen Extinktionskoeffizienten:
 ($\epsilon(4\text{-Methylbenzyl}) = \epsilon(4\text{-Ethylbenzyl}) = 7500 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Um diesen krassen Widerspruch zwischen Experiment und Simulation erklären zu können, genügt es anzunehmen, dass das Hauptprodukt p-Chinodimethan ebenfalls starke Absorption bei 265 nm zeigt. Beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erzielt man mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = (15000 \pm 4000) \text{ l/(mol} \cdot \text{cm)}$ für p-Chinodimethan und gleichzeitiger Berücksichtigung von 4-Methylbenzyl (Abb.5.9). Aus dem ansteigenden Teil des Profils kann die Geschwindigkeit des Diethylbenzol-Zerfalls durch Modellrechnungen bestimmt werden. Es zeigt sich, dass der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion



genau so groß ist wie beim entsprechenden Ethylbenzol-Zerfall



Diese Reaktion R_{eb1} ist schon oft untersucht worden (z.B.: [22,63,68-70]), es wird hier der von Baulch et al. [61] vorgeschlagene evaluierte Arrhenius-Ausdruck benutzt:

$$k_{eb1} = 6 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left\{-314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1}.$$

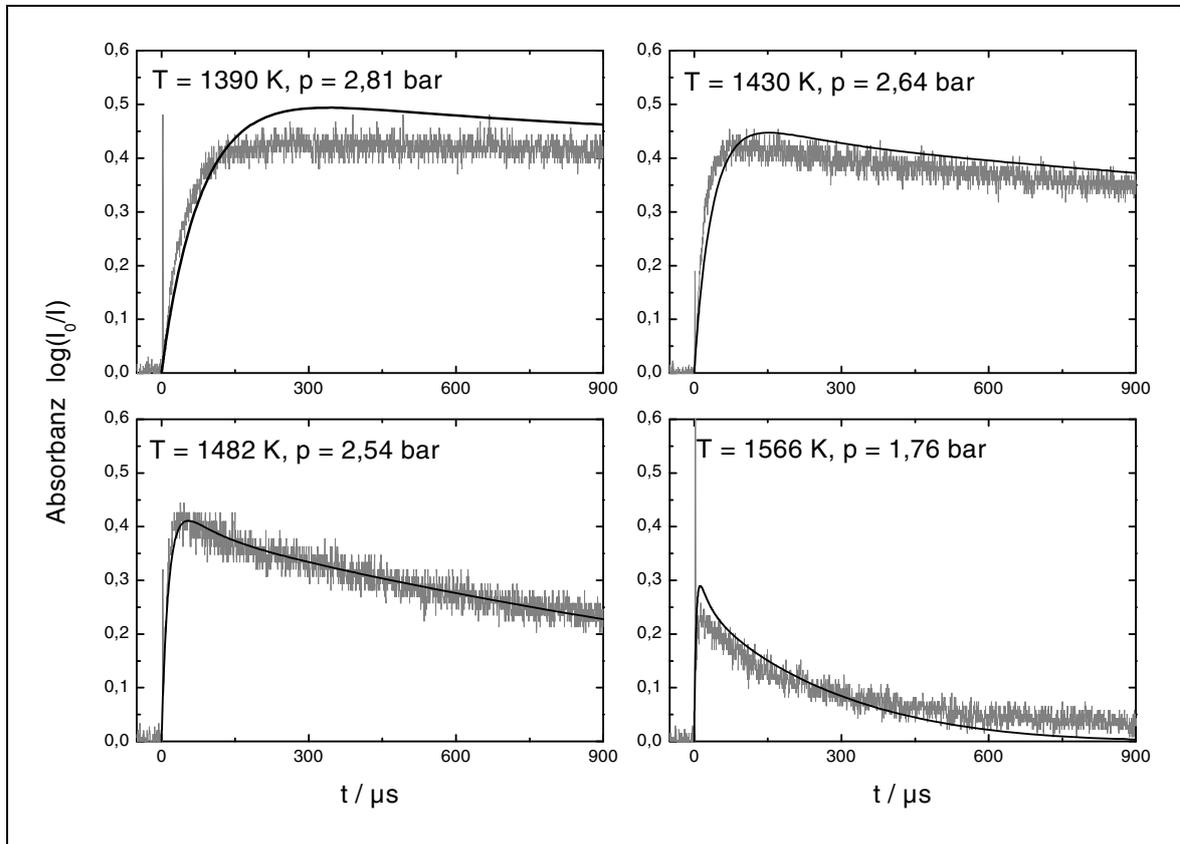


Abb.5.9: UV-Absorptionsprofile beim 1,4-Diethylbenzol-Zerfall. Bedingungen: 200 ppm Diethylbenzol in Argon, Wellenlänge $\lambda = 265 \text{ nm}$. Die Simulation berücksichtigt die Absorbanz von *p*-Chinodimethan ($\epsilon = 15000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 4-Ethylbenzyl ($\epsilon = 7500 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Der daraufhin folgende Abfall des Profils bei höheren Temperaturen ($T > 1400 \text{ K}$) ist eindeutig dem Chinodimethan-Zerfall zuzuordnen. Für die Auswertung der UV-Absorptionsexperimente bei höheren Ausgangskonzentrationen benötigt man die Geschwindigkeitskoeffizienten von einigen bimolekularen Reaktionen, die bei H-ARAS-Experimenten keine oder nur eine geringe Rolle spielen. Diese sind in Kapitel 5.2.4 in der Tab.5.3 zusammengefasst. Für den Rückgang der Absorption in den UV-Absorptionsprofilen sind wiederum in erster Linie die Zerfallsreaktionen von *p*-Chinodimethan verantwortlich:



p-Chinodimethan \rightarrow Produkt(1) . (R_{ch2})

k_{ch1} wird aus den H-ARAS-Experimenten übernommen, k_{ch2} ist neben dem Extinktionskoeffizienten für p-Chinodimethan der einzige in den Modellierungen anzupassende Parameter. Bei tiefen Temperaturen ($T < 1450$ K) ist dieser Kanal wichtiger als der H-Atom-bildende Kanal. Bei Temperaturen ab etwa 1600 K können die UV-Profile allein mit k_{ch1} zufriedenstellend modelliert werden. Als beste Anpassung an die Experimente bei den tiefen Temperaturen erhält man folgenden Arrhenius-Ausdruck:

$$k_{ch2} = (1 \pm 1) \cdot 10^{16} \cdot \exp\left\{-373 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1} \quad (T = 1350 - 1500 \text{ K}).$$

Der große Fehler von 100 % wird angegeben, da diese Reaktion nur in einem kleinen Temperaturintervall benötigt wird und sonst entweder nicht zu beobachten ist ($T < 1350$ K) oder nicht von dem anderen Kanal R_{ch1} zu unterscheiden ist ($T > 1500$ K). In der Literatur ist bisher noch keine Angabe über die Geschwindigkeit des Zerfalls von p-Chinodimethan zu finden, auch Produktkanäle wurden bisher keine identifiziert. Somit sollten diese Geschwindigkeitskoeffizienten nicht überbewertet werden, es handelt sich dabei lediglich um Anpassungen in einem komplizierten Mechanismus. Die Koeffizienten werden in erster Linie dazu benötigt, die folgenden Ergebnisse zum 4-Methylbenzyl- und p-Xylol-Zerfall richtig zu interpretieren.

Paracyclophan als Vorläufer

Ein weiteres Indiz gibt es noch dafür, dass p-Chinodimethan für die Absorption bei 265 nm verantwortlich ist. Der thermische Zerfall von Paracyclophan führt direkt zu p-Chinodimethan, was auch in einem UV-Absorptionsexperiment direkt beobachtbar ist.

Abb.5.10 zeigt ein Extinktions-Zeit-Profil des Paracyclophan-Zerfalls bei einer Temperatur von $T = 1445$ K und einer Wellenlänge von $\lambda = 265$ nm. Aufgrund des geringen Dampfdruckes kann nur eine geringe Konzentration von 10 ppm Paracyclophan in Argon erreicht werden. Damit erhält man nur eine sehr geringe Absorption, dadurch wird das Signal-Rausch-Verhältnis dementsprechend groß. Aus der Anfangssteigung lässt sich die Geschwindigkeitskonstante des Paracyclophan-Zerfalls bei dieser Temperatur abschätzen:

$$k_{pc1}(T = 1445\text{K}) = (5 \pm 2) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}.$$

Die graue Linie repräsentiert eine Modellrechnung für dieses System (Tab.5.3), dabei wird lediglich k_{pc1} angepasst. Sowohl der Extinktionskoeffizient von p-Chinodimethan als auch alle weiteren Folgereaktionen können dem 1,4-Diethylbenzol-System entnommen werden.

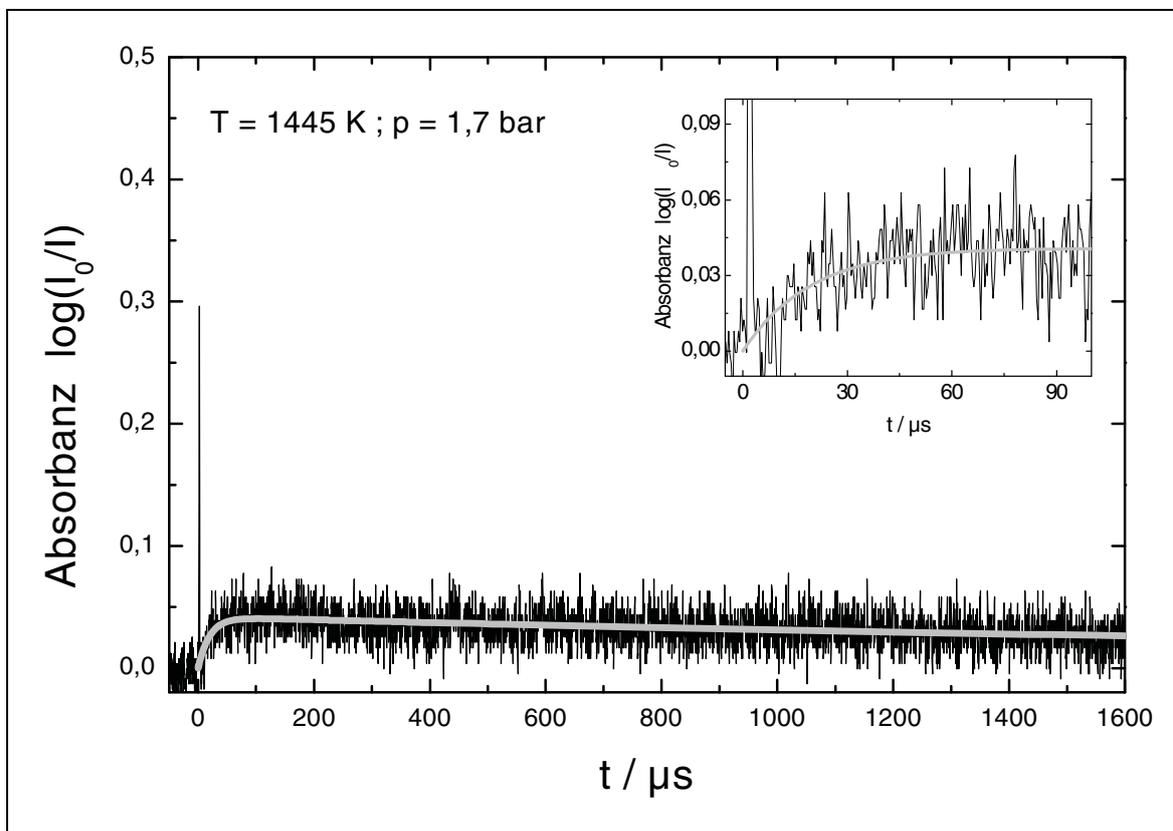


Abb.5.10: UV-Absorptionsprofil beim Paracyclophan-Zerfall. Bedingungen: 10 ppm Paracyclophan in Argon, $\lambda = 265$ nm.

5.2.2 Der Zerfall von 4-Methylbenzyl

5.2.2.1 Allgemeines

Als Vorläufer werden hier wiederum zwei Substanzen verwendet, p-Xylylbromid (α -Brom-p-Xylol) und 4-Ethyltoluol. Durch thermische Anregung zerfallen diese Moleküle in 4-Methylbenzyl-Radikale und Brom- bzw. Methyl-Radikale (Abb.5.11). Es wird sich zeigen, dass der Geschwindigkeitskoeffizient des 4-Ethyltoluol-Zerfalls in der gleichen Größenordnung liegt wie der des 4-Methylbenzyl-Zerfalls, so dass diese Experimente nicht direkt ausgewertet werden können, sondern nur als Ergänzung zu den Pyrolyse-Experimenten von p-Xylylbromid dienen. Sinnvoll ist der Einsatz von 4-Ethyltoluol allerdings bei UV-Absorptionsexperimenten, da höhere

Ausgangskonzentrationen erreicht werden können als bei der Verwendung von p-Xylylbromid.

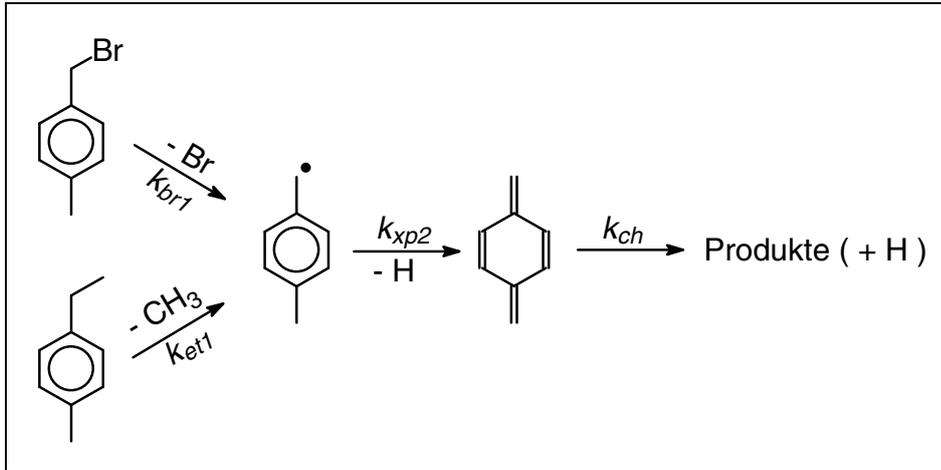


Abb.5.11: Die Bildung von 4-Methylbenzyl aus p-Xylylbromid bzw. 4-Ethyltoluol.

Wie bei 1,4-Diethylbenzol existiert auch bei 4-Ethyltoluol noch der parallel ablaufende Kanal zum 4-Methylstyrol (Abb.5.12). Dieser Kanal spielt jedoch bei diesen Experimenten keine so wichtige Rolle wie bei der 1,4-Diethylbenzol-Pyrolyse und kann bei den H-ARAS-Experimenten auch nicht extrahiert werden, da das als Hauptprodukt entstehende 4-Methylbenzyl selbst sehr schnell wieder ein H-Atom abspaltet.

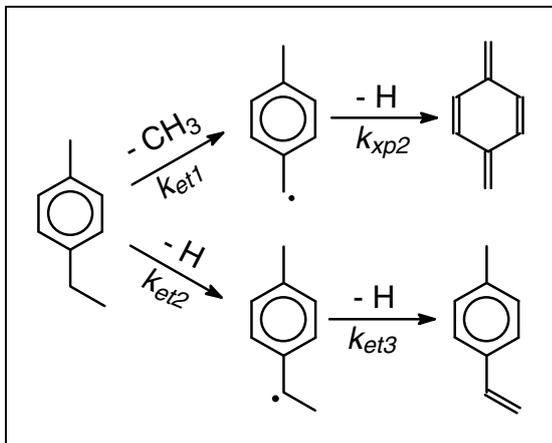


Abb.5.12: Die beiden konkurrierenden Zerfallskanäle bei der Pyrolyse von 4-Ethyltoluol.

Das Produkt bei der Pyrolyse von 4-Methylbenzyl ist mit großer Wahrscheinlichkeit das p-Chinodimethan-Molekül. Es gibt auch experimentelle Belege für diese Tatsache [71-75], z.B. wird als Produkt der p-Xylole-Pyrolyse das Polymer des p-Chinodimethans gefunden, da p-Chinodimethan bei Abkühlung

schnell polymerisiert [76,77]. Bei der Pyrolyse von 4-Methylbenzyl entsteht auch ein H-Atom, das mit der H-ARAS-Methode sehr empfindlich und selektiv nachzuweisen ist. Die Bildung von p-Chinodimethan kann durch UV-Absorptionsexperimente zeitaufgelöst verfolgt werden.

5.2.2.2 H-ARAS-Experimente

p-Xylylbromid als Vorläufer

Es werden 26 Experimente mit Konzentrationen von 1,2 –3,4 ppm p-Xylylbromid in Argon durchgeführt. Ein Temperaturbereich von 1200 –1480 K wird dabei abgedeckt bei Gesamtdrücken von 1,7 bis 4,2 bar. In *Abb.5.13* ist ein typisches H-Atom-Konzentrations-Zeit-Profil für den Zerfall von 4-Methylbenzyl (MB) dargestellt.

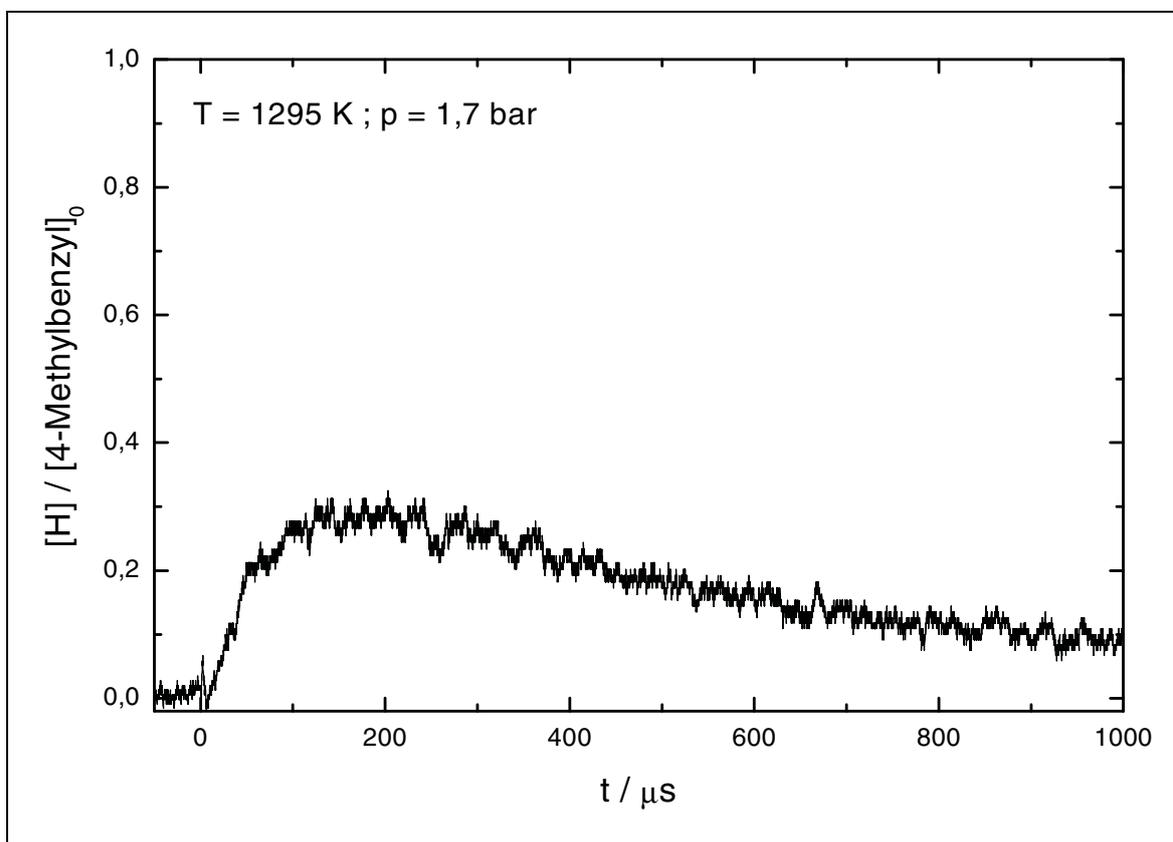
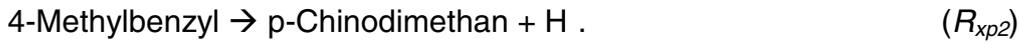


Abb.5.13: H-ARAS-Experiment zum 4-Methylbenzyl-Zerfall. Bedingungen: 3,4 ppm p-Xylylbromid in Argon.

Der Verlauf ist folgendermaßen zu interpretieren: nachdem der Vorläufer gemäß



zerfallen ist, ist der Anstieg der H-Atom-Konzentration in den ersten hundert Mikrosekunden im wesentlichen dem unimolekularen Zerfall des 4-Methylbenzyl-Radikals zuzuordnen:



Der im weiteren Verlauf zu beobachtende Rückgang der H-Atom-Konzentration ist auf bimolekulare Reaktionen von H-Atomen mit diversen anderen Spezies zurückzuführen. Dies wird später diskutiert.

Ist der Zerfall des Vorläufers p-Xylylbromid [71] schnell genug im Vergleich zum unimolekularen Zerfall von 4-Methylbenzyl und können bimolekulare Folgereaktionen zu Beginn der Reaktion vernachlässigt werden, so kann der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion R_{xp2} durch eine einfache Auswertung mit einem Ansatz einer Reaktion erster Ordnung bestimmt werden. Dies kann einfach nachgeprüft werden, indem man die mittleren Lebensdauern ($\tau = 1/k$) der beiden Moleküle bei einer Temperatur von 1200 K vergleicht:

$$\tau(\text{p-XylBr}) = 14 \mu\text{s} [71] \text{ bzw. } \tau(\text{MB}) = 1,4 \text{ ms (vergleiche spätere Ergebnisse)} .$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient lässt sich dann mit Hilfe einer einfachen Beziehung aus der Anfangssteigung bestimmen:

$$k_{xp2} = \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{d[\text{H}]}{dt} \right) / [\text{MB}]_0 . \quad (5.10)$$

Mit diesem Ansatz werden die meisten Stoßrohrexperimente mit dem Vorläufer p-Xylylbromid ausgewertet. Ausnahme bilden hierbei Experimente bei tieferen Temperaturen (siehe *Abb.5.14*). Es ist zu erkennen, dass das experimentelle H-Atom-Profil schon zu Beginn abflacht, so dass eine einfache Auswertung mit Gleichung (5.10) nicht möglich ist. Bei Temperaturen kleiner als 1300 K muss k_{xp2} also durch Anpassung des modellierten Profils an das experimentelle H-Atom-Profil bestimmt werden. Dieses Verhalten kann man damit begründen, dass bimolekulare Rekombinations- und Abstraktionsreaktionen mit H-Atomen bei tiefen Temperaturen größeren Einfluss auf das Profil ausüben, da diese kaum temperaturabhängig sind [78].

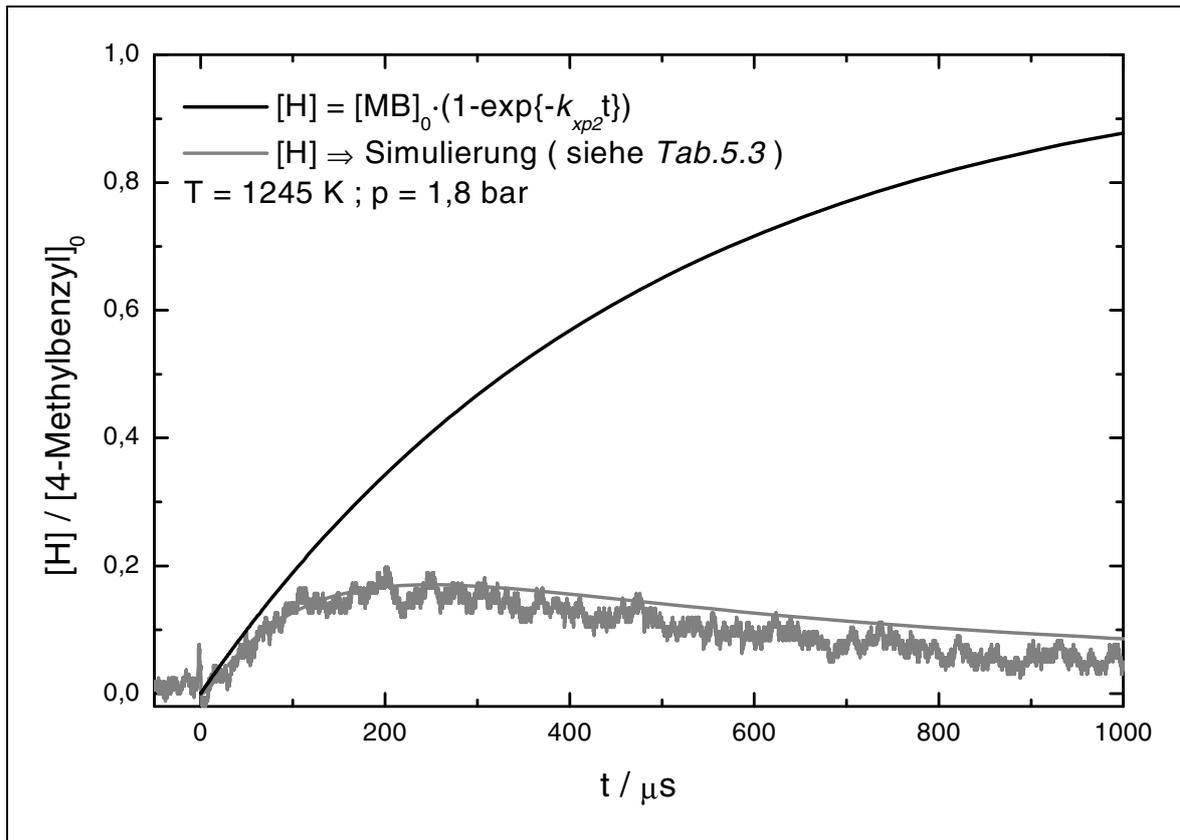


Abb.5.14: Einfluss bimolekularer Reaktionen auf die H-Atom-Ausbeute. Bedingungen: 3,4 ppm *p*-Xylylbromid in Argon.

Welche bimolekularen Reaktionen eine Rolle spielen und wie groß deren Einfluss auf das H-Atom-Profil ist, wird in diesem Kapitel noch näher erläutert werden. Bei kleinen Ausgangskonzentrationen (1 ppm) wird dieser Einfluss jedoch bedeutend geringer, so dass diese Experimente problemlos auszuwerten sind. Die Ergebnisse der Experimente zur 4-Methylbenzyl-Pyrolyse mit dem Vorläufer *p*-Xylylbromid sind in Tab.8.1 zusammengefasst.

Durch eine Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskoeffizienten ermittelt man die Aktivierungsenergie der Reaktion (Abb.5.15). Den präexponentiellen Faktor legt man vorher fest: er sei halb so groß wie der des *p*-Xylyl-Zerfalls ($A = 10^{16} \text{ s}^{-1}$, siehe Kapitel 5.2.3), da nur noch eine Methylgruppe zur Verfügung steht, um ein H-Atom abzuspalten. Weitere Erläuterungen zur Vorhersage von Vorfaktoren findet man in Kapitel 3.2.

$$k_{xp2} = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} \cdot \exp\left\{-295 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1}.$$

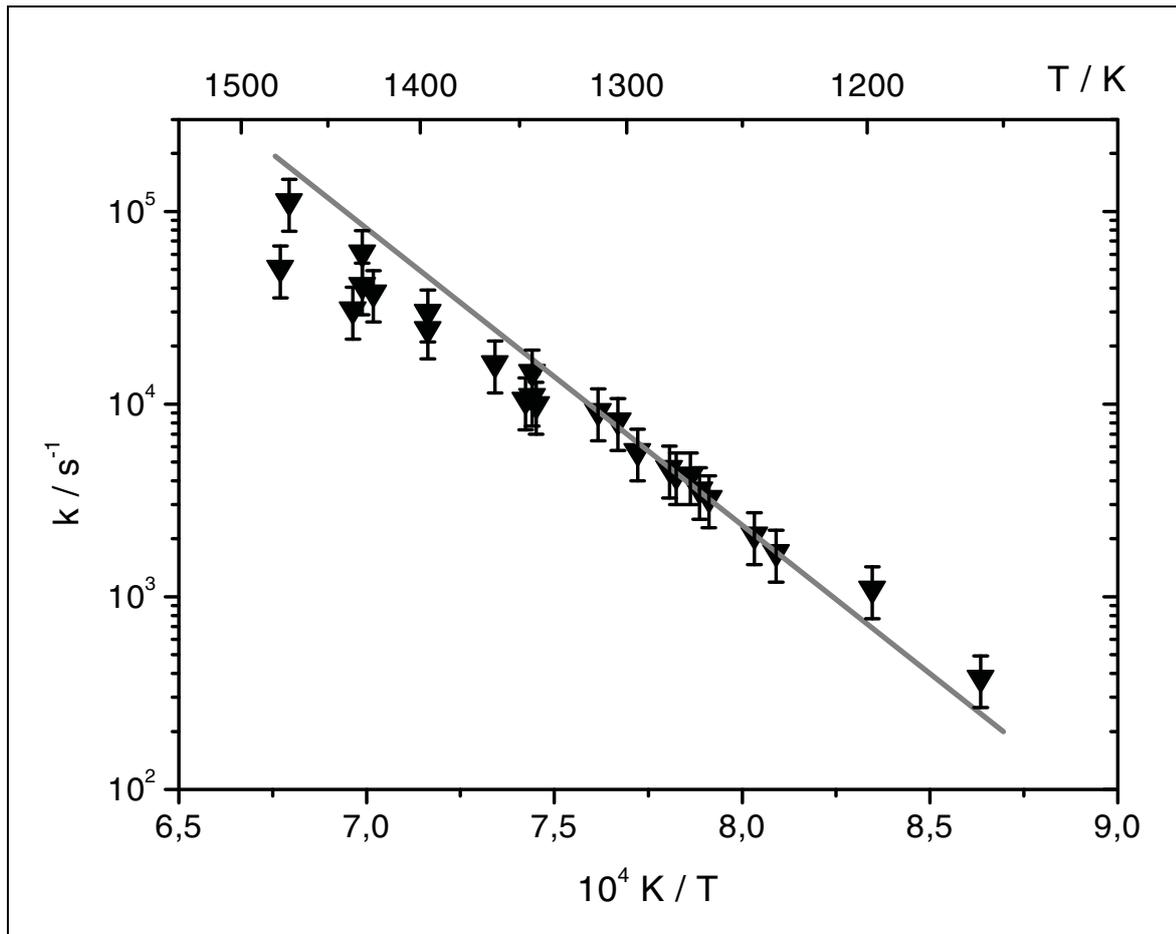


Abb.5.15: Arrhenius-Diagramm für die Reaktion R_{xp2} . Die Dreiecke repräsentieren die Messergebnisse, die graue Linie ist die Anpassung einer Arrhenius-Geraden mit vorgegebenem präexponentiellen Faktor A.

Auffällig in dem Arrhenius-Diagramm (Abb.5.15) ist die Abweichung der experimentell gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten bei höheren Temperaturen. Man erhält systematisch zu niedrige Werte im Vergleich zur ermittelten Arrhenius-Geraden. Eine mögliche Ursache ist die Druckabhängigkeit unimolekularer Reaktionen. Bei höheren Temperaturen könnte Reaktion R_{xp2} schon etwas weiter im Falloff-Bereich sein, damit wäre eine niedrigere Geschwindigkeitskonstante zu beobachten als vorausgesagt. Eine andere Möglichkeit wäre die Annahme eines kleineren präexponentiellen Faktors, dann könnten alle Messwerte im Bereich der Fehlergrenzen auf der Arrhenius-Geraden liegen. Man müsste allerdings dann aus theoretischer Sichtweise eher von einem starren aktivierten Komplex ausgehen. Die potentielle Energie müsste dann jedoch entlang der Reaktionskoordinate ein Maximum durchlaufen. Dies ist auch nicht ganz von der Hand zu weisen, wenn man davon ausgeht, dass die entstehenden 4-Methylbenzyl-Radikale resonanzstabilisiert

werden. Dabei geht ein Freiheitsgrad der Rotation um die C-C-Bindungsachse verloren.

Die H-Atom-Zeit-Profile beim 4-Methylbenzyl-Zerfall sind so signifikant, dass noch weitere Informationen aus diesen Experimenten extrahiert werden können. Betrachtet man den weiteren Verlauf der Profile in *Abb.5.13* bzw. *5.14*, so fällt auf, dass nach Erreichen eines Maximums die H-Atom-Konzentration wieder abfällt. Dies ist auf schnelle bimolekulare Reaktionen der H-Radikale zurückzuführen:



und vor allem durch die Reaktion



Diese Reaktion R_{-xp1} entzieht dem System die reaktiven Spezies 4-Methylbenzyl und p-Chinodimethan, da p-Xylol bei Temperaturen kleiner 1450 K viel zu langsam zerfällt.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktionen lassen sich durch Simulationsrechnungen abschätzen. Die beste Übereinstimmung mit den Experimenten findet man mit folgenden Arrhenius-Ausdrücken:

$$k_{-xp2} = (1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{15} \cdot \exp\left\{-23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}\cdot\text{s}} \quad \text{und}$$

$$k_{-xp1} = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{14} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}\cdot\text{s}} .$$

Mit diesen Werten lassen sich die H-Atom-Zeit-Profile in allen untersuchten Druck- und Temperaturbereichen zufriedenstellend wiedergeben (*Abb.5.16*). Eine Sensitivitätsanalyse belegt, dass R_{xp2} , R_{-xp2} und R_{-xp1} die Reaktionen sind, welche den größten Anteil an der Form des Profils haben. Leichte Differenzen zwischen modelliertem Profil und Experiment sind einerseits mit experimentellen Schwierigkeiten zu erklären. So ist zum Beispiel die Kalibrierung der H-Atom-Konzentration eine stark fehlerbehaftete Größe.

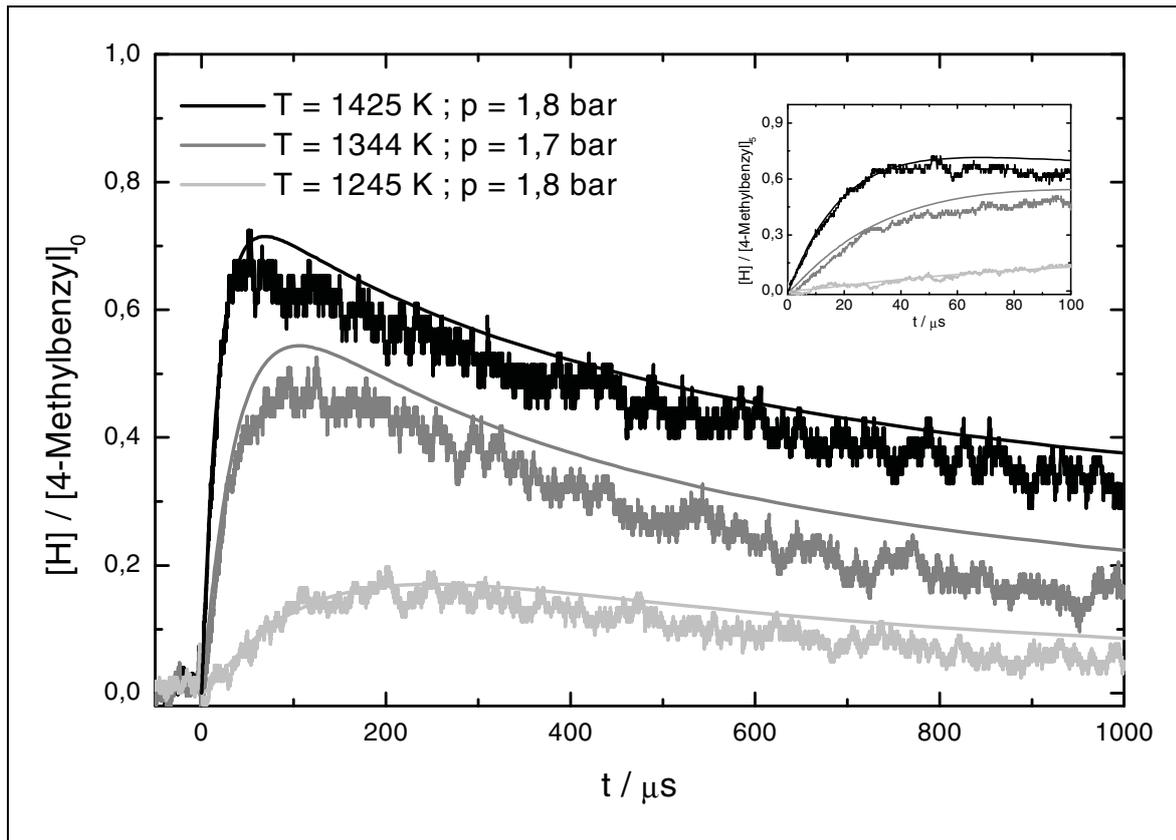


Abb.5.16: Vergleich zwischen Experiment und Simulation (Tab.5.3) bei verschiedenen Temperaturen. Bedingungen: 3,4 ppm *p*-Xylylbromid in Argon.

Andererseits enthält die Modellierung nicht alle möglichen Reaktionen dieses Systems und man könnte die Geschwindigkeitskoeffizienten für jedes Einzelexperiment besser anpassen. Man muss jedoch einen Kompromiss finden, um alle experimentellen Profile im *p*-Xylol-System – also H-ARAS- und UV-Absorptionsmessungen von allen möglichen Vorläufern – mit einem einheitlichen Datensatz interpretieren zu können.

Abb.5.17 verdeutlicht noch einmal den Einfluss bimolekularer Reaktionen auf die H-Atom-Ausbeute. Bei einer Temperatur von etwa 1270 K erhält man bei der größten Verdünnung von 1,2 ppm *p*-Xylylbromid in Argon eine maximale Ausbeute von 45 %. Bei dreifacher Ausgangskonzentration (3,4 ppm) liegt das Maximum bei ungefähr 0,2 H-Atomen pro 4-Methylbenzyl-Radikal. Entsprechend verringert sich die H-Atom-Ausbeute noch einmal bei Verdopplung der Konzentration. Die gepunktete Linie stellt den Idealfall dar, in dem keine bimolekularen Reaktionen stattfinden, sondern nur der unimolekulare Zerfall des 4-Methylbenzyls. Der Rückgang der H-Atom-Konzentration ist also bei stark verdünnten Mischungen nicht so ausgeprägt. Dies ist ein weiterer

Hinweis dafür, dass der Einfluss bimolekularer Kanäle durch Verdünnung der Mischung verringert werden kann.

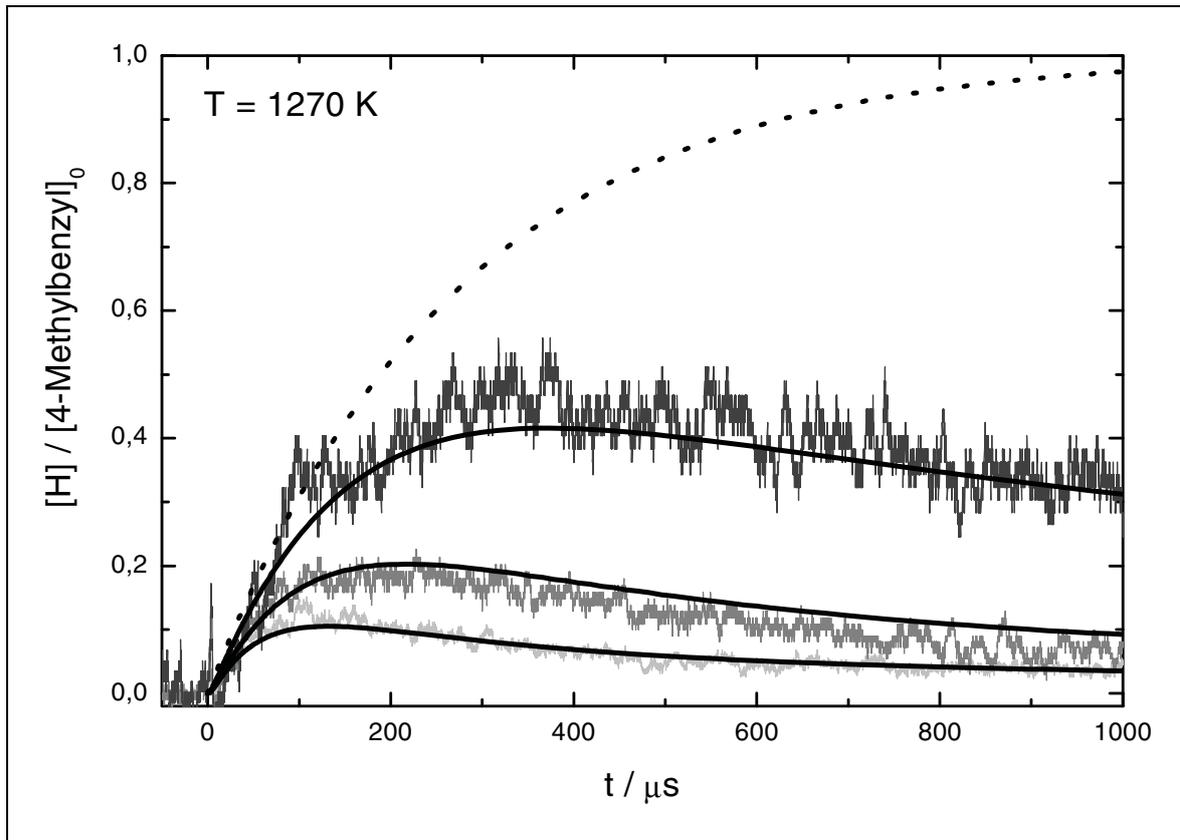


Abb.5.17: Einfluss der Ausgangskonzentration auf die H-Atom-Ausbeute. Bedingungen (von unten nach oben): $[XylBr] = 13,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$; $[XylBr] = 6 \cdot 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$; $[XylBr] = 2,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol/cm}^3$; gestrichelte Linie: $[H]/[MB]_0 = 1 - \exp\{-k_{xp2}t\}$.

Man ist jedoch selbst bei hoher Verdünnung (1,2 ppm) noch weit davon entfernt, bimolekulare Kanäle ganz vernachlässigen zu dürfen. Neben den bisher erwähnten Reaktionen sollen noch zwei weitere erläutert werden: die beiden Abstraktionsreaktionen



Diese Geschwindigkeitskoeffizienten wurden bereits experimentell bestimmt [24], und auch ein Vergleich mit dem analogen Toluol-System ergibt vergleichbare Werte [16,79,80]. Für die Interpretation der ARAS-Experimente sind diese Reaktionen R_{xp3} und R_{xp4} unbedeutend, bei den UV-Absorptionsmessungen müssen diese Abstraktionsreaktionen aber unbedingt berücksichtigt werden.

4-Ethyltoluol als Vorläufer

Da der unimolekulare Zerfall der Xylylbromide noch nicht eindeutig geklärt ist – neben einer Br-Abspaltung wird auch eine direkte HBr-Abspaltung diskutiert –, wird alternativ auch 4-Ethyltoluol als 4-Methylbenzyl-Vorläufer eingesetzt, wobei sich zunächst die Frage stellt, ob sich diese Substanz überhaupt eignet zur Bildung von 4-Methylbenzyl. Der Zerfall von 4-Ethyltoluol ist bisher noch nicht untersucht worden. Für eine Abschätzung der Größenordnung des Geschwindigkeitskoeffizienten des 4-Ethyltoluol-Zerfalls kann der Wert des entsprechenden Ethylbenzol-Zerfalls R_{eb1} [61] verwendet werden:

$$k_{et1} = k_{eb1} = 6 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left\{-314 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1}.$$

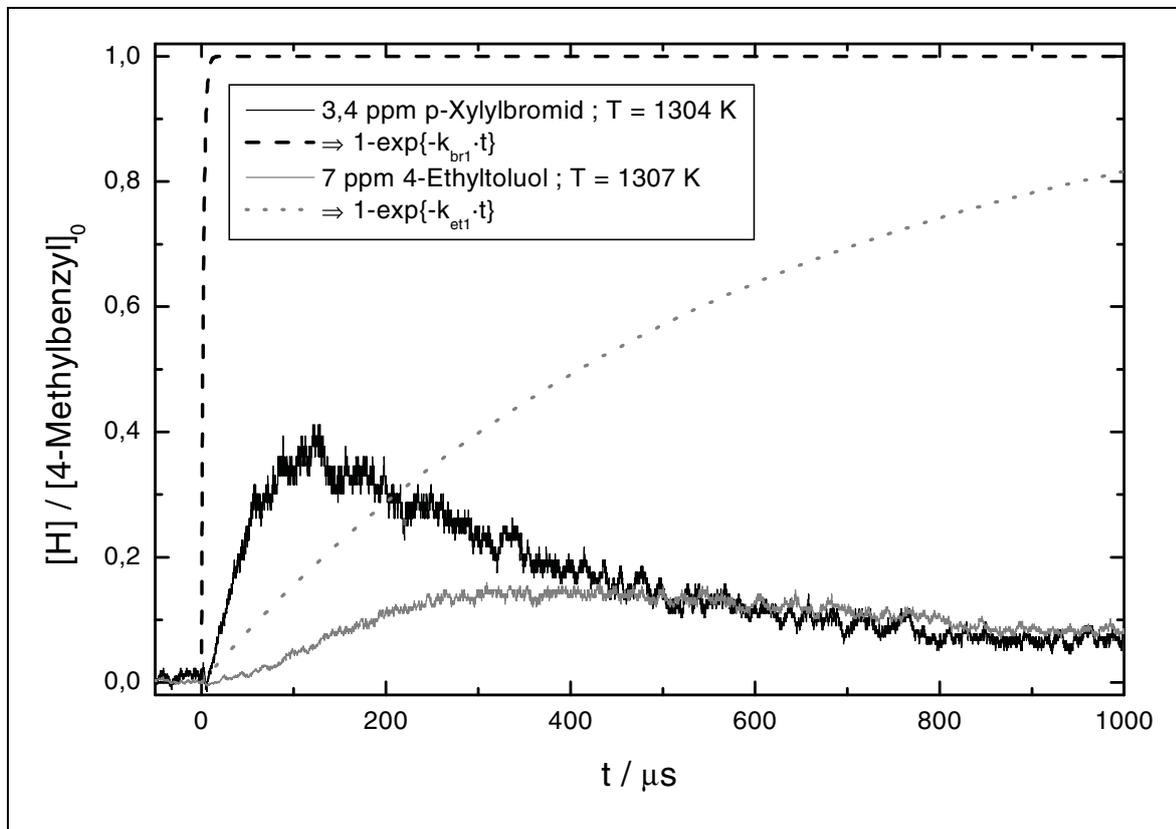


Abb.5.18: Vergleich der H-Atom-Zeit-Profile bei verschiedenen Vorläufer-Substanzen.

Wenn die Annahme, dass Ethylbenzol und 4-Ethyltoluol genauso schnell zerfallen, korrekt ist, ist daraus sofort ersichtlich, dass der Vorläufer 4-Ethyltoluol langsamer zerfällt als das 4-Methylbenzyl-Radikal. So beträgt die mittlere Lebensdauer von 4-Ethyltoluol $\tau = 690 \mu\text{s}$ im Vergleich zu $\tau = 140 \mu\text{s}$ von 4-Methylbenzyl (bei einer Temperatur von 1300 K). Somit ist es verständlich, dass man eine

verzögerte H-Atom-Bildung im 4-Ethyltoluol-System beobachtet. Dies wird in *Abb.5.18* dargestellt. Die Anfangssteigung müsste eigentlich bei beiden Experimenten nahezu gleich groß sein, wenn die beiden Vorläufer 4-Ethyltoluol und p-Xylylbromid schnell genug zerfallen würden. Dass Reaktion R_{et1} langsamer ist als R_{xp2} , wird auch noch einmal in *Abb.5.18* deutlich, wenn man das Experiment mit p-Xylylbromid als Vorläufer (schwarze Linie) mit der aus Reaktion R_{et1} berechneten Ethyltoluol-Bildung (graue gepunktete Linie) vergleicht. Die Bildung von H-Atomen aus p-Xylylbromid ist schneller als die Erzeugung von 4-Methylbenzyl aus 4-Ethyltoluol. Die gestrichelte schwarze Linie repräsentiert analog die Entstehung von 4-Methylbenzyl aus p-Xylylbromid (nur R_{br1} berücksichtigt). Diese Bildung ist wesentlich schneller als der folgende 4-Methylbenzyl-Zerfall.

Nr.	Edukte		Produkte	n	log(A)	$E_a /$ kJ/mol	Lit.
R_{xp1}	4-Methylbenzyl + H	⇒	p-Xylol		14	0	exp.
R_{xp2}	4-Methylbenzyl	⇒	p-Chinodimethan + H		15,7	295	exp.
R_{xp2}	p-Chinodimethan + H	⇒	4-Methylbenzyl		15,1	23	exp.
R_{xp3}	p-Xylol + H	⇒	4-Methylbenzyl + H ₂		14,6	35	= 2 k_{t3} [16]
R_{xp4}	4-Methylbenzyl + H	⇒	p-Chinodimethan + H ₂		14,6	35	= k_{x3}
R_{et1}	4-Ethyltoluol	⇒	4-Methylbenzyl + CH ₃		15,8	314	= k_{eb1} [61]
R_{et1}	4-Methylbenzyl + CH ₃	⇒	4-Ethyltoluol		12,9	0	(1)
R_{et2}	4-Ethyltoluol	⇒	1-(4-Methylphenyl)-Ethyl + H		15,3	339	= k_{eb2} [63]
R_{et3}	1-(4-Methylphenyl)-Ethyl	⇒	Styrol + H		15	250	(1)
R_{et4}	4-Ethyltoluol + H	⇒	p-Chinodimethan + H ₂		14,3	35	= ½ k_{x3} [16]
R_{et5}	4-Ethyltoluol + H	⇒	4-Ethylbenzyl + H ₂		14,3	35	= ½ k_{x3} [16]
R_{m1}	CH ₃ + CH ₃	⇒	C ₂ H ₅ + H		13,4	54	[64]
R_{m2}	CH ₃ + CH ₃ + M	⇒	C ₂ H ₆ + M	-7	41,1	12	[65]
R_{m3}	CH ₃ + H	⇒	CH ₄	-3	26,9	-	[66]
R_{m4}	C ₂ H ₅	⇒	C ₂ H ₄ + H		12,1	146	[67]

*Tab.5.2: Reaktionsschema für die 4-Ethyltoluol-Modellierung.
(1): abgeschätzte Geschwindigkeitskoeffizienten.
A in $(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})^{i-1} \text{s}^{-1}$ für eine Reaktion i-ter Ordnung.*

Mit diesen Vorgaben scheint es kaum möglich zu sein, aus den Experimenten mit 4-Ethyltoluol als Vorläufer zuverlässige Informationen über den gesuchten Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion R_{xp2} zu erhalten. Da jedoch auch in diesem System nur wenige Reaktionen benötigt werden, um das H-Atom-Profil zu beschreiben, kann man durch Simulation der Profile die Güte der dort verwendeten Geschwindigkeitskoeffizienten überprüfen. Dabei bestätigt sich die Gültigkeit der Annahme, dass für die Geschwindigkeit des 4-Ethyltoluol-Zerfalls R_{et1} der Geschwindigkeitskoeffizient des Ethylbenzol-Zerfalls R_{eb1} von Baulch et al. [61] übernommen werden kann. Ebenso kann der in dieser Arbeit erhaltene Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten des 4-Methylbenzyl-Zerfalls R_{xp2} bestätigt werden. Das verwendete Reaktionssystem ist in Tab.5.2 zusammengestellt.

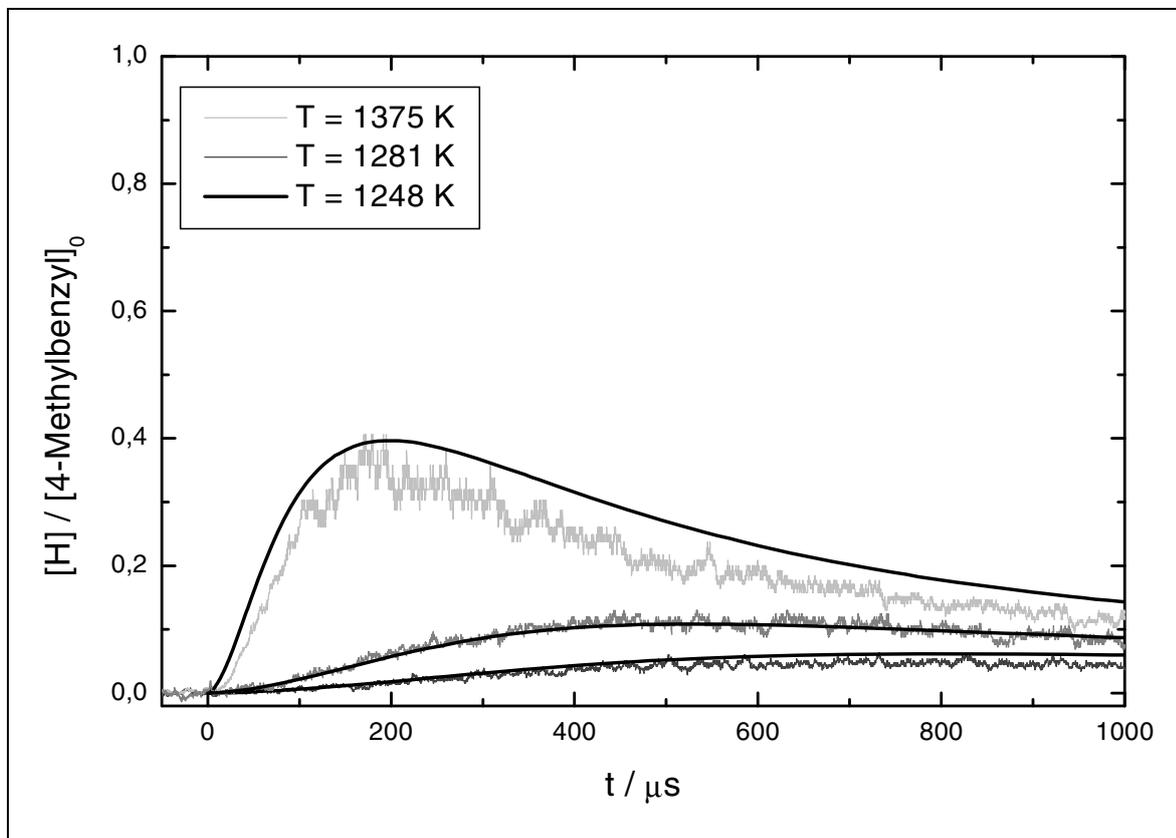


Abb.5.19: Simulation der H-Atom-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen bei der Pyrolyse von 4-Ethyltoluol. Bedingungen: 7 ppm 4-Ethyltoluol in Argon; $p = 1,7\text{ bar}$.

Ein Teil der Geschwindigkeitskoeffizienten musste abgeschätzt werden, da in der Literatur keine Daten zu finden sind (R_{et1} , R_{et3}), andere werden in Analogie zu Reaktionen im Toluol- bzw. Ethylbenzol-System betrachtet (R_{xp3} , R_{xp4} , R_{et1} , R_{et2} , R_{et4} , R_{et5}). Die meisten dieser Reaktionen beeinflussen die H-Atom-Konzentration

jedoch nur unwesentlich, deshalb müssen diese Koeffizienten auch nicht so gut bekannt sein. Für einige repräsentative Experimente ist die Simulation des H-Atom-Profiles mit dem Reaktionssystem aus *Tab.5.2* in *Abb.5.19* dargestellt.

Es fällt auf, dass sowohl die Beschleunigung der H-Atom-Bildung zu Beginn des Profils als auch der Rückgang der H-Atom-Konzentration am Ende der Zeitskala sehr gut modelliert werden können. Hier ist nun eine Sensitivitätsanalyse notwendig, um die wichtigen Reaktionen aus dem Modell extrahieren zu können. Eine solche lokale Sensitivitätsanalyse ist in *Abb.5.20* dargestellt.

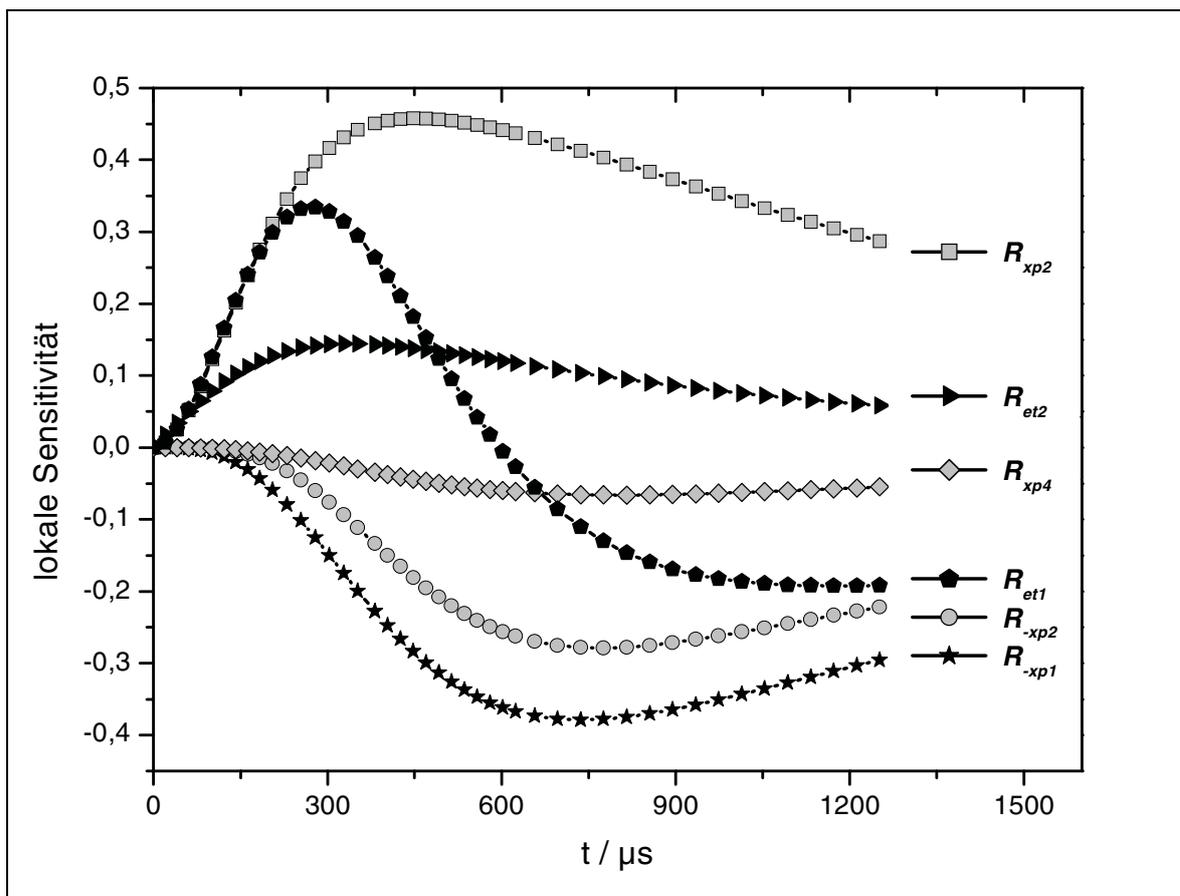
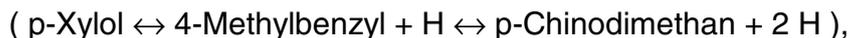


Abb.5.20: Zeitlicher Verlauf der Sensitivitätskoeffizienten für die H-Atom-Ausbeute eines Pyrolyse-Experimentes im 4-Ethyltoluol-System. Als Bezug wurde das Experiment mit der Temperatur von $T = 1281$ K aus *Abb.5.19* gewählt. Reaktionen siehe *Tab.5.2*.

Die Sensitivität einer Reaktion ist definiert als partielle Ableitung der Konzentration des betrachteten Stoffes nach den Geschwindigkeitskoeffizienten der beteiligten Reaktionen [1]. Das bedeutet, bei einem großen positiven Wert der Sensitivität einer Reaktion ist diese verantwortlich für die Bildung von H-Atomen. Ein stark negativer Wert bedeutet, dass diese Reaktion verantwortlich ist für den

Verbrauch von H-Atomen. Man unterscheidet zwischen globalen und lokalen Sensitivitäten. Die lokale Sensitivität beinhaltet noch eine Zeitabhängigkeit, bei der globalen Sensitivität integriert man über die gesamte Reaktionszeit.

Das Sensitivitätsdiagramm in *Abb.5.20* verdeutlicht, dass zu Beginn der Reaktion (die ersten 300 μs) der Zerfall des 4-Ethyltoluols unter Methyl-Abspaltung (R_{et1}) sowie des 4-Methylbenzyls (R_{xp2}) in gleichem Maße entscheidend sind. Für den H-Atom-Verbrauch sind die Rückreaktionen der gekoppelten Gleichgewichte



vor allem die Reaktion R_{xp1} verantwortlich.

Alle experimentellen Ergebnisse zur 4-Ethyltoluol-Pyrolyse mit der H-ARAS-Methode sind zusammengefasst in *Tab.8.2* bei einem Druckbereich von 1,7 bis 4,3 bar und bei Temperaturen von 1248 K bis 1481 K. Bei allen Experimenten konnte das Profil mit dem Reaktionssystem aus *Tab.5.3* (Kapitel 5.2.4) zufriedenstellend simuliert werden. Dadurch werden die Ergebnisse aus den H-ARAS-Experimenten mit p-Xylylbromid als Vorläufer bestätigt. Außerdem konnte auch der Geschwindigkeitskoeffizient des 4-Ethyltoluol-Zerfalls k_{et1} reproduziert werden.

5.2.2.3 UV-Absorptionsexperimente

Ergänzend zu den H-ARAS-Experimenten werden nun einige UV-Absorptionsexperimente vorgestellt. Als Vorläufer-Substanzen dienen hier wie bei den H-ARAS-Experimenten 4-Ethyltoluol und p-Xylylbromid. 4-Ethyltoluol hat bei den UV-Absorptionsexperimenten den Vorteil, dass man höher konzentrierte Mischungen herstellen kann als mit p-Xylylbromid. Allerdings zerfällt p-Xylylbromid schneller, wodurch das System prinzipiell einfacher wird, da weniger Reaktionen berücksichtigt werden müssen.

Ursprünglich war bei den Experimenten vorgesehen, durch Beobachtung des 4-Methylbenzyl-Radikals bei $\lambda = 265 \text{ nm}$ dessen Zerfall zu beobachten, wie dies bereits in der Literatur diskutiert wurde [22,24]. Dass dabei jedoch ein starker Widerspruch existiert zwischen den Experimenten und einer Berechnung des 4-Methylbenzyl-Profiles mit dem aus den H-ARAS-Experimenten bekannten Reaktionsmodell, ist schon beim Zerfall von 1,4-Diethylbenzol diskutiert worden (Kapitel 5.2.1.3). *Abb.5.21* und *Abb.5.22* verdeutlichen diesen Widerspruch noch einmal im 4-Methylbenzyl-System. Bei einer Temperatur von etwa 1410 K beobachtet man bei Pyrolyse-Experimenten von p-Xylylbromid und 4-Ethyltoluol eine

nahezu konstante Absorption, welche beim 4-Ethyltoluol-System erst nach etwa 200 μs auftritt, da dort die Reaktion R_{et1} zunächst geschwindigkeitsbestimmend ist.

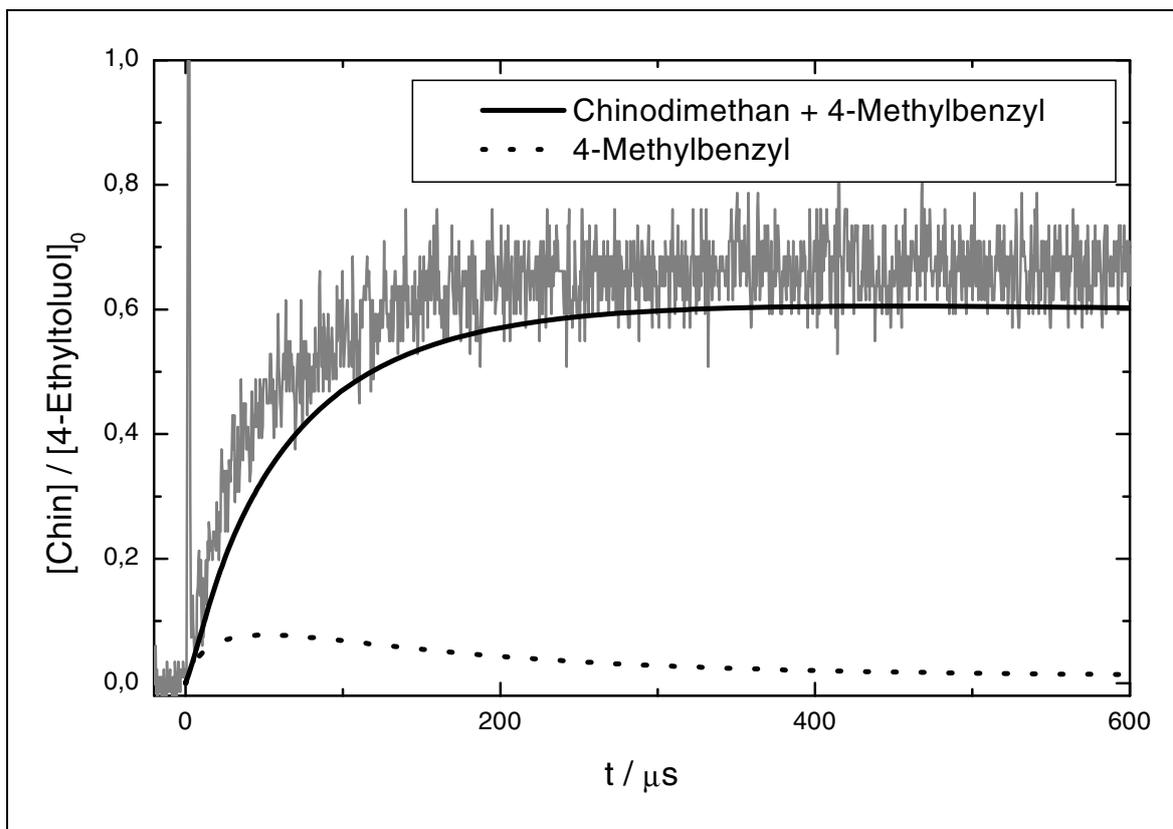


Abb.5.21: UV-Absorptions-Zeit-Profil beim Zerfall von 4-Ethyltoluol. Bedingungen: 130 ppm 4-Ethyltoluol in Ar; $T = 1410 \text{ K}$; $\lambda = 265 \text{ nm}$; $\epsilon(p\text{-Chinodimethan}) = 15000 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$; $\epsilon(4\text{-Methylbenzyl}) = 7500 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$; schwarze Linie: $p\text{-Chinodimethan} + 4\text{-Methylbenzyl}$; gepunktete Linie: 4-Methylbenzyl.

Vergleicht man diese beiden Profile mit den modellierten (Tab.5.3) 4-Methylbenzyl-Konzentrationen (gepunktete Linien), so ist auch hier eine starke Diskrepanz zu erkennen. Dies bestätigt die beim 1,4-Diethylbenzol- bzw. Paracyclophan-Zerfall gemachte Annahme des hohen Extinktionskoeffizienten von $p\text{-Chinodimethan}$.

Mit diesen Voraussetzungen ist es leider nicht möglich, die UV-Absorptions-Experimente dazu zu benutzen, den Zerfall von 4-Methylbenzyl aufzuklären. Zur Überprüfung des verwendeten Mechanismus sind diese Untersuchungen allerdings sehr nützlich. So können die Experimente durch die einfache Annahme, dass sich die Absorbanz-Zeit-Profile nur durch die Summe der Extinktionen von 4-Methylbenzyl und $p\text{-Chinodimethan}$ zusammensetzen, sehr gut modelliert werden, wobei der

Beitrag von 4-Methylbenzyl zur Absorption meist nur für den Beginn der Reaktion (bis $50 \mu\text{s}$) benötigt wird, wie in *Abb.5.22* gut zu erkennen ist.

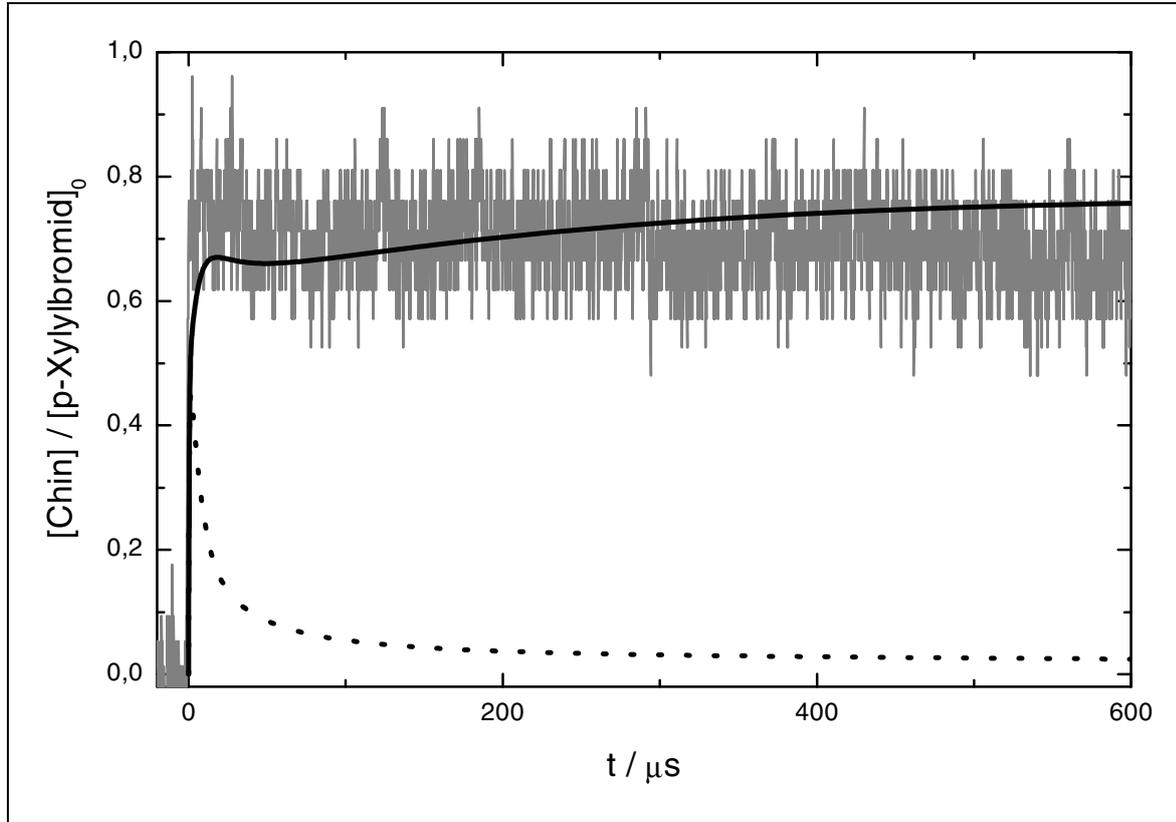


Abb.5.22: UV-Absorptions-Zeit-Profil beim Zerfall von *p*-Xylylbromid.
 Bedingungen: 50 ppm *p*-Xylylbromid in Ar; $T = 1416 \text{ K}$; $\lambda = 265 \text{ nm}$;
 $\epsilon(\textit{p}\text{-Chinodimethan}) = 15000 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$;
 $\epsilon(4\text{-Methylbenzyl}) = 7500 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$;
 Modellierung:
 schwarze Linie: *p*-Chinodimethan + 4-Methylbenzyl;
 gepunktete Linie: 4-Methylbenzyl.

Welche weiteren Informationen kann man noch aus den UV-Absorptions-experimenten gewinnen? Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Vorläufer-Zerfälle können durch Modellierungen bestätigt werden, wobei die Unsicherheit im *p*-Xylylbromid-System größer ist als im 4-Ethyltoluol-System, da der Zerfall von *p*-Xylylbromid zu schnell ist, um im untersuchten Temperaturbereich mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt werden zu können. Die Größenordnung stimmt allerdings mit Literaturangaben überein [71].

Auffällige Abweichungen zwischen Experiment und berechnetem Profil gibt es bei tieferen Temperaturen bis etwa 1250 K (*Abb.5.23*). Bei diesen Temperaturen hat 4-Methylbenzyl eine Lebensdauer, die im Bereich der Messzeit liegt

($\tau(1212\text{ K}) \approx 1\text{ ms}$). Das bedeutet, dass bimolekulare Reaktionskanäle des 4-Methylbenzyl-Radikals eine größere Rolle spielen als bei höheren Temperaturen. So hat sich bei den Modellrechnungen herausgestellt, dass die Bildung von p-Chinodimethan in erster Linie durch die Reaktion



hervorgerufen wird. 4-Methylbenzyl und Br sind die einzigen Radikale, die schon zu Beginn der Reaktion in größerer Menge vorhanden sind. Diese beiden Radikale können entweder rekombinieren (R_{br1}) oder aber das Br-Atom kann ein H-Atom abstrahieren, wenn es an der zweiten Methylgruppe angreift. Dabei bildet sich p-Chinodimethan und HBr.

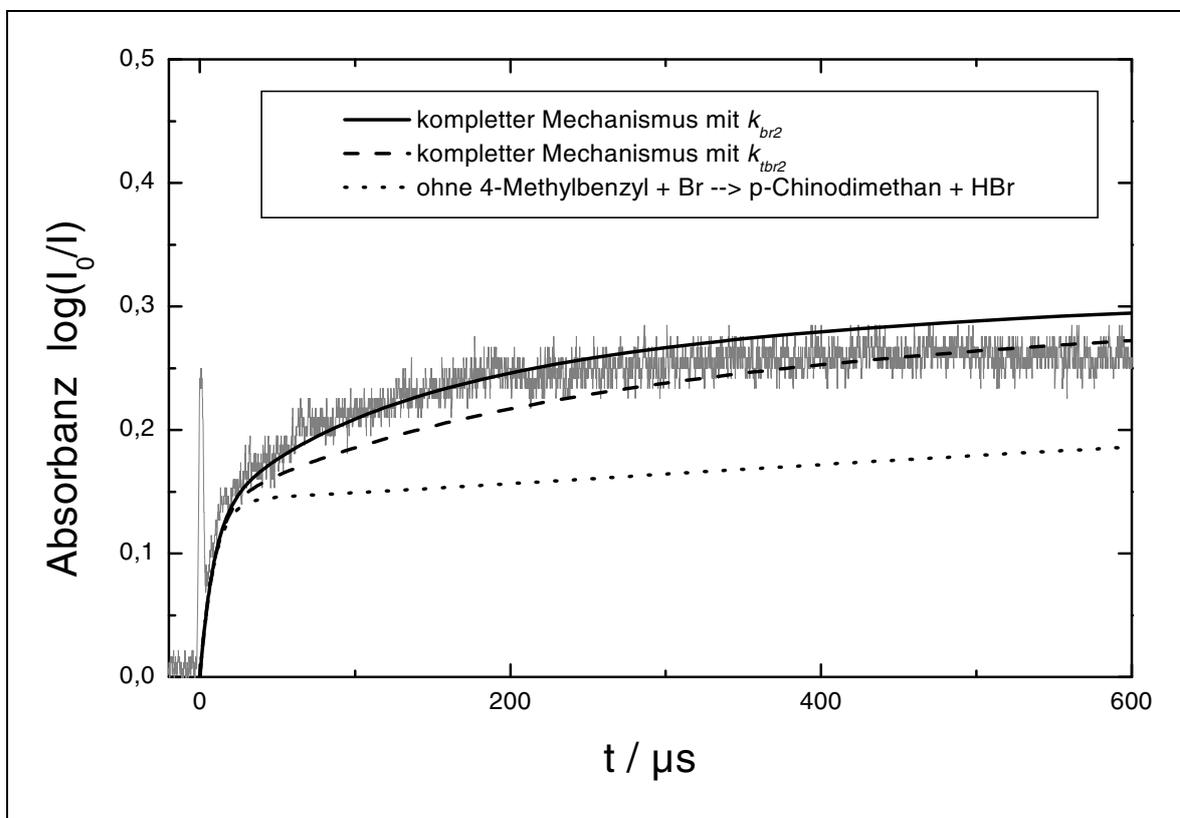


Abb.5.23: Absorbanz-Zeit-Profil beim Zerfall von p-Xylylbromid. Bedingungen: 120 ppm p-Xylylbromid in Argon; $T = 1212\text{ K}$; $p = 1,9\text{ bar}$; $\lambda = 265\text{ nm}$; Modellierung:
 $\varepsilon(\text{p-Chinodimethan}) = 15000\text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$;
 $\varepsilon(\text{4-Methylbenzyl}) = 7500\text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$;
 schwarze Linie: kompletter Mechanismus;
 gepunktete Linie: ohne Reaktion R_{br2} simuliert;
 gestrichelte Linie: Berücksichtigung von $k_{br2} = k_{tbr2}$ [81].

In der Literatur ist bisher noch kein Wert für die Reaktion R_{br2} bekannt, einen Anhaltspunkt bietet allerdings die analoge Reaktion im Toluolsystem [81]:



Die Reaktion R_{tbr2} wurde jedoch in einem anderen Temperaturbereich und einem sehr kleinen Intervall von 435 bis 445 K untersucht, so dass man den folgenden Arrhenius-Ausdruck nicht ohne weiteres übernehmen kann:

$$k_{tbr2} = 3,3 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left\{-30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} .$$

Es wird nun versucht, diesen Geschwindigkeitskoeffizienten durch Anpassung des simulierten Profils an das Experiment zu erhalten. Wie die gepunktete Linie in *Abb.5.23* verdeutlicht, kann das Profil ohne die Reaktion R_{br2} nur unzureichend reproduziert werden. Die gestrichelte Linie stellt die Modellierung mit $k_{br2} = k_{tbr2}$ dar, die beste Übereinstimmung findet man mit $k_{br2} = 2 \cdot k_{tbr2}$. Diese Reaktion wird also in das Reaktionssystem miteinbezogen. Bei Temperaturen größer als 1300 K nimmt der Einfluss der Reaktion R_{br2} aber immer mehr ab.

Auch andere Reaktionen von Br-Atomen mit den in diesem System vorhandenen Spezies werden bei den Modellrechnungen berücksichtigt:



Die Geschwindigkeitskoeffizienten R_{br3} und R_{br4} werden der Literatur entnommen [82,83], k_{-br1} wird abgeschätzt, da keine Literaturdaten vorhanden sind. Diese Reaktionen haben allerdings nur bei Temperaturen kleiner 1250 K einen Einfluss auf das Reaktionssystem.

Ebenfalls berücksichtigt wird in diesem System der Zerfall von p-Chinodimethan, dieser wird auch beobachtet bei Experimenten bei höheren Temperaturen. Im weiteren Reaktionsverlauf ist eine Abnahme der Absorbanz zu erkennen. Der gesamte Mechanismus, der zur Modellierung des Systems herangezogen wird, ist in *Tab.5.3* auf Seite 77 zu finden.

5.2.3 Der Zerfall von p-Xylol

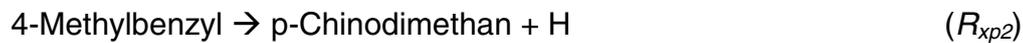
Nachdem die unimolekularen Zerfalls- und Folgereaktionen von 4-Methylbenzyl und p-Chinodimethan untersucht worden sind, kann man sich nun dem unimolekularen Zerfall des p-Xylols zuwenden. Der wesentliche Blick liegt wiederum bei den

H-ARAS-Experimenten, sie werden auch hier ergänzt durch Messungen der UV-Absorption hinter Stoßwellen.

5.2.3.1 H-ARAS-Experimente

Die Experimente werden mit Mischungen von 1 – 10 ppm p-Xylol in Argon durchgeführt. Der Temperaturbereich erstreckt sich von 1335 K bis 1691 K bei Drücken von 1,5 bis 4 bar. Eine Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten kann in diesem Bereich nicht festgestellt werden.

Ausgewertet werden die Konzentrations-Zeit-Profile durch einen einfachen modifizierten Ansatz einer Reaktion erster Ordnung. In erster Näherung werden nur die beiden unimolekularen Zerfälle



verwendet, wobei k_{xp2} viel größer als k_{xp1} angenommen wird. Damit erhält man folgendes einfaches Zeitgesetz:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_{xp1} \cdot [\text{Xylol}] + k_{xp2} \cdot [\text{Methylbenzyl}] \quad (5.11)$$

Mit der Voraussetzung, dass für 4-Methylbenzyl das Quasistationaritätsprinzip angewendet werden kann,

$$\frac{d[\text{Methylbenzyl}]}{dt} \approx 0 = k_{xp1} \cdot [\text{Xylol}] - k_{xp2} \cdot [\text{Methylbenzyl}] \quad (5.12)$$

$$\Rightarrow [\text{Methylbenzyl}] = \frac{k_{xp1}}{k_{xp2}} \cdot [\text{Xylol}] \quad (5.13)$$

lässt sich k_{x1} aus der Anfangssteigung der H-ARAS-Experimente bestimmen:

$$\left(\frac{d[\text{H}]}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = 2 \cdot k_{xp1} \cdot [\text{Xylol}]_0 \quad (5.14)$$

Die p-Xylol-Konzentration kann bei geringem Umsatz der Ausgangskonzentration $[\text{Xylol}]_0$ gleichgesetzt werden.

Alle Ergebnisse sind in *Tab.8.3* zusammengefasst und in einem Arrheniusdiagramm aufgetragen (*Abb.5.24*). Eine SACM-Analyse ergibt einen Hochdruckgrenzwert von $A = 2 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ [22] für den Zerfall von Toluol und p- bzw. m-Xylol. Ein Falloff-Effekt von einem Faktor zwei in dem hier untersuchten Druckbereich ergibt sich aus einem Vergleich der experimentell erhaltenen Werte mit dem

Hochdruckgrenzwert des Geschwindigkeitskoeffizienten. Deshalb wird der präexponentielle Faktor festgelegt auf $A = 1 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Somit ist die Aktivierungsenergie der einzige Fitparameter in dem Arrhenius-Diagramm und man erhält folgenden Ausdruck für k_{xp1} .

$$k_{xp1} = (1 \pm 0,3) \cdot 10^{16} \cdot \exp\left\{-380 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{ s}^{-1}.$$

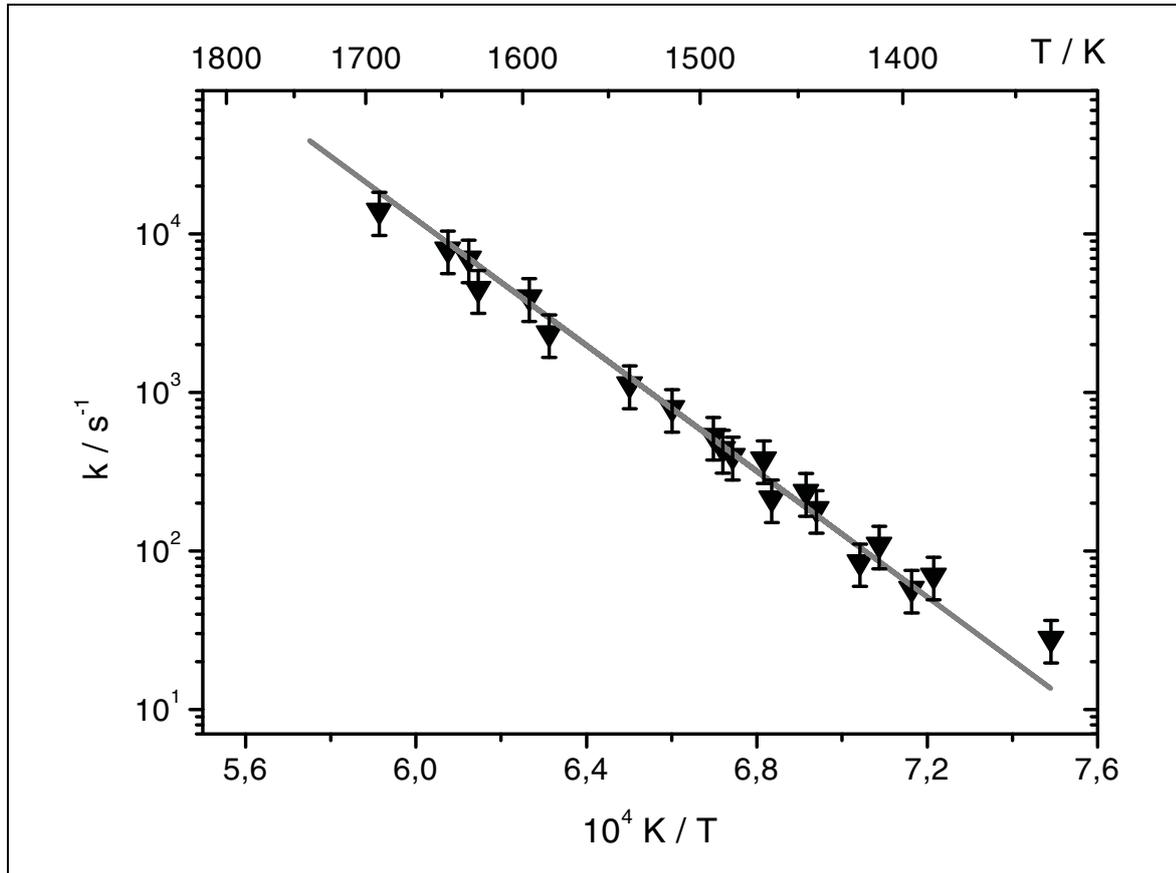


Abb.5.24: Arrhenius-Diagramm für die Reaktion $p\text{-Xylol} \rightarrow 4\text{-Methylbenzyl} + \text{H}$.

Die Messergebnisse liegen alle im Bereich der Fehlergrenzen auf einer Arrhenius-Geraden. Die Aktivierungsenergie lässt sich nun vergleichen mit der Reaktionsenthalpie dieser Reaktion. Diese berechnet man aus den Bildungsenthalpien der beteiligten Spezies (siehe Anhang 8.3).

$$\Delta H_{\text{R}}^0 = 367,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \quad (5.15)$$

Die Aktivierungsenthalpie ist mit der Aktivierungsenergie für unimolekulare Reaktionen durch folgende Beziehung verknüpft:

$$\Delta H^{0\neq} = E_a - R \cdot T. \quad (5.16)$$

Bei einer mittleren Temperatur von etwa 1500 K stimmt die Aktivierungsenthalpie mit der Reaktionsenthalpie sehr gut überein, was ein Beleg dafür ist, dass die Rückreaktion keine oder nur eine geringe Aktivierungsbarriere besitzt. Dies wird auch in unseren Modellierungen bestätigt und ist auch schon in anderen Experimenten für das p-Xylol-System [24] und das Toluol-System [16] bestimmt worden.

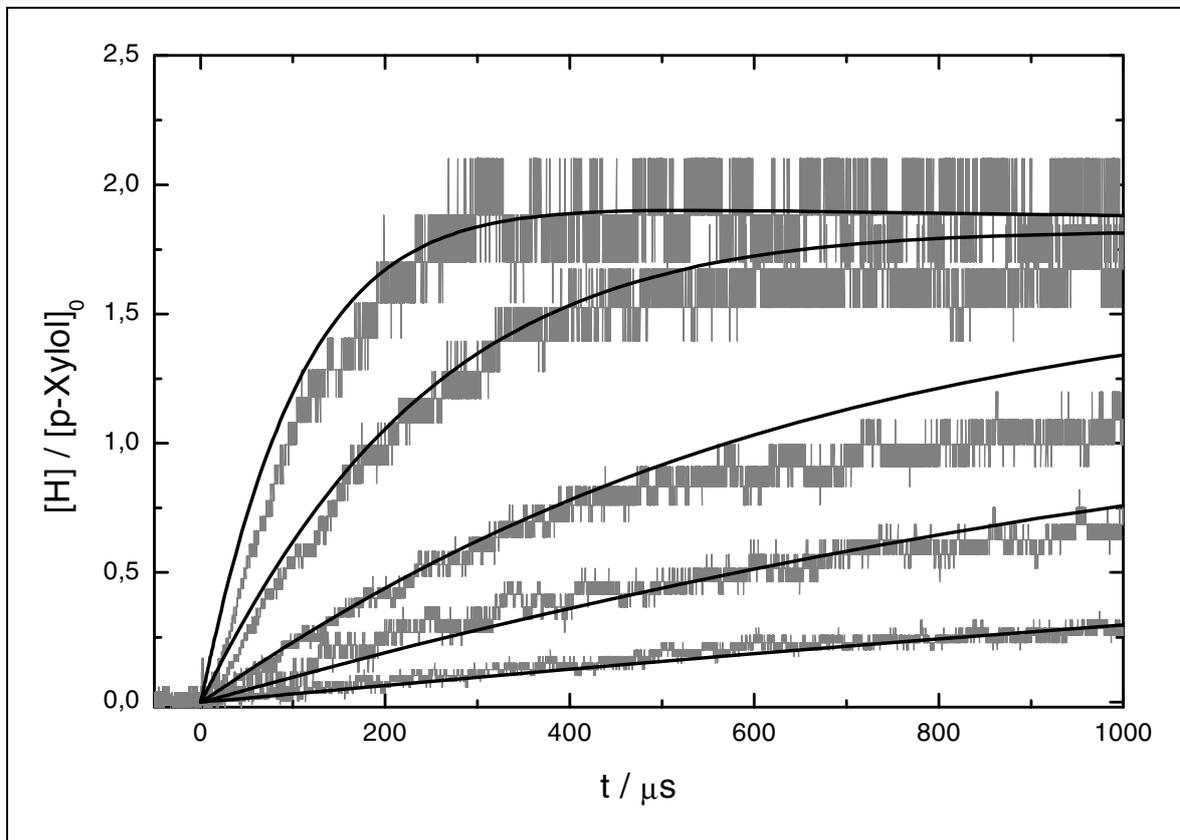


Abb.5.25: Temperaturabhängigkeit der H-Atom-Konzentrations-Zeit-Profile beim Zerfall von 1ppm p-Xylol. Bedingungen (von unten nach oben): a.) $T = 1441 \text{ K}$, $p = 1,5 \text{ bar}$; b.) $T = 1493 \text{ K}$, $p = 1,7 \text{ bar}$; c.) $T = 1538 \text{ K}$, $p = 1,7 \text{ bar}$; d.) $T = 1596 \text{ K}$, $p = 1,6 \text{ bar}$; e.) $T = 1646 \text{ K}$, $p = 1,8 \text{ bar}$.

Die H-Atom-Profile in diesem System lassen sich sehr gut modellieren, dies ist in Abb.5.25 für fünf verschiedene Temperaturen gezeigt. Bei Temperaturen ab etwa 1600 K stellt sich im untersuchten Zeitintervall von 1 ms eine Gleichgewichtskonzentration an H-Atomen ein, die bei etwa zwei H-Atomen pro p-Xylol-Molekül liegt.

Bei den hochverdünnten Mischungen von 1 ppm p-Xylol in Argon wird das Profil im wesentlichen durch die beiden unimolekularen Reaktionen R_{xp1} und R_{xp2} beeinflusst, wobei der exakte Wert von k_{xp2} keine Rolle spielt, solange dieser viel größer ist als k_{xp1} . Das Bild verändert sich, wenn die Ausgangskonzentration erhöht wird. Bei 10 ppm p-Xylol in Argon werden weitere Reaktionen wichtig, um das Profil

beschreiben zu können. *Abb.5.26* illustriert diesen Unterschied. Dargestellt sind zwei Experimente bei gleicher Temperatur, aber unterschiedlicher p-Xylol-Konzentration. Die schwarzen Linien zeigen die mit dem kompletten Modell berechneten H-Atom-Profile, die Dreiecke repräsentieren die mit Gleichung (5.17) berechnete H-Atom-Konzentration.

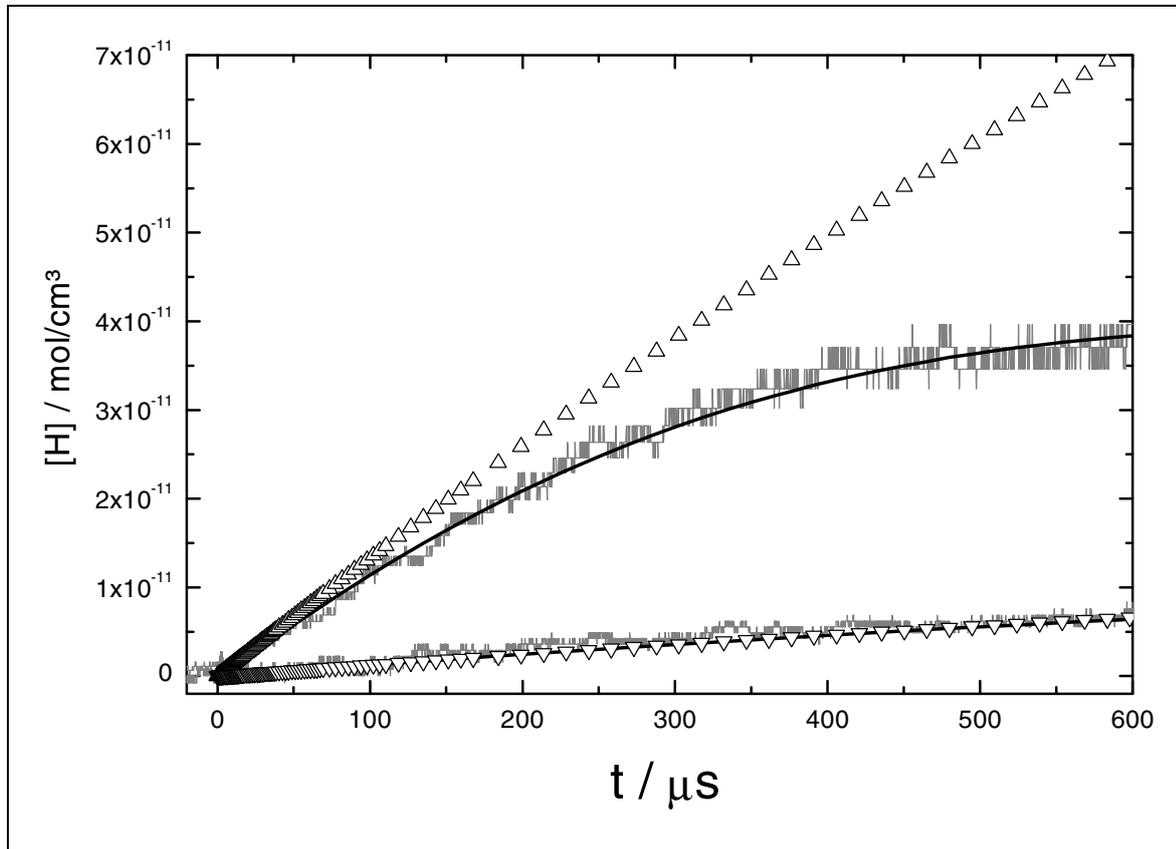


Abb.5.26: Abhängigkeit des H-Atom-Profils von der p-Xylol-Konzentration. Bedingungen: $T = 1490 \text{ K}$, $p = 1,7 \text{ bar}$; oben: 10 ppm p-Xylol ; unten: 1 ppm p-Xylol ; graue Linie: Experiment; schwarze Linie: Modellierung (Tab.5.3); Dreiecke: $[H] = 2 \cdot [\text{Xylol}]_0 \cdot (1 - \exp\{-k_{xp1} \cdot t\})$. (5.17)

Bei 1 ppm p-Xylol stimmen die Berechnungen mit Gleichung (5.17) ebenso mit dem experimentellen Profil überein wie das mit dem kompletten Mechanismus modellierte H-Atom-Profil. Bei 10 ppm p-Xylol weicht das Experiment und die modellierte H-Atom-Konzentration stark vom "idealen" Verhalten ab, repräsentiert durch die offenen Dreiecke. Dafür verantwortlich sind die schnellen Reaktionen von H-Atomen mit p-Xylol, 4-Methylbenzyl und p-Chinodimethan:





Diese Reaktionen sind schon beim Zerfall von 4-Methylbenzyl für die Interpretation herangezogen worden und diese Geschwindigkeitskoeffizienten werden von dort einfach übernommen.

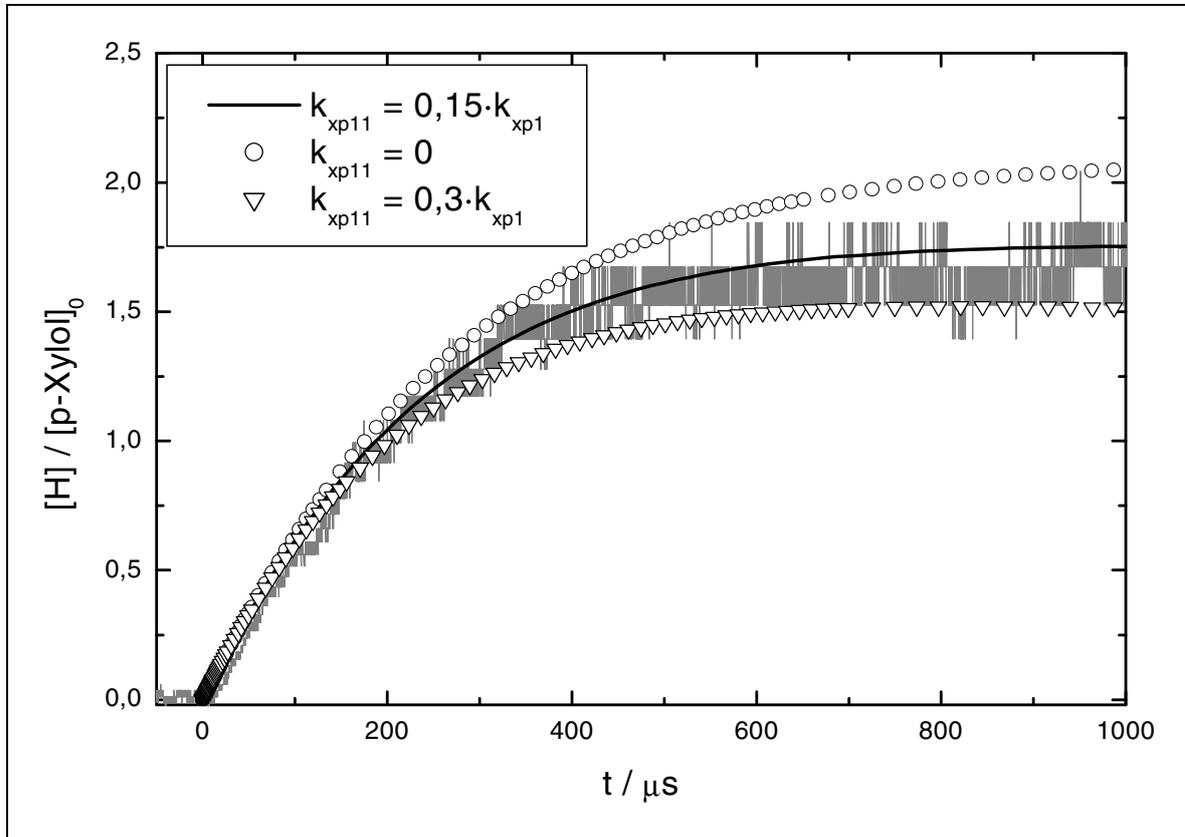


Abb.5.27: Der Einfluss des Methylphenyl-Kanals auf die H-Atom-Ausbeute: Bedingungen: 1 ppm p-Xylol in Argon; $T = 1596 \text{ K}$; $p = 1,6 \text{ bar}$; schwarze Linie: Modellierung mit $k_{xp11} = 0,15 \cdot k_{xp1}$ Kreise: Vernachlässigung des Methylphenyl-Kanals Dreiecke: Modellierung mit $k_{xp11} = 0,3 \cdot k_{xp1}$.

Zusätzlich muss noch ein weiterer Zerfallskanal bei der Pyrolyse von p-Xylol diskutiert werden:



Es scheint sicher zu sein, dass dieser Kanal nur wenig zum Zerfall des p-Xylol-Moleküls beiträgt [22-24]. Bei der Pyrolyse von Toluol gibt es allerdings auch widersprüchliche Aussagen in der Literatur [21], welche den C-C-Bindungsbruch als dominanten Kanal gefunden haben.

Diese Reaktion konkurriert direkt mit der hier untersuchten Reaktion R_{xp1} und vermindert die H-Atom-Ausbeute. Sie ändert aber nicht die H-Atom-Bildung zu

Beginn der Reaktion. Das ist deutlich zu erkennen in *Abb.5.27*. Dort sind verschiedene Modellrechnungen dargestellt mit unterschiedlichen Beiträgen der methylbildenden Reaktion R_{xp11} zum Zerfall des p-Xylols. Große Unterschiede sind nicht ersichtlich, wenn man noch die Fehlergrenze der H-Atom-Konzentration berücksichtigt. Das heißt, in diesen Experimenten kann lediglich bestätigt werden, dass k_{xp11} wesentlich kleiner ist als k_{x1} im untersuchten Temperaturbereich und nicht mehr als 30 % der Geschwindigkeitskonstante des C-H-Kanals beträgt:

$$k_{xp11} \leq 0,3 \cdot k_{xp1} . \quad (5.18)$$

In unserem Reaktionsmodell für das Pyrolyse-System von p-Xylol wird folgender Wert für den Geschwindigkeitskoeffizienten k_{xp11} benutzt:

$$k_{xp11} = 1,5 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left\{-380 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1} .$$

Mit diesem Wert treten bei den Modellierungen keine Probleme auf. Man könnte allerdings auch die Reaktionsenthalpie als Bezugspunkt nehmen, die im Bereich von 424 kJ/mol liegt [84]. Dann erhält man folgenden Wert für k_{xp11} :

$$k_{xp11} = 5 \cdot 10^{16} \cdot \exp\left\{-424 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1} .$$

In dem in dieser Arbeit verwendeten Temperaturbereich spielt es keine Rolle, welcher Wert benutzt wird, zu höheren Temperaturen hin würde sich aber das Verzweigungsverhältnis zugunsten des Methylphenyl-Kanals ändern, wenn der zweite Wert von k_{xp11} benutzt wird.

5.2.3.2 UV-Absorptionsexperimente

Auch hier sollen die UV-Absorptionsexperimente nur ergänzend zur Überprüfung des Mechanismus herangezogen werden. Dazu werden einige Experimente mit etwa 200 ppm p-Xylol in Argon vorgestellt und mit den Simulationen verglichen, bevor dann Experimente mit höherkonzentrierten Mischungen im Prozentbereich – wie sie in den Experimenten von Hippler et al. [24] untersucht wurden – modelliert werden.

Die Experimente mit niedrigeren Konzentrationen von 200 ppm werden qualitativ gut verstanden. *Abb.5.28* zeigt Absorptions-Zeit-Profile bei drei Temperaturen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 280$ nm. Das Absorptionsspektrum von p-Chinodimethan scheint ein sehr breites Maximum in diesem Wellenlängenbereich zu besitzen, da die Absorption bei 280 nm fast genauso stark ist wie bei 265 nm, vorteilhaft ist allerdings die höhere Lichtintensität der Xenon-Hochdrucklampe bei $\lambda = 280$ nm.

UV-Absorptionsspektren von p-Chinodimethan sind in der Literatur jedoch nicht bekannt.

Die Profile in *Abb.5.28* lassen sich mit dem bisherigen Modell gut modellieren. Bei tiefen Temperaturen beobachtet man nur die Bildung von p-Chinodimethan, bei höheren Temperaturen nimmt die Absorbanz nach Erreichen eines Maximums wieder ab, erklärbar durch den unimolekularen p-Chinodimethan-Zerfall.

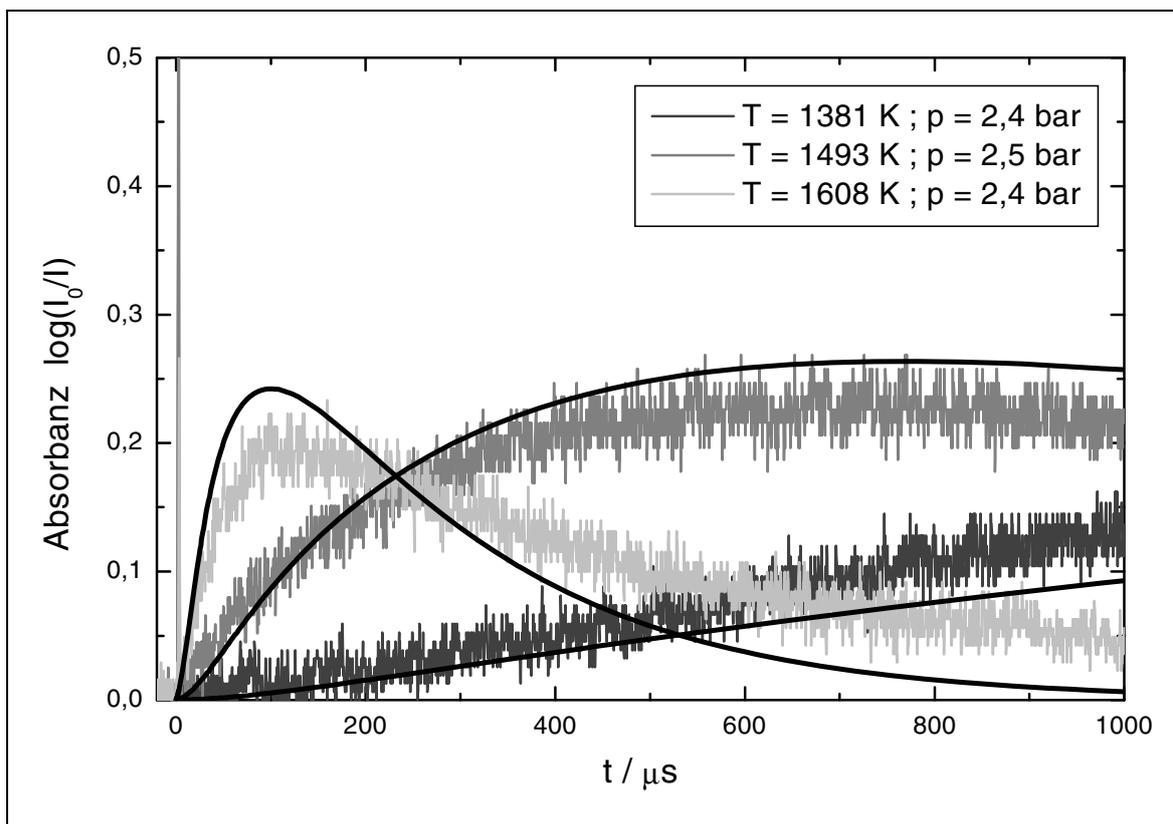


Abb.5.28: UV-Absorptionsprofile beim Zerfall von p-Xylol.
 Bedingungen: 200 ppm p-Xylol in Argon; $\lambda = 280 \text{ nm}$;
 Für die Simulationen verwendete Extinktionskoeffizienten:
 $\varepsilon(\text{Chinodimethan})_{280\text{nm}} = 14000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
 $\varepsilon(4\text{-Methylbenzyl})_{280\text{nm}} = 7000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Bei höheren Konzentrationen weichen die Modellrechnungen stärker von den Experimenten ab (*Abb.5.29*). Begründen lässt sich dies mit einer Überbewertung bimolekularer Reaktionen von H-Atomen mit den Aromaten. Die schnellsten bimolekularen Reaktionen in diesem System sind die der H-Atome mit anderen organischen Stoffen. Bei Experimenten mit hohen p-Xylol-Anfangskonzentrationen ist dies in erster Linie die Reaktion mit p-Xylol (R_{xp3}).

Man beobachtet bei diesen Experimenten eine starke Beschleunigung für die Bildung von Chinodimethan. Allerdings wird diese Beschleunigung für hohe

Ausgangskonzentrationen ($> 0,1\%$) bei der Berechnung mit dem Modellsystem nicht richtig wiedergegeben. Deshalb wird das Modellsystem verifiziert, indem die Reaktion R_{xp3} an die experimentellen Werte angepasst wird. Der erhaltene Wert ist im Bereich der Fehlergrenzen unabhängig von der Temperatur:

$$k_{xp3,neu} = 5 \cdot 10^{12} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

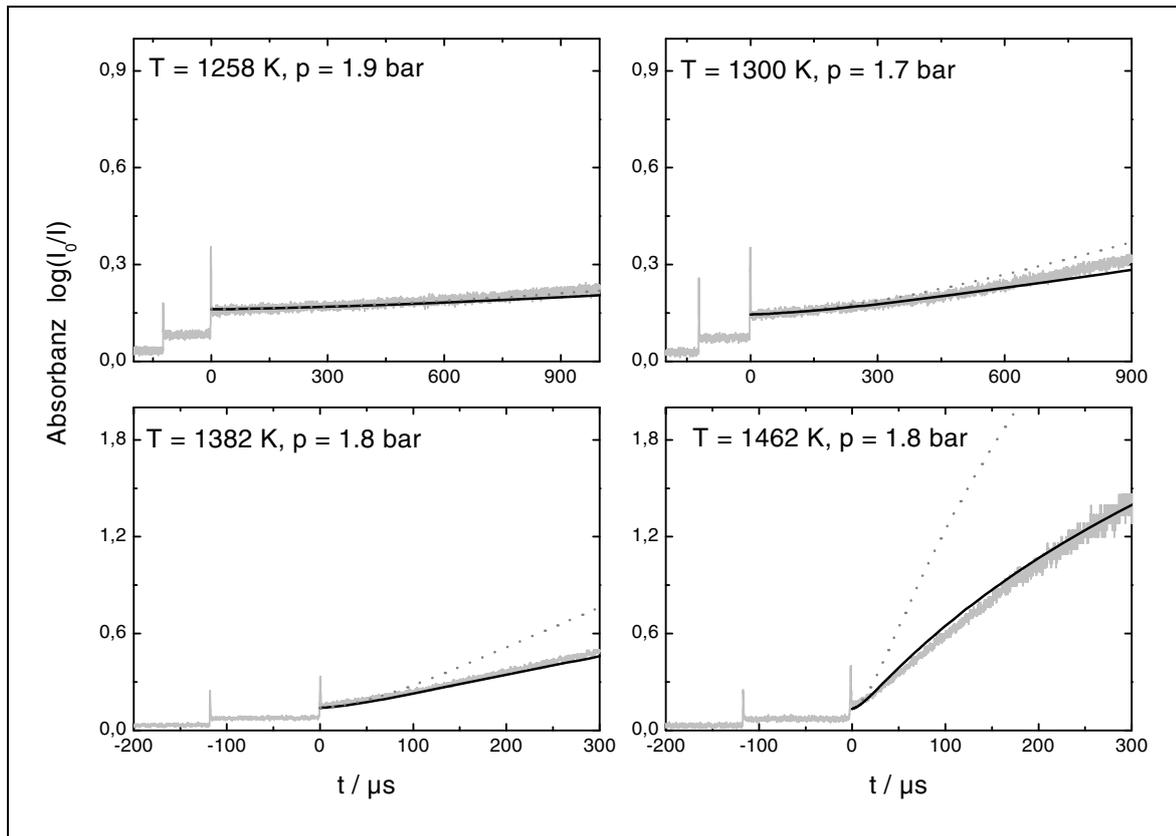


Abb.5.29: *Simulation der Chinodimethan-Profile bei hohen p-Xylol-Ausgangskonzentrationen (0,45 % p-Xylol in Ar). Gepunktete Linien: Modellierung mit bisherigem Modell. Schwarze Linien: Modellierung mit $k_{xp3,neu}$. Grau: experimentelles UV-Absorptionsprofil bei $\lambda = 265\text{ nm}$.*

Dieser Sachverhalt ist in *Abb.5.29* dargestellt: die gepunkteten Linien stellen die Modellrechnungen mit dem ursprünglich angenommenen Wert für Reaktion R_{xp3} dar. Auffällig dabei ist die große Abweichung zwischen Simulation und Experiment bei höheren Temperaturen (1382 K und 1462 K). Bei tiefen Temperaturen spielt diese Reaktion jedoch keine große Rolle, die mit $k_{xp3,neu}$ modellierten Profile sind eher etwas zu niedrig. Die neu bestimmte Geschwindigkeitskonstante $k_{xp3,neu}$ ist zwar im Temperaturbereich zwischen 1250 K und 1450 K um einen Faktor 3 – 4 kleiner als der bisher angenommene Wert k_{xp3} . Dies ist jedoch im Rahmen der Fehlergrenzen

für Modellrechnungen noch zu tolerieren. Eine genauere Analyse scheint mit den benutzten Methoden nicht möglich zu sein, man sollte die Folgereaktionen mit H-Atomen jedoch noch einmal in separaten Experimenten überprüfen, indem man einen Überschuss an H-Radikalen einsetzt.

5.2.4 Ein Vergleich der Experimente im System para-disubstituierter Benzole

Wenig sinnvoll ist der direkte Vergleich der H-ARAS-Experimente, da verschiedene Mechanismen für die Bildung von H-Atomen verantwortlich sind. Eine Möglichkeit, den Gesamtmechanismus zu überprüfen, bietet der Vergleich der p-Chinodimethan-Absorptionsprofile mit den drei verschiedenen Ausgangssubstanzen bei sonst gleichen Bedingungen. Dies ist in *Abb.5.30* dargestellt.

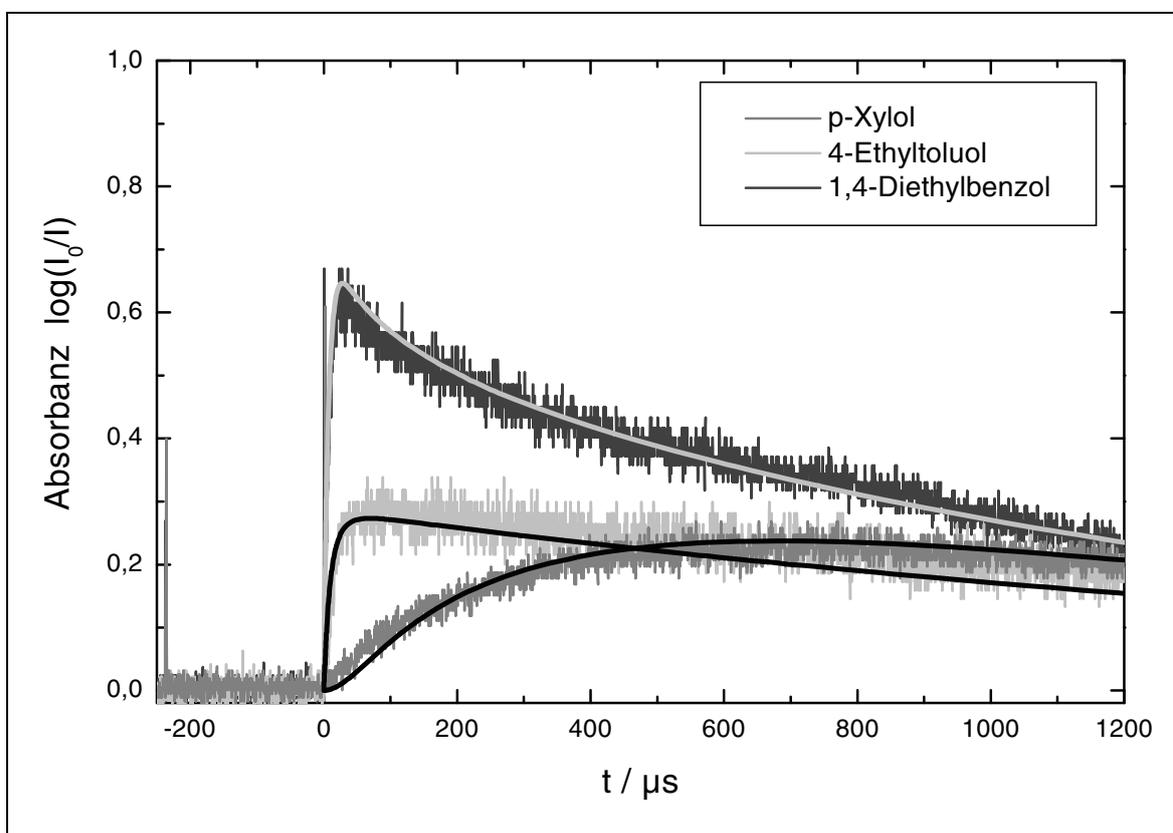


Abb.5.30: Vergleich der UV-Absorptionssignale bei verschiedenen Vorläufern. Bedingungen: 200 ppm Aromat in Ar; $\lambda = 265$ nm; $T = 1490$ K; $p = 2,6$ bar.

Die Anfangssteigungen spiegeln die Bildungsgeschwindigkeiten des p-Chinodimethans wider. 1,4-Diethylbenzol und 4-Ethyltoluol zerfallen beide gleich schnell. Die größere Anfangssteigung und das höhere Maximum der p-Chinodimethan-

Konzentration beim 1,4-Diethylbenzol-System resultieren aus einem schnelleren unimolekularen Zerfall des 4-Ethylbenzyls (R_{db2}) im Vergleich zum Zerfall des 4-Methylbenzyls (R_{xp2}). Im weiteren Verlauf der Profile ist eine Abnahme der p-Chinodimethan-Konzentration zu erkennen und wird mit dem unimolekularen Zerfall des p-Chinodimethans gedeutet.

Die Höhe und die Lage des Maximums wird wiederum durch das Verhältnis von Bildungs- zu Verbrauchsgeschwindigkeiten des p-Chinodimethans bestimmt. Deshalb ist auch die maximale Ausbeute bei Verwendung von 1,4-Diethylbenzol am größten und bei p-Xylol am geringsten.

Es bleibt festzuhalten, dass die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellrechnung hervorragend ist. Alle benötigten Reaktionen und die dazugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten entstammen einem gemeinsamen Mechanismus und sind noch einmal in *Tab.5.3* zusammengefasst.

Nr.	Edukte		Produkte	n	log(A)	E _a / kJ/mol	Lit.
R_{xp1}	p-Xylol	⇒	4-Methylbenzyl + H		16	380	exp.
R_{-xp1}	4-Methylbenzyl + H	⇒	p-Xylol		14	0	exp.
R_{xp2}	4-Methylbenzyl	⇒	p-Chinodimethan + H		15,7	295	exp.
R_{-xp2}	p-Chinodimethan + H	⇒	4-Methylbenzyl		15,1	23	exp.
R_{xp3}	p-Xylol + H	⇒	4-Methylbenzyl + H ₂		14,6	35	= 2 · k _{t3} [16]
R_{xp4}	4-Methylbenzyl + H	⇒	p-Chinodimethan + H ₂		14,6	35	= k _{x3}
R_{xp11}	p-Xylol	⇒	4-Methylphenyl + CH ₃		15,2	380	= 0,15 · k _{x1}
R_{ch1}	p-Chinodimethan	⇒	Produkt(2) + H		15,6	373	exp.
R_{ch2}	p-Chinodimethan	⇒	Produkt(1)		16	373	exp.
R_{et1}	4-Ethyltoluol	⇒	4-Methylbenzyl + CH ₃		15,8	314	= k _{eb1} [61]
R_{-et1}	4-Methylbenzyl + CH ₃	⇒	4-Ethyltoluol		12,9	0	(1)
R_{et2}	4-Ethyltoluol	⇒	1-(4-Methylphenyl)-Ethyl + H		15,3	339	= k _{eb2} [63]
R_{et3}	1-(4-Methylphenyl)-Ethyl	⇒	4-Methylstyrol + H		15	250	(1)
R_{et4}	4-Ethyltoluol + H	⇒	1-(4-Methylphenyl)-Ethyl + H ₂		14,3	35	= ½ k _{x3} [16]
R_{et5}	4-Ethyltoluol + H	⇒	4-Ethylbenzyl + H ₂		14,3	35	= ½ k _{x3} [16]
R_{db1}	1,4-Diethylbenzol	⇒	4-Ethylbenzyl + CH ₃		15,8	314	= k _{eb1} [61]
R_{db2}	4-Ethylbenzyl	⇒	p-Chinodimethan + CH ₃		14	130	[62]
R_{db3}	1,4-Diethylbenzol	⇒	1-(4-Ethylphenyl)-Ethyl + H		15,3	339	= k _{eb2} [63]
R_{db4}	1-(4-Ethylphenyl)-Ethyl	⇒	4-Ethylstyrol + H		15	250	(1)
R_{db5}	4-Ethylstyrol	⇒	1-(4-Vinylphenyl)-Ethyl + H		16	350	(1)
R_{db6}	1-(4-Vinylphenyl)-Ethyl	⇒	1,4-Divinylbenzol + H		15	250	(1)
R_{m1}	CH ₃ + CH ₃	⇒	C ₂ H ₅ + H		13,4	54	[64]
R_{m2}	CH ₃ + CH ₃ + M	⇒	C ₂ H ₆ + M	-7	41,1	12	[65]
R_{m3}	CH ₃ + H	⇒	CH ₄	-3	26,9	-	[66]
R_{m4}	C ₂ H ₅	⇒	C ₂ H ₄ + H		12,1	146	[67]
R_{br1}	p-Xylylbromid	⇒	4-Methylbenzyl + Br		15,1	235	[71]
R_{-br1}	4-Methylbenzyl + Br	⇒	p-Xylylbromid		12,9	-	(1)
R_{br2}	4-Methylbenzyl + Br	⇒	Chinodimethan + HBr		13,5	30	= k _{tbr2} [81]
R_{br3}	Br + Br + M	⇒	Br ₂ + M	-7	14,2	-	[82]
R_{br4}	Br + H + M	⇒	HBr + M	-1,5	20,2		[83]
R_{-br4}	HBr + M	⇒	Br + H + M	-2	21,9	368	[82]

Tab.5.3: Zur Modellierung aller Experimente von p-Xylol, 4-Ethyltoluol, 1,4-Diethylbenzol und p-Xylylbromid benötigtes Reaktionssystem. A in (cm³mol⁻¹)ⁱs⁻¹ für eine Reaktion i-ter Ordnung; (1) Geschwindigkeitskoeffizient abgeschätzt.

5.3 Das System o-Xylol

5.3.1 Allgemeines

Nachdem das Pyrolysesystem von p-Xylol erfolgreich beschrieben werden konnte, werden die Untersuchungen auf die anderen beiden Xylole ausgedehnt. Bei der Pyrolyse von o-Xylol sollen im wesentlichen folgende Fragestellungen bearbeitet werden:

- Ist das Verzweigungsverhältnis der Zerfallskanäle zum 2-Methylbenzyl-Radikal und zum 2-Methylphenyl-Radikal in der gleichen Größenordnung wie beim p-Xylol-System?
- Ist 2-Methylbenzyl genauso reaktiv wie 4-Methylbenzyl?
- Welche Struktur hat das Zerfallsprodukt des 2-Methylbenzyl-Radikals?

Auf die letzte Frage kann mit der H-ARAS-Methode keine eindeutige Aussage gemacht werden. Es existieren verschiedene Produkte. Neben dem analog zum p-Xylol-System entstehenden o-Chinodimethan wird noch die Möglichkeit der Bildung von Benzocyclobuten diskutiert (siehe *Abb.5.31*). Die Bildungsenthalpie von Benzocyclobuten (200 kJ/mol) [85,86] ist deutlich geringer als von o-Chinodimethan (222 kJ/mol) [75] (Roth und Scholz [86] geben einen höheren Wert von 254 kJ/mol an). Somit ist zu erwarten, dass beide Moleküle im Gleichgewicht miteinander stehen [86].

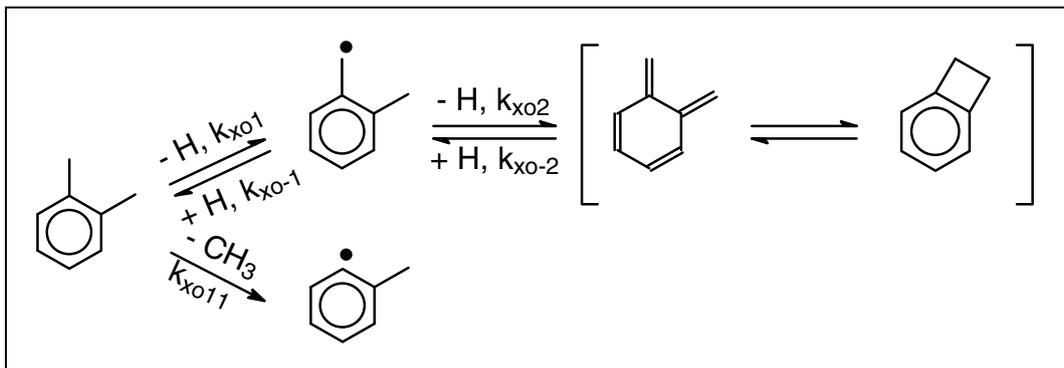


Abb.5.31: Vereinfachter o-Xylol-Zerfallsmechanismus.

In dieser Arbeit wird diese Fragestellung nicht weiter aufgegriffen, es könnte jedoch zu einer unterschiedlichen Reaktivität beider Moleküle kommen. Tsang und Cui [87] haben die Umwandlung von Benzocyclobuten zu Styrol



unter intramolekularem H-Shift untersucht. In einem Temperaturintervall von 1000 bis 1400 K erhielten sie einen Arrhenius-Ausdruck von:

$$k_{xo5} = 1,2 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left\{-311 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1}.$$

Das entstandene Produkt Styrol ist bei Temperaturen bis 1600 K sehr stabil, so dass man dessen Zerfall nicht berücksichtigen muss.

Für das o-Xylol-System werden nur H-ARAS-Experimente vorgestellt, da Extinktionskoeffizienten von 2-Methylbenzyl und o-Chinodimethan nicht genau bekannt sind und das (o-Chinodimethan \leftrightarrow Benzocyclobuten)-Gleichgewicht einen störenden Einfluss haben könnte.

Die Fragestellung nach dem Verzweungsverhältnis des o-Xylol-Zerfalls zum 2-Methylbenzyl bzw. zum 2-Methylphenyl wird in Kapitel 5.3.3 diskutiert. Zunächst jedoch liegt das Interesse bei den Reaktionen des 2-Methylbenzyl-Radikals.

5.3.2 Der Zerfall von 2-Methylbenzyl

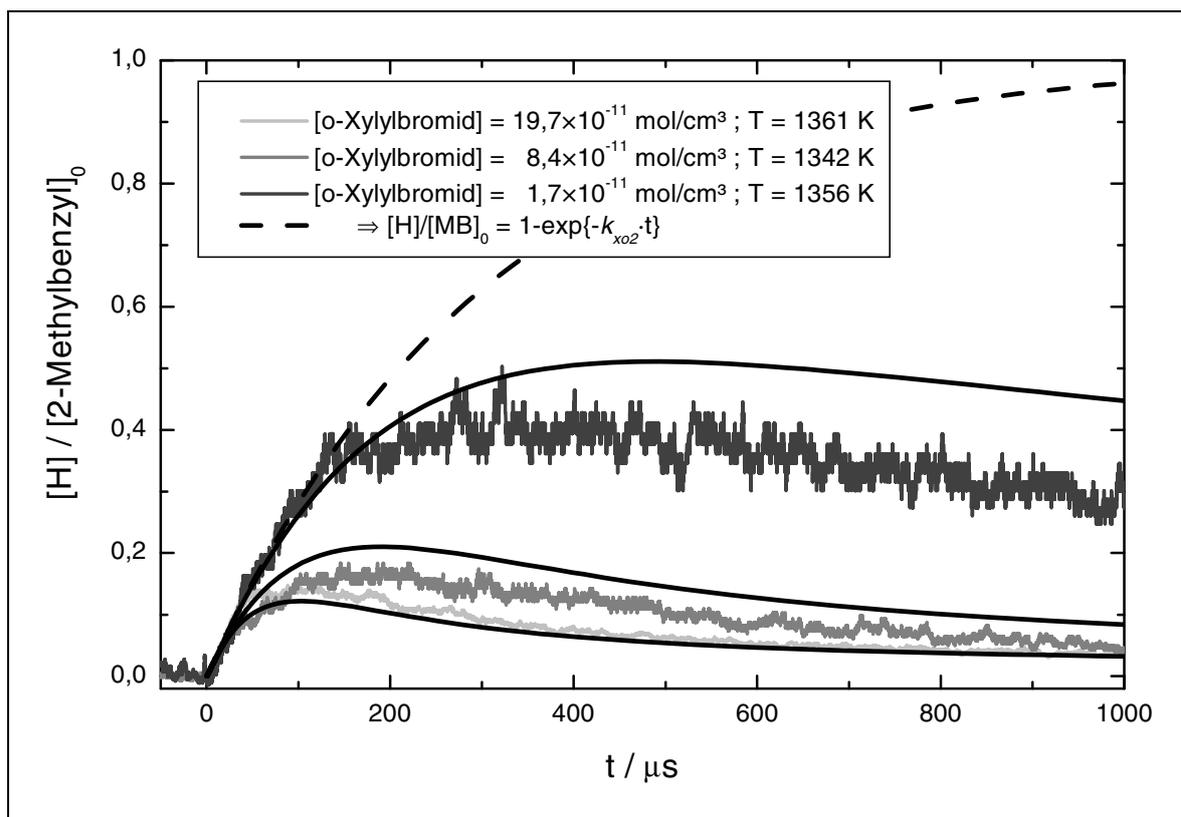


Abb.5.32: Einfluss der H-Atom-Ausbeute auf die Ausgangskonzentration.

Als Vorläufersubstanz wird hier o-Xylylbromid (α -Brom-o-Xylol) verwendet. Auf den Einsatz von 2-Ethyltoluol wird verzichtet, da keine neuen Erkenntnisse zu

erwarten sind. Es werden 27 Experimente durchgeführt in einem Konzentrationsbereich von 1,1 bis 5,5 ppm o-Xylylbromid in Argon und einem Temperaturintervall von 1182 bis 1486 K. Die Form der Profile ist im wesentlichen identisch mit den Experimenten im p-Xylol-System. Als Beispiel sind in *Abb.5.32* drei Experimente bei einer Temperatur von etwa 1350 K dargestellt, aber mit verschiedenen Anfangskonzentrationen an o-Xylylbromid. Es ist auch hier gut zu erkennen, dass bei hohen Ausgangskonzentrationen an 2-Methylbenzyl-Radikalen (MB) bimolekulare Reaktionen zu einem hohen Verbrauch an H-Atomen führen.

Die Auswertung erfolgt analog dem p-Xylol-System nach einem einfachen Zeitgesetz erster Ordnung bei den Versuchen mit niedrigen Konzentrationen, wenn angenommen wird, dass das Bromid schnell genug zerfällt und dass das o-Chinodimethan nicht sofort wieder unter H-Atom-Bildung verbraucht wird:

$$k_{xO2} = \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{d[H]}{dt} \right) / [MB]_0 . \quad (5.19)$$

Bei den Experimenten mit höheren o-Xylylbromid-Konzentrationen wird k_{xO2} durch Anpassung eines modellierten Profils bestimmt. Die Ergebnisse aller Experimente mit o-Xylylbromid als Vorläufer sind in einem Arrhenius-Diagramm in *Abb.5.33* zusammengefasst. Der präexponentielle Faktor wird festgelegt auf einen hohen Wert von $A = 5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$, da man wiederum von einem lockeren aktivierten Komplex ausgehen kann. Damit ergibt sich folgender Ausdruck:

$$k_{xO2} = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} \cdot \exp \left\{ -310 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT \right\} \text{ s}^{-1} .$$

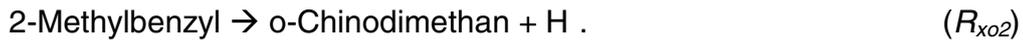
Zu erkennen ist hier auch wieder eine Abweichung der Messpunkte bei hohen Temperaturen. Dies ist zurückzuführen auf Falloff-Effekte, welche bei diesen Temperaturen einen größeren Einfluss haben können.

Der zur Modellierung benötigte Mechanismus unterscheidet sich nicht vom p-Xylol-System, die wichtigsten Reaktionen werden jedoch noch einmal kurz vorgestellt.

Der Geschwindigkeitskoeffizient des schnellen Zerfalls des Vorläufers



muss nicht genau bekannt sein, solange dieser viel schneller ist im Vergleich zu R_{xO2} . Dann ist die Anfangssteigung im wesentlichen dem unimolekularen Zerfall des 4-Methylbenzyl-Radikals zuzuordnen:



Der im weiteren Verlauf der Profile in *Abb.5.32* auftretende Rückgang der H-Atom-Konzentration ist auf die schnellen bimolekularen Rückreaktionen der H-Radikale zurückzuführen:

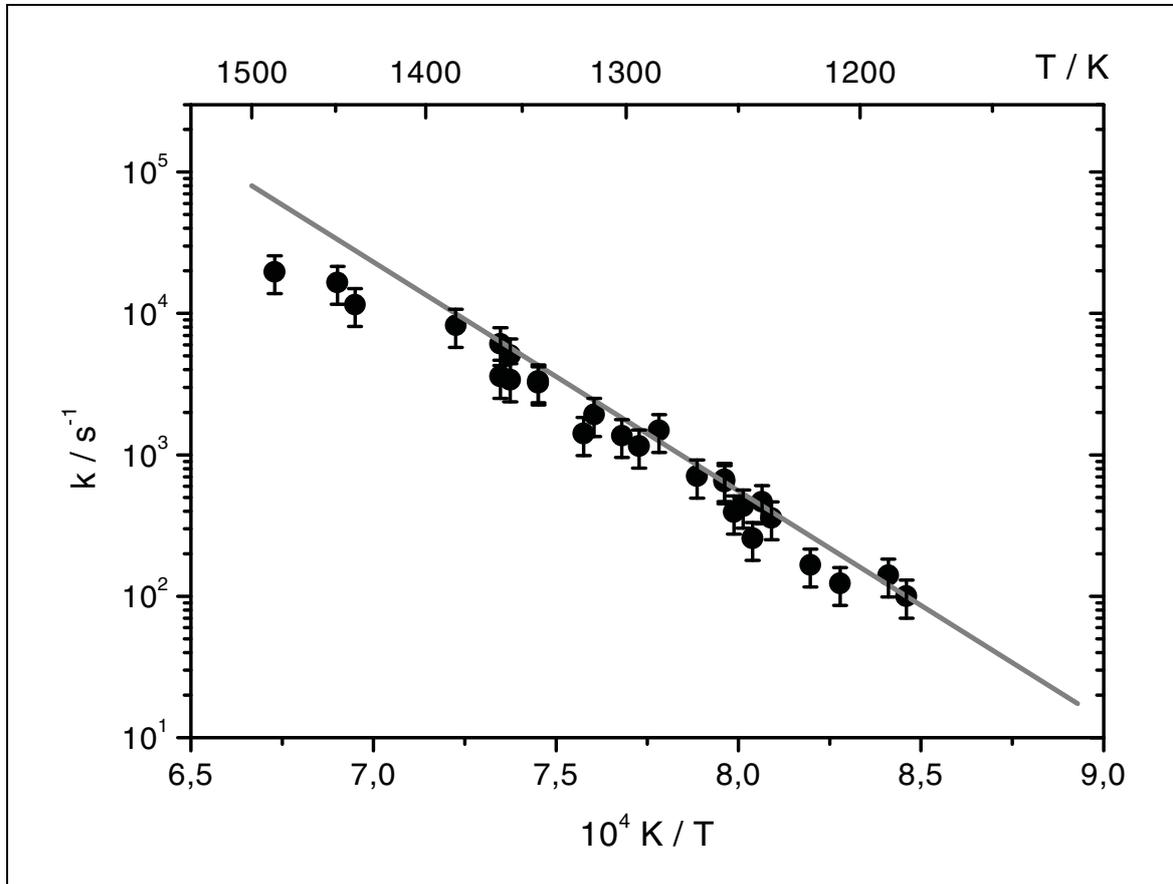


Abb.5-33: Arrhenius-Diagramm für die Reaktion R_{x02} für den Zerfall von 2-Methylbenzyl. Die Kreise repräsentieren die Messergebnisse. Diese sind in Anhang 8.1 in Tab.8.4 zusammengestellt. Die graue Linie stellt die Anpassung mit dem festgelegten Vorfaktor dar.



und vor allem durch die Reaktion



Modelliert man ein Experiment mit hoher Ausgangskonzentration an o-Xylylbromid mit dem Datensatz des p-Xylol-Systems (nur R_{x02} ist angepasst), erreicht man nur eine schlechte Übereinstimmung mit dem H-ARAS-Profil. Die gestrichelte Linie in *Abb.5.34* stellt diese Modellierung dar. Eine Anpassung der Geschwindigkeitskoeffizienten k_{-x01} und k_{-x02} wird nötig (schwarze Linie), damit das Experiment korrekt wiedergegeben werden kann.

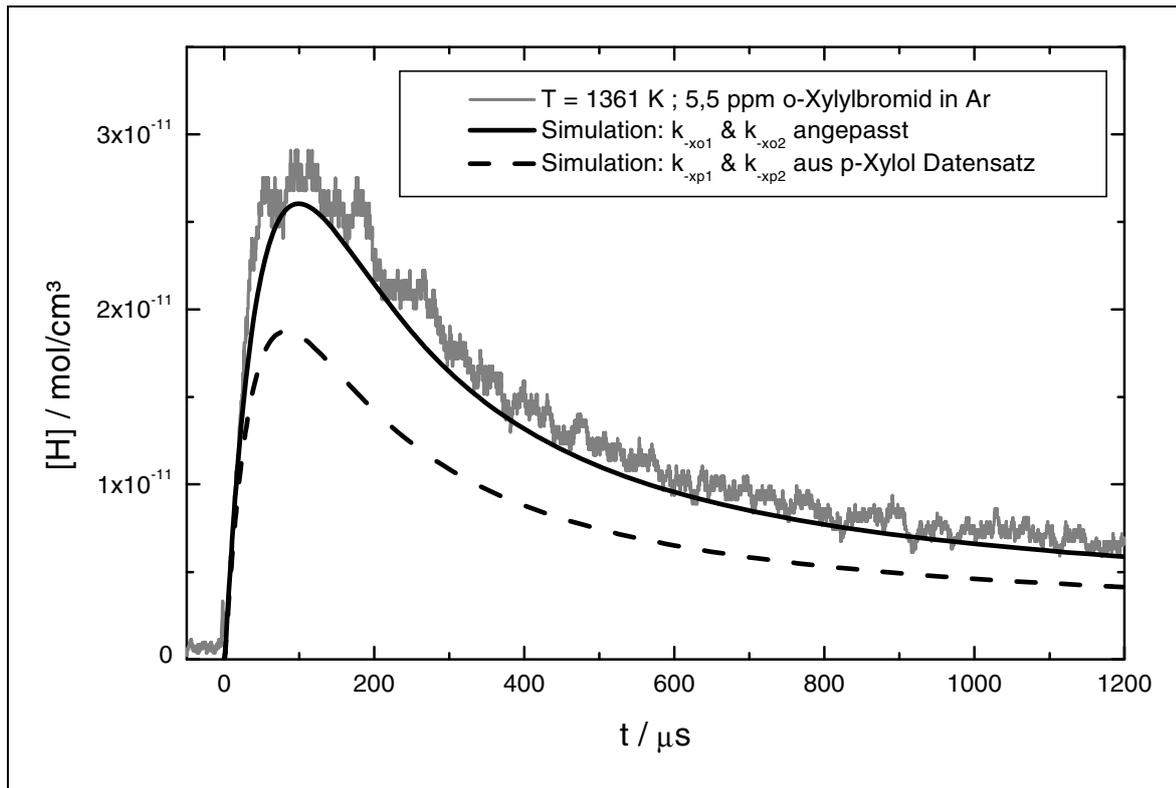


Abb.5.34: Einfluss der Reaktionen k_{-x1} und k_{-x2} auf die Modellierungen:
gestrichelte Linie: k_{-xp1} und k_{-xp2} aus dem p-Xylol-System.
schwarze Linie: k_{-x01} und k_{-x02} angepasst an das Experiment.

Die folgenden angepassten Daten werden im weiteren Verlauf für das o-Xylol-System verwendet:

$$k_{-x01} = (7,5 \pm 3) \cdot 10^{13} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

$$k_{-x02} = (8 \pm 3) \cdot 10^{14} \cdot \exp\left\{-23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}.$$

Dies steht auch voll im Einklang mit früheren Arbeiten von Brand et al. [22], in der Hochdruckgrenzwerte für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion R_{-x1} mit Hilfe von SACM-Rechnungen abgeschätzt wurden. Der Hochdruckgrenzwert des Geschwindigkeitskoeffizienten k_{-x01} ist für o-Xylol wesentlich niedriger als für die beiden anderen Xylole:

$$\text{o-Xylol: } k_{-x01} = (6,6 - 7,6) \cdot 10^{13} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

$$\text{m-Xylol: } k_{-xm1} = (1,2 - 1,5) \cdot 10^{14} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

$$\text{p-Xylol: } k_{-xp1} = (1,9 - 2,5) \cdot 10^{14} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}.$$

Dabei bezieht sich der kleinste Wert auf $T = 300\text{ K}$ und der größte Wert auf $T = 1900\text{ K}$. Es fällt auf, dass der Wert für das ortho-System am kleinsten ist, was in dieser Arbeit bestätigt werden kann. Ein Grund dafür könnte in der unterschiedlichen Reaktivität des Systems liegen, da der Einfluss des Benzocyclobutens nicht geklärt ist.

Mit dem modifizierten Reaktionssystem können alle H-Atom-Zeit-Profile zufriedenstellend wiedergegeben werden. Für drei verschiedene Temperaturen ist dies in *Abb.5.35* dargestellt. Geringe Abweichungen zwischen Modellierung und Experiment sind nicht ungewöhnlich und liegen im Bereich der Fehlergrenzen.

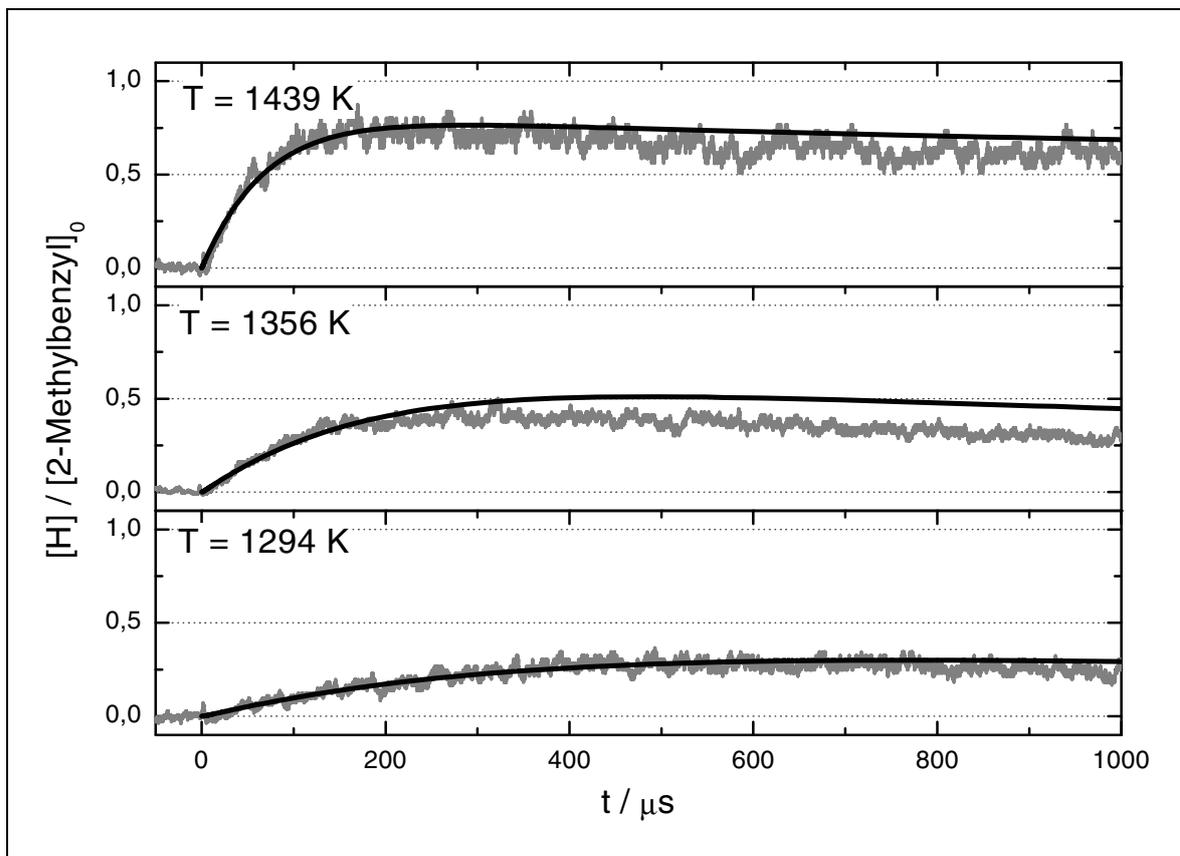


Abb.5.35: H-Atom-Zeit-Profile mit 1,1 ppm o-Xylylbromid in Ar; $p = 1,7\text{ bar}$.

5.3.3 Der Zerfall von o-Xylol

Die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls von o-Xylol hinter reflektierten Stoßwellen wird in zwanzig Experimenten in einem Temperaturbereich zwischen 1352 und 1781 K und bei Gesamtdrücken von 1,5 bis 4 bar bestimmt. Es werden nur hochverdünnte Mischungen mit einer Konzentration von 0,5 bis 1 ppm o-Xylol in Argon hergestellt (siehe *Tab.8.5*).

Somit lässt sich das System beschreiben mit einem einfachen Mechanismus, bimolekulare Reaktionen können nahezu vernachlässigt werden. Ausgewertet werden die H-Atom-Zeit-Profile mit dem gleichen Verfahren wie beim Zerfall von p-Xylol: Man nimmt eine Kinetik erster Ordnung für die Reaktion R_{xo1} an und berücksichtigt die schnelle Folgereaktion zum o-Chinodimethan mit dem Faktor zwei bei der Auswertung (siehe Gleichungen (5.11 – 5.14)):

$$\left(\frac{d[H]}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = 2 \cdot k_{xo1} \cdot [o\text{-Xylol}]_0 \quad (5.20)$$

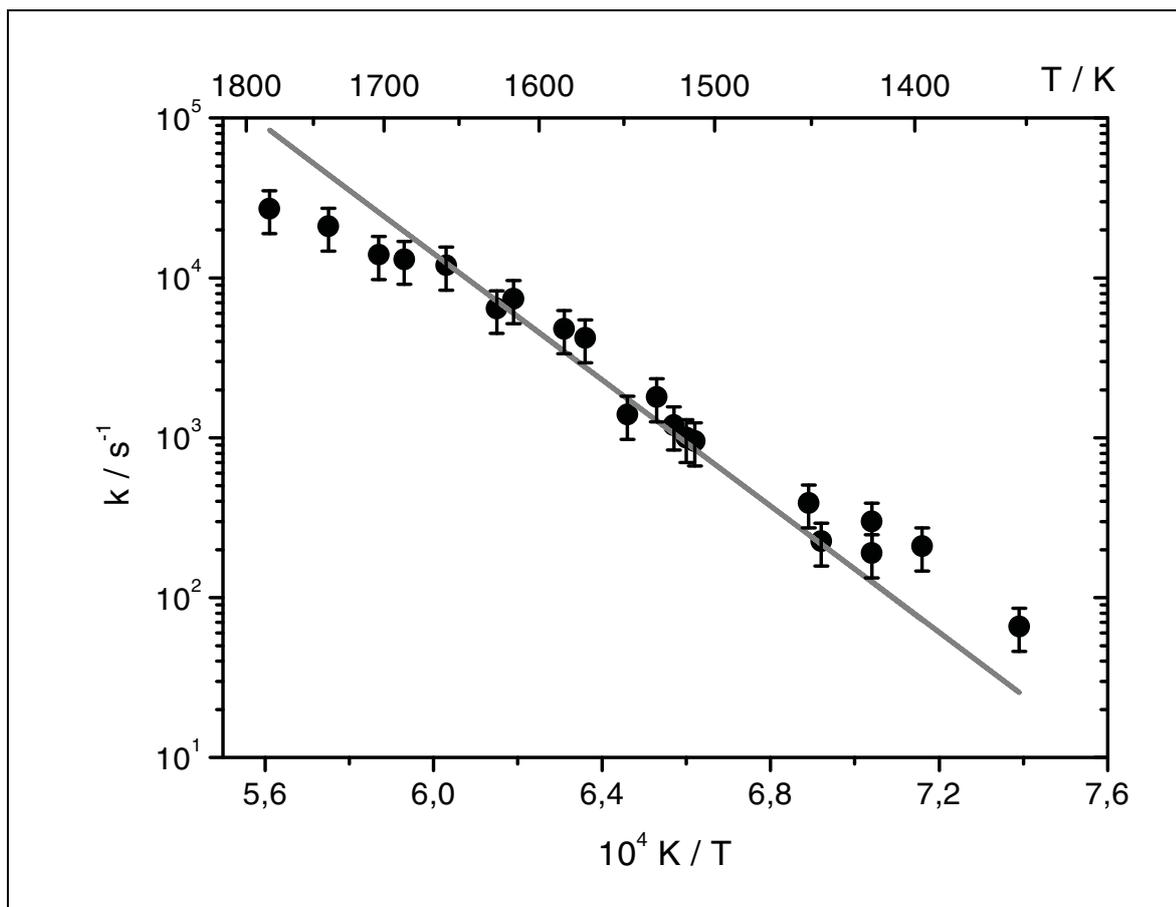


Abb.5.36: Arrhenius-Diagramm für die Reaktion $o\text{-Xylol} \rightarrow 2\text{-Methylbenzyl} + H$.

Alle Messergebnisse für den o-Xylol-Zerfall sind in *Abb.5.36* in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt. Unterschiede zum p-Xylol-Zerfall konnten nicht festgestellt werden. Man erhält einen Arrheniusausdruck der Geschwindigkeitskonstante für den H-Atom-bildenden Kanal des o-Xylol-Zerfalls von

$$k_{x01} = (1 \pm 0,3) \cdot 10^{16} \cdot \exp\left\{-378 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1}.$$

Bezüglich eines Falloff-Verhaltens und der Wahl des präexponentiellen Faktors gelten die gleichen Annahmen wie beim p-Xylol-System. Die damit erhaltene Aktivierungsenergie von 378 kJ/mol ist nahezu identisch zum Ergebnis des p-Xylol-Zerfalls, es ist also kein Unterschied in der Reaktivität dieser beiden isomeren Xylole erkennbar. Der Vergleich zu dem von Brand et al. [22] erhaltenen Hochdruckgrenzwert von

$$k_{x01}(\text{Brand}) = 1,2 \cdot 10^{16} \cdot \exp\left\{-373 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1}$$

zeigt, dass die Messungen dieser Arbeit dem Hochdruckgrenzwert für den Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion R_{x01} entspricht. Die Genauigkeit der theoretisch erhaltenen Werte ist schwer abzuschätzen, zumal Brand für den Geschwindigkeitskoeffizienten des o-Xylol-Zerfalls einen wesentlichen niedrigeren Wert angibt als für die beiden anderen Xylole. Andererseits sind diese Unterschiede relativ gering, so dass auf eine genauere Analyse verzichtet wird.

5.4 Das System m-Xylol

5.4.1 Allgemeines

Auf den ersten Blick unterscheidet sich das meta-System nicht gravierend von den beiden anderen isomeren Systemen. In Lehrbüchern der organischen Chemie wird allerdings eine differenzierbare Reaktivität von meta-disubstituierten Benzolen im Vergleich zu ortho- und para-disubstituierten Benzolen diskutiert [88].

Wenn man versucht, als Produkt des 3-Methylbenzyl-Zerfalls das m-Chinodimethan aufzuzeichnen, erkennt man den Unterschied zu den anderen Isomeren. *Abb.5.37* zeigt, dass hier keine gewöhnliche mesomere chinoide Grenzstruktur existiert, sondern dass nur eine partielle Resonanzstabilisierung (2) möglich ist. Dabei geht jedoch die Aromatizität des Benzolrings verloren. Es wird jedoch die Möglichkeit der Bildung des bicyclischen Moleküls 2,6-Dimethylenbicyclo[3.1.0]hex-3-en (3) diskutiert [89], wenn man eine Möglichkeit sucht, eine biradikalische Struktur zu vermeiden.

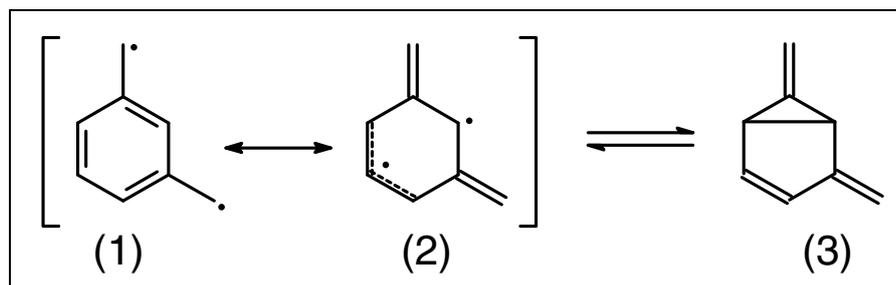


Abb.5.37: Mögliche Grenzstrukturen des m-Xylylens (1,3-Dimethylenbenzol).

Da sich bei diesem Molekül die Geometrie stark verändert, ist diese Variante wahrscheinlich nicht bevorzugt, da die Planarität des Moleküls verloren geht. Somit ist das m-Chinodimethan vermutlich ein Biradikal, dies wird auch in der Literatur bestätigt [90]. Der Grundzustand von m-Chinodimethan ist ein Triplettzustand, was in EPR-Messungen (Elektron-Paramagnetische Resonanz) gezeigt werden konnte [91,92]. m-Chinodimethan wird auch als „organoferromagnetische“ Substanz bezeichnet [93].

Damit sollte die Geschwindigkeit der Reaktion des 3-Methylbenzyl-Radikals zum m-Chinodimethan nicht zwingendermaßen in der gleichen Größenordnung wie der Zerfall der beiden anderen Methylbenzyl-Radikale liegen. Deshalb soll hier zunächst der Zerfall des 3-Methylbenzyls untersucht werden, damit diese Ergebnisse in die

Untersuchungen zum m-Xylol einfließen können. Auf eine Untersuchung des m-Chinodimethan-Zerfalls wird hier verzichtet, da diese Reaktionen in dem hier untersuchten Temperaturbereich keinen entscheidenden Einfluss auf die m-Xylol-Pyrolyse besitzen.

5.4.2 Der Zerfall von 3-Methylbenzyl

Als Vorläufer-Substanz wurde wiederum das entsprechende Bromid gewählt, das m-Xylylbromid (α -Brom-m-Xylol). Auch hier ist thermische Zerfallsgeschwindigkeit von m-Xylylbromid (R_{br1}) wesentlich größer als von 3-Methylbenzyl (R_{xm2}). Bei 34 Stoßrohrexperimenten wird die Zerfallskonstante k_{xm2} direkt aus der Anfangssteigung bestimmt, indem ideales Verhalten nach einer Kinetik erster Ordnung angenommen wird. Bei Mischungsverhältnissen von 1 bis 4 ppm m-Xylylbromid in Argon wird ein Temperaturbereich von 1208 bis 1619 K abgedeckt bei einem Druck von 1,5 bis 4,3 bar. Alle experimentell bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten sind in *Abb.5.38* in einem Arrhenius-Diagramm zusammengestellt.

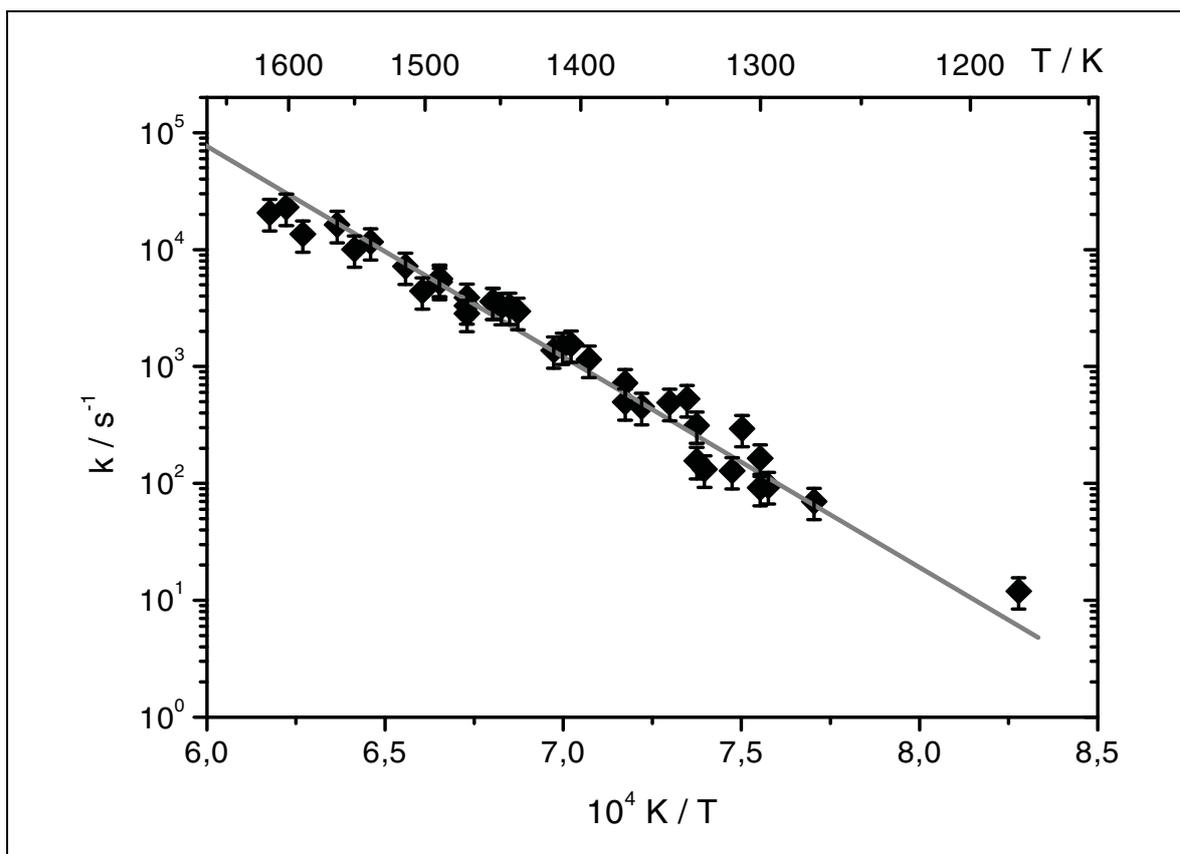


Abb.5.38: Arrhenius-Diagramm für die Reaktion:
3-Methylbenzyl \rightarrow m-Chinodimethan + H.

Man erhält einen Arrhenius-Ausdruck von

$$k_{xm2} = (5 \pm 2) \cdot 10^{15} \cdot \exp\left\{-340 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1}.$$

Dieser Wert ist deutlich geringer als bei den Zerfällen der anderen beiden isomeren Methylbenzyl-Radikale, jedoch immer noch schneller als bei dem Xylol-Zerfall R_{xm1} . Dies entspricht den Erwartungen, die in der Einleitung aufgeführt worden sind. Dass die zweite H-Abspaltung schneller ist als die erste (R_{xm1}), ist wahrscheinlich auf eine gewisse Resonanzstabilisierung des m-Chinodimethans zurückzuführen, welche aber nicht so ausgeprägt wie bei den anderen beiden Isomeren des Chinodimethans ist.

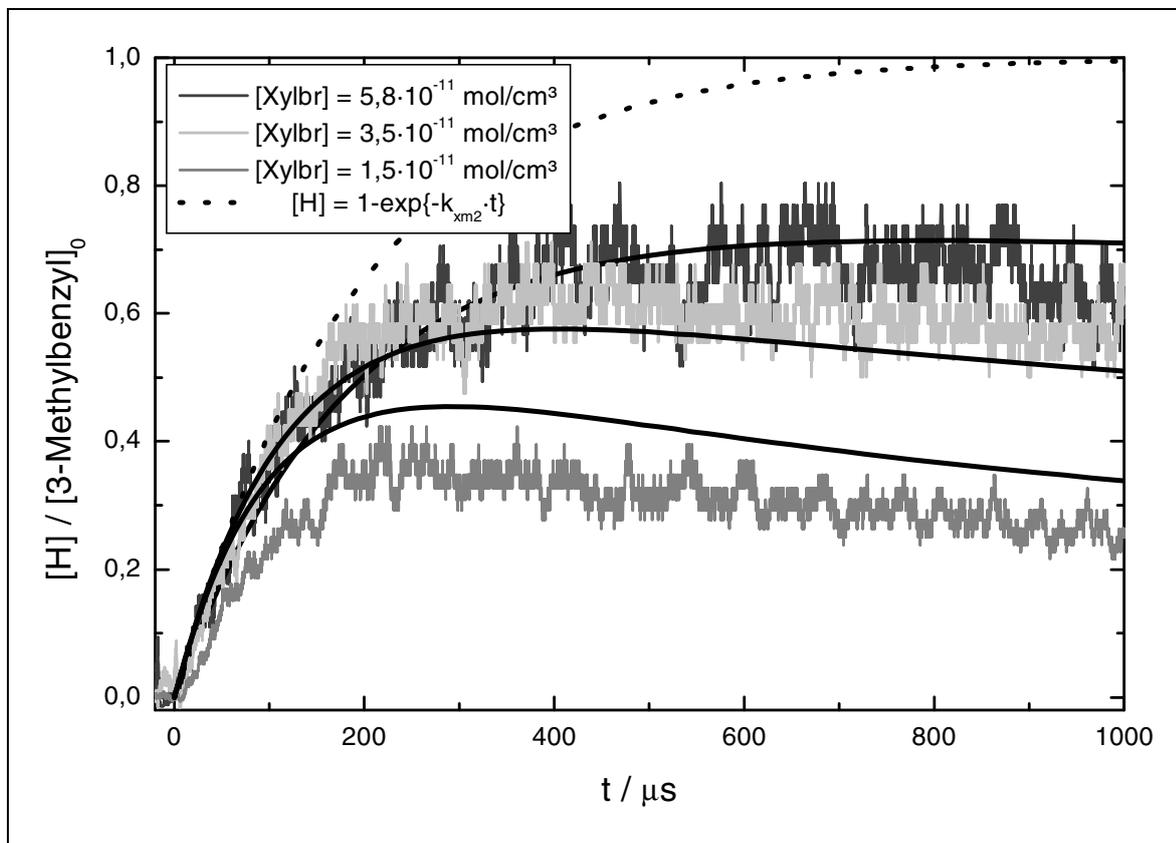


Abb.5.39: Konzentrationsabhängigkeit der H-Atom-Profile beim Zerfall von 3-Methylbenzyl. Bedingungen (von unten nach oben):
 x_{XylBr} : 4 ppm; $T = 1486 \text{ K}$; $p = 1,8 \text{ bar}$
 x_{XylBr} : 1,1 ppm; $T = 1486 \text{ K}$; $p = 4 \text{ bar}$
 x_{XylBr} : 1,1 ppm; $T = 1470 \text{ K}$; $p = 1,7 \text{ bar}$.
 Die gepunktete Linie stellt den Idealfall einer Reaktion erster Ordnung dar.

Anhand eines Beispiels werde der Reaktionsmechanismus noch einmal überprüft. Abb.5.39 zeigt H-Atom-Konzentrations-Zeit-Profile des 3-Methylbenzyl-Zerfalls bei einer Temperatur von etwa 1480 K und verschiedenen Ausgangs-

konzentrationen. Damit die Experimente zufriedenstellend modelliert werden konnten, mussten einige bimolekulare Geschwindigkeitskoeffizienten modifiziert werden. Die beiden Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen müssen angepasst werden, da der Rückgang der H-Atom-Konzentration nicht so stark ausgeprägt ist wie beim p-Xylol. Mit folgenden Werten können die experimentellen Profile am besten angepasst werden:

$$k_{-xm1} = (6 \pm 3) \cdot 10^{13} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad \text{bzw.}$$

$$k_{-xm2} = (5 \pm 3) \cdot 10^{14} \cdot \exp\left\{-23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}.$$

Diese sind etwa um einen Faktor zwei kleiner als im para-System. Allerdings weisen indirekt bestimmte Geschwindigkeitskoeffizienten generell eine große Unsicherheit auf.

Im Vergleich zu den anderen Xylyl-Zerfällen (*Abb.5.17* bzw. *Abb.5.32*) fällt auf, dass die H-Atom-Ausbeute in den Experimenten zum 3-Methylbenzyl-Zerfall deutlich größer ist (70 % bei 3-Methylbenzyl im Vergleich zu 40 – 50 % bei den anderen beiden Isomeren bei der höchsten Verdünnung). Dies lässt sich jedoch einfach erklären: die Versuche in *Abb.5.39* sind bei einer wesentlich höheren Temperatur durchgeführt worden, und mit steigender Temperatur sinkt der Einfluss bimolekularer Reaktionen, so dass die H-Atom-Ausbeute ansteigt.

5.4.3 Der Zerfall von m-Xylol

Der thermische Zerfall von m-Xylol wurde hinter reflektierten Stoßwellen in 13 Experimenten mit einer Ausgangskonzentration von 0,5 bis 1 ppm des Xylols in Argon beobachtet. Der untersuchte Temperaturbereich liegt zwischen 1350 und 1750 K bei Gesamtdrücken von 1,6 bis 3,9 bar.

Die Auswertung der Experimente erfolgte ausschließlich durch Anpassung eines Modellsystems an die erhalten H-ARAS-Profile. Dies ist unbedingt erforderlich, da die unimolekulare Folgereaktion R_{xm2} des 3-Methylbenzyl-Radikals zum m-Chinodimethan unter H-Atom-Bildung nicht viel schneller ist als der einleitende radikalbildende Schritt. Damit ist die Vereinfachung (Gleichung (5.14)), die bei o- und p-Xylol angewendet werden konnte, nicht mehr gültig. Bei niedrigen Anfangskonzentrationen gilt nun näherungsweise folgende Gleichung:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_{xm1} \cdot [Xylol] + k_{xm2} \cdot [\text{Methylbenzyl}] , \quad (5.21)$$

wobei der zweite Term weder vernachlässigt noch vereinfacht werden kann. Deshalb ist eine Modellierung unerlässlich. Einziger Parameter zur Anpassung an die experimentellen Profile ist die Reaktion R_{xm1} . Die Reaktionen R_{xm2} , R_{xm1} sowie R_{xm2} werden aus den Experimenten zum m-Xylylbromid-Zerfall übernommen. Die anderen Reaktionen wie der Zerfall zum 3-Methylphenyl (R_{xm11}) oder die H-Abstraktionsreaktionen R_{xm3} und R_{xm4} werden denen des p-Xylol-Systems gleichgesetzt.

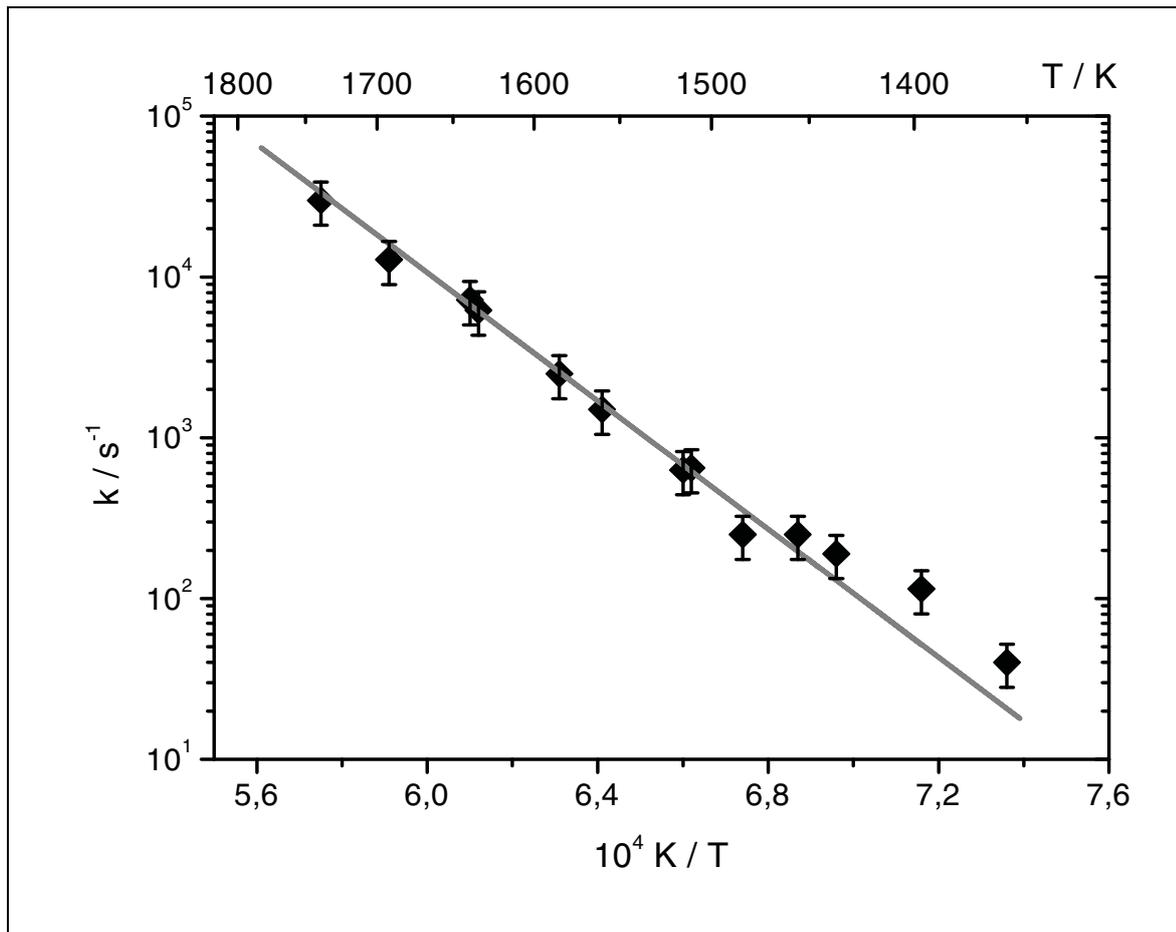


Abb.5.40: Arrhenius-Diagramm für die Reaktion $m\text{-Xylol} \rightarrow 3\text{-Methylbenzyl} + H$.

Die Ergebnisse dieser Modellierungen sind alle in einem Arrhenius-Diagramm in Abb.5.40 zusammengefasst. Man erhält folgenden Ausdruck für den Geschwindigkeitskoeffizienten des unimolekularen Zerfalls von m-Xylol unter Bildung von H-Atomen und 3-Methylbenzyl-Radikalen:

$$k_{xm1} = (1 \pm 0,3) \cdot 10^{16} \cdot \exp\left\{-382 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \text{s}^{-1}.$$

Eine Druckabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten ist im untersuchten Druckbereich nicht zu erkennen. Auf eine nähere Beschreibung des m-Xylol-Systems wird an dieser Stelle verzichtet, es gelten prinzipiell die gleichen Aussagen wie bei den entsprechenden Reaktionen von o- und p-Xylol. Ein Vergleich der drei Xylole folgt im nächsten Kapitel.

5.5 Ein Vergleich der Systeme ortho-, meta- und para-Xylol

Zum Abschluss sollen die Unterschiede und die Gemeinsamkeiten der Pyrolysesysteme der drei Xylole herausgearbeitet werden. Zunächst kann die Zerfallsgeschwindigkeit der drei Xylole direkt miteinander verglichen werden (Abb.5.41).

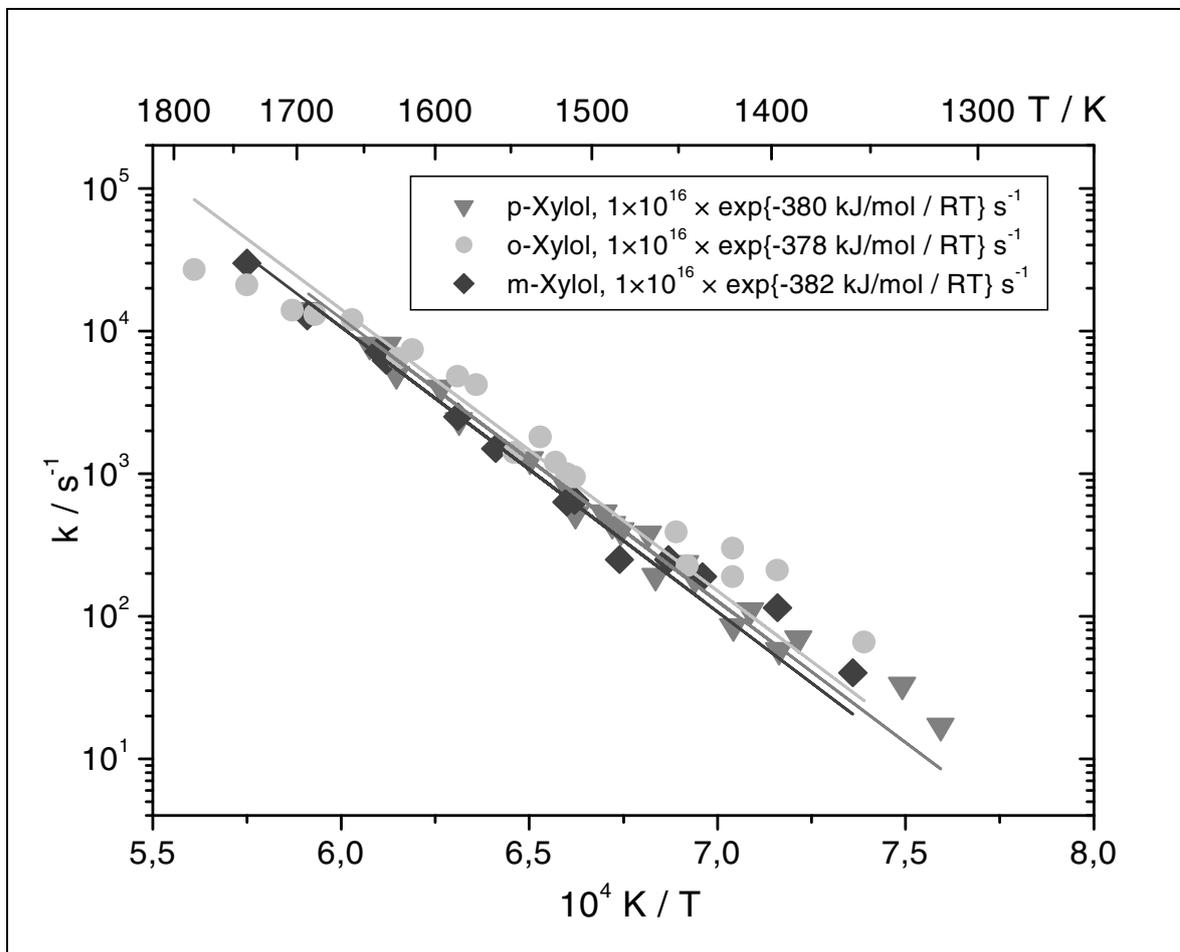


Abb.5.41: Vergleich der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten des Zerfalls von o-, m- und p-Xylol in einem Arrhenius-Diagramm.

Innerhalb der Fehlergrenzen sind keine Unterschiede feststellbar. Die drei isomeren Xylole zerfallen mit nahezu der gleichen Geschwindigkeit unter Bildung von H-Atomen und Methylbenzyl-Radikalen. Das bedeutet, dass die zweite Methylgruppe

keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der primären Bindungsbruchsreaktion R_{x1} hat. Die kleinen Unterschiede in der Aktivierungsenergie (jeweils 2 kJ/mol Differenz) sind vernachlässigbar, da die allgemeine Unsicherheit und Streuung der Messwerte zu groß ist. Den Trend, den man beim Unterschied der Reaktionsenthalpien der drei Xylole beobachtet, kann man hier auch bei den Aktivierungsenergien erkennen. Das meta-System hat die höchste Reaktionsenthalpie von $\Delta H_R^0 = 368,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, verglichen mit den Werten bei den ortho- bzw. para-Xylol-Zerfällen ($\Delta H_R^0 = 367,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$). Diese Reaktionsenthalpien werden berechnet aus den Bildungsenthalpien der beteiligten Spezies, welche in Anhang 8.3 zu finden sind.

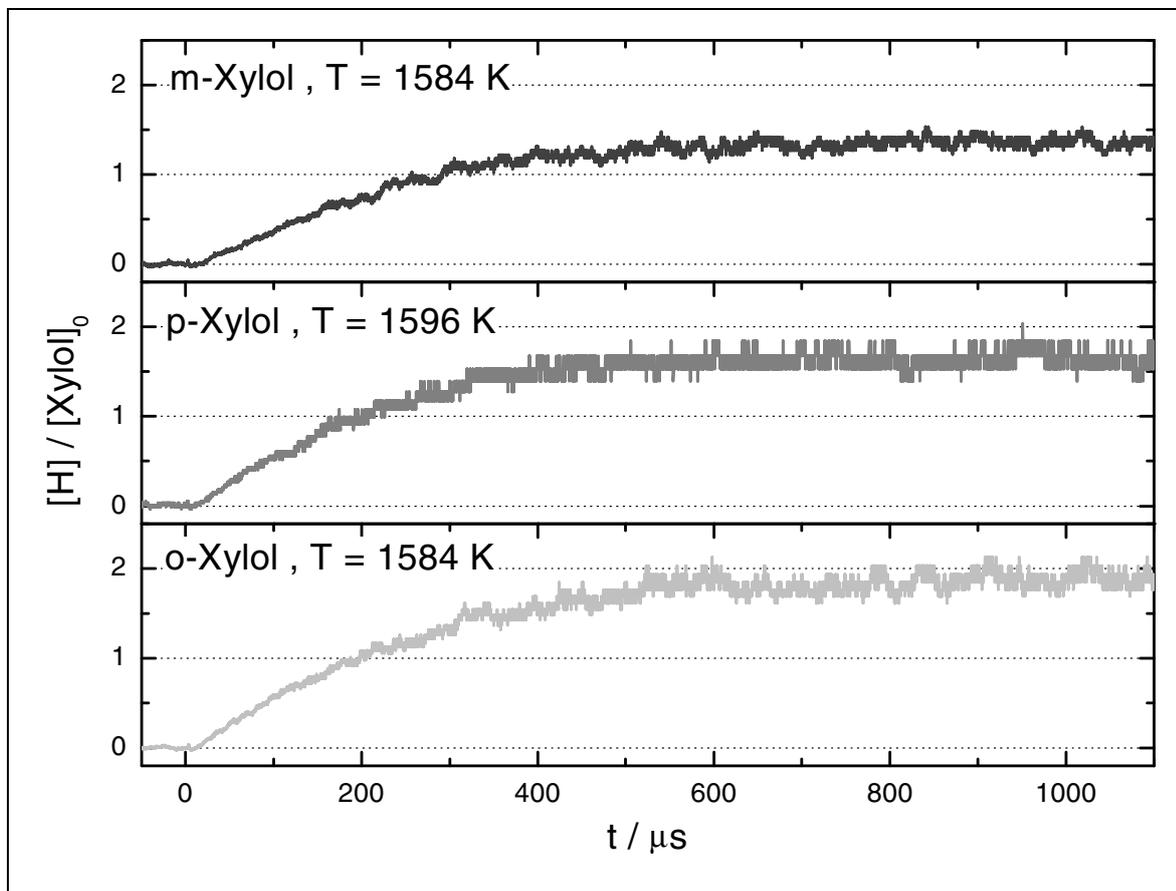


Abb.5.42: Vergleich von H-ARAS-Experimenten von o-, p- und m-Xylole bei gleichen Bedingungen (1 ppm Xylole in Ar; $p = 1,7 \text{ bar}$).

Ein Vergleich der H-ARAS-Profile bei hochverdünnten Mischungen (1 ppm) ist in Abb.5.42 zu sehen. Bei allen drei Isomeren wird eine konstante H-Atom-Konzentration nach etwa 600 μs erreicht, die Ausbeute an H-Atomen ist jedoch beim m-Xylole-Zerfall mit etwa 1,5 H-Atomen pro m-Xylole-Molekül am geringsten. Diese Tatsache ist begründet in der langsameren Geschwindigkeitskonstante des

folgenden Zerfalls des 3-Methylbenzyl-Radikals R_{xm2} , wodurch sich eine geringere Gleichgewichtskonzentration an H-Atomen einstellt.

Bei o- und p-Xylol geht die H-Atom-Ausbeute gegen zwei. Dies ist bei diesen niedrigen Konzentrationen auch zu erwarten, da bimolekulare Reaktionen keine große Rolle spielen. Somit wird die H-Atom-Bildung nur durch die beiden unimolekularen Kanäle R_{x1} und R_{x2} dominiert.

Anders sehen die H-Atom-Zeit-Profile beim Vergleich der Methylbenzyl-Zerfälle aus (Abb.5.43). Hier ist die deutlich langsamere H-Atom-Bildung beim Zerfall von 3-Methylbenzyl auffällig, obwohl die Experimente für die drei Xylole unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt worden sind. Dies kann als Hinweis auf eine schwächere Resonanzstabilisierung des m-Chinodimethans gedeutet werden, wodurch eine höhere Reaktionsenthalpie für Reaktion R_{xm2} im meta-System zu erwarten ist.

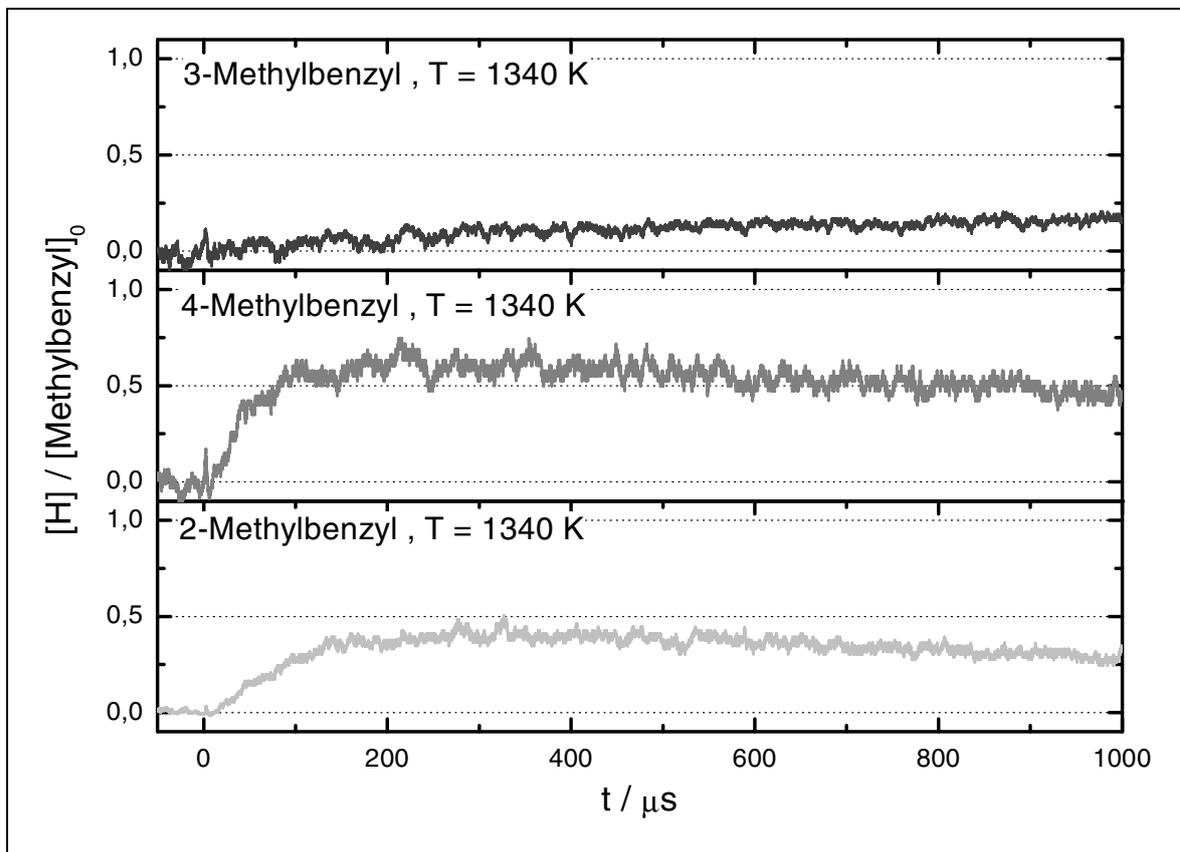


Abb.5.43: Vergleich von H-ARAS-Experimenten von 2-, 4- und 3-Methylbenzyl bei gleichen Bedingungen (1 ppm Xylylbromid; $p = 1,8$ bar).

Die beiden anderen H-ARAS-Profile des 2- und 4-Methylbenzyl-Zerfalls sind ähnlich, wobei das Maximum in der H-Atom-Konzentration und die Anfangssteigung beim para-System größer sind. Dies wird noch etwas deutlicher in einem Vergleich

der Arrhenius-Geraden in *Abb.5.44*. Der Geschwindigkeitskoeffizient des 3-Methylbenzyl-Zerfall ist um eine Größenordnung kleiner als der der anderen beiden isomeren Radikale.

Das ist auch deutlich erkennbar im Unterschied der ermittelten Aktivierungsenergien. Bei dem Geschwindigkeitskoeffizienten des 3-Methylbenzyl-Zerfalls liegt der Wert der Aktivierungsenergie zwischen dem des m-Xylol-Zerfalls (382 kJ/mol) und dem der beiden anderen Methylbenzyl-Radikal-Zerfälle (295 bzw. 310 kJ/mol). Das deutet darauf hin, dass die Resonanzstabilisierung des m-Chinodimethans nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den anderen Isomeren, aber größer ist als die Resonanzstabilisierung der Methylbenzyl-Radikale.

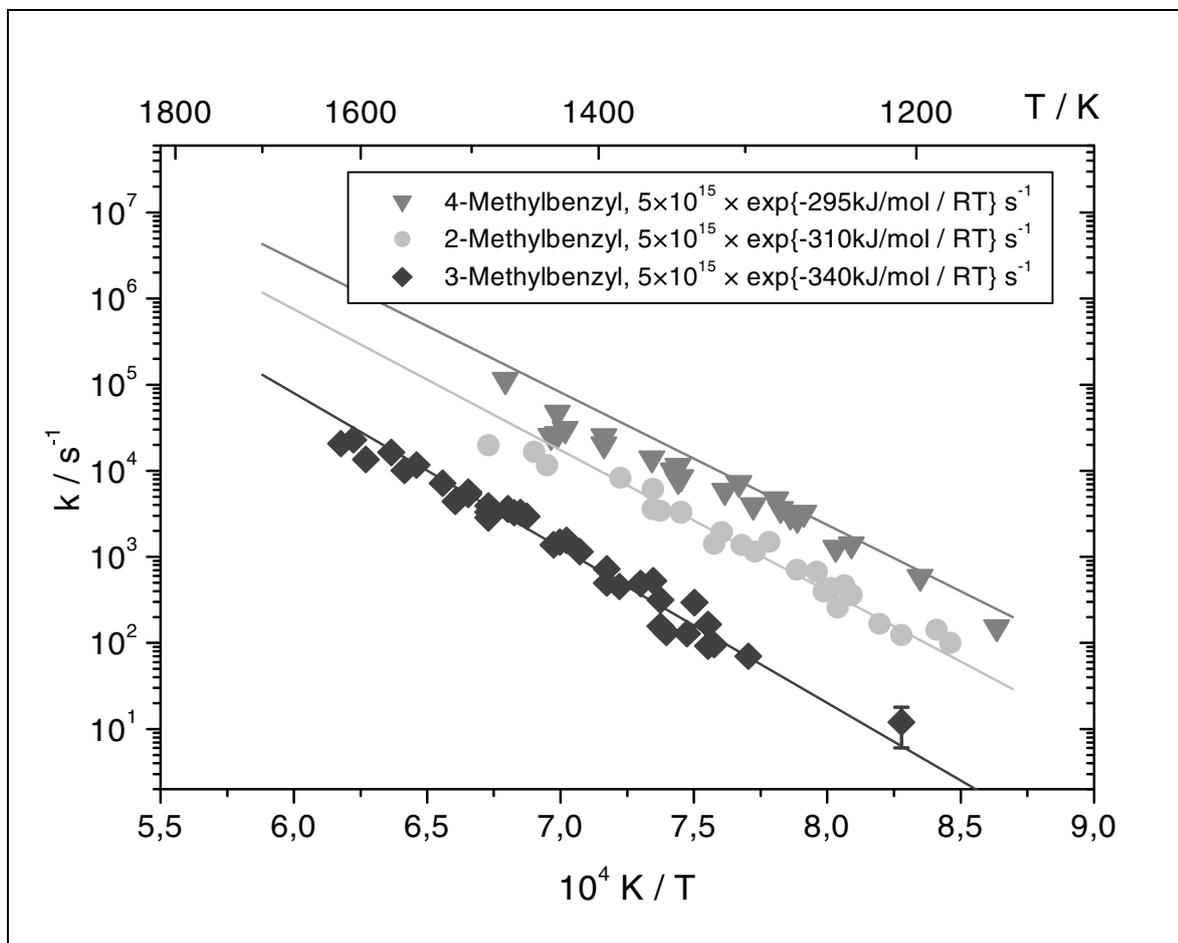
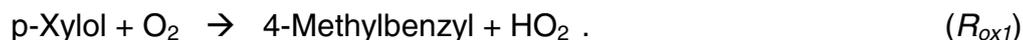


Abb.5.44: Vergleich der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten des 2,- 3- und 4-Methylbenzyl-Zerfalls in einem Arrhenius-Diagramm.

6 Die Oxidation von p-Xylol

6.1 Allgemeines

Die Oxidation von Aromaten bei verbrennungsrelevanten Temperaturen ist eine sehr wichtige und praxisnahe aktuelle Fragestellung. Alle Verbrennungsvorgänge finden in Anwesenheit größerer Mengen Sauerstoff statt und werden dominiert durch bimolekulare Reaktionen von kleinen Radikalen (O, OH, H, HO₂,...) mit Kohlenwasserstoff-Molekülen oder -Radikalen. Die initiiierende Radikalbildung ist verantwortlich für Zündverzögerungsphänomene [1] und sollte daher möglichst gut verstanden sein. Die Identifizierung der dafür verantwortlichen Reaktionen ist bei tiefen Temperaturen bis etwa 1200 K relativ schwierig, da in diesem Bereich der unimolekulare Zerfall von Aromaten zu langsam ist. Eine noch nicht zweifelsfrei geklärte radikalbildende bimolekulare Reaktion ist die direkte Reaktion von alkylierten Aromaten mit molekularem Sauerstoff unter Bildung von (substituierten) Benzyl- und Hydroperoxy-Radikalen, wie zum Beispiel im p-Xylol-System:



Da der unimolekulare Zerfall von 4-Methylbenzyl (R_{xp2}) eine sehr schnelle radikalbildende Reaktion ist, ist man auch an der konkurrierenden Reaktion von 4-Methylbenzyl mit Sauerstoff interessiert, weil davon die Anzahl der gebildeten Radikale abhängen kann:



Durch R_{xp2} gebildete H-Atome reagieren mit überschüssigem O₂ sehr schnell [94],



womit eine Kettenverzweigung erreicht wird.

Auf den beiden Oxidationsreaktionen R_{ox1} und R_{ox2} wird das Hauptaugenmerk dieses Kapitels liegen. In der Literatur findet man relativ wenig über Oxidationsreaktionen alkylierter Aromaten [25-29]. Untersuchungen von Brezinsky und Mitarbeitern [26-29] wurden in einem turbulenten adiabatischen Strömungsreaktor bei einer Reaktionszeit von einigen Millisekunden und bei Temperaturen von 1100 bis 1200 K durchgeführt, wobei stabile Endprodukte durch GC-MS-Analyse identifiziert wurden. Zur Interpretation wurde ein Reaktionsmodell entwickelt, das die

Bildung der detektierten Produkte erklärt. Es ist hierbei nur schwer möglich, Aussagen über die Geschwindigkeit einleitender Reaktionsschritte zu treffen, jedoch ist bekannt, dass bimolekulare Kanäle verantwortlich für die Bildung des 4-Methylbenzyl-Radikals sind, da der unimolekulare Zerfall von p-Xylol zu langsam ist. Solange noch keine kleinen Radikale vorhanden sind, kann dies nur die Reaktion von p-Xylol mit Sauerstoff (R_{ox1}) sein. Eine isolierte Betrachtung dieser Reaktion wäre ideal, jedoch sind H-ARAS-Experimente in diesem System leider nicht möglich, da bei der gewünschten Reaktion keine H-Atome entstehen. Deshalb müssen UV-Absorptionsexperimente durchgeführt werden, wobei ein großer Überschuss Sauerstoff bei gleichzeitig hoher p-Xylol-Konzentration eingesetzt werden muss. Somit ist mit vielen Folgereaktionen zu rechnen, was eine quantitative Auswertung sehr schwer macht. Eine Abschätzung der Geschwindigkeit dieser Reaktion ist trotzdem möglich und folgt im nächsten Kapitel.

Allerdings kann durch Beobachtung der H-Atom- und der O-Atom-Konzentration mit der ARAS-Methode der Einfluss der Oxidationsreaktion R_{ox2} untersucht werden. Dies soll in Kapitel 6.3 näher erläutert werden. Bei beiden Methoden soll wiederum versucht werden, ein einheitliches System zu finden, mit dem sich die experimentellen Ergebnisse zufriedenstellend simulieren lassen. Dies ist nicht so einfach möglich, da eine Vielzahl von bimolekularen Reaktionen wichtig werden, die alle abgeschätzt werden müssen. Es existieren für solche Systeme nur sehr wenige Datensätze, manche Geschwindigkeitskoeffizienten können durch Vergleich analoger Reaktionen im Toluol-System angegeben werden, doch sind auch dort nur wenige direkte experimentellen Daten vorhanden [25,95].

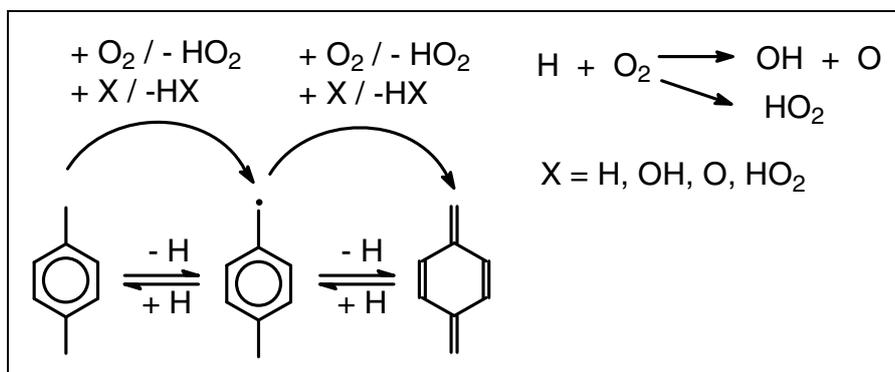


Abb.6.1: Vereinfachtes Reaktionsschema für das System p-Xylol + O₂. Reaktionen von p-Chinodimethan werden noch nicht berücksichtigt.

Abb.6.1 zeigt die wichtigsten Reaktionen in diesem System, wenn man nur Reaktionen von p-Xylol und 4-Methylbenzyl mit anderen Radikalen X (X = H, OH, HO₂, O) und Sauerstoff berücksichtigt. Später wird noch genauer darauf eingegangen, dass man die bimolekularen Reaktionen von p-Chinodimethan nicht ignorieren darf.

6.2 Die Reaktion p-Xylol + Sauerstoff

Zur Untersuchung dieser Reaktion werden UV-Absorptionsexperimente mit einem Überschuss an Sauerstoff durchgeführt, z.B.: 0,5 % p-Xylol + 10 % O₂ in einem Argon/Helium Gemisch. Den Grund für die Zugabe von Helium muss man etwas näher erläutern: Bei der Berechnung der Temperaturen hinter der Stoßwelle vernachlässigt man die Schwingungsrelaxation des Sauerstoffs. Diese hat zur Folge, dass die tatsächliche Temperatur in der reflektierten Stoßwelle zunächst um 50 bis 100 K höher ist als im thermischen Gleichgewicht. Die Anregung der Molekülschwingungen im Sauerstoff wird durch Stoßübertragung von Translationsenergie anderer Moleküle erreicht und erfordert eine gewisse Zeit. Für reinen Sauerstoff beträgt die Relaxationszeit etwa 50 µs bei Temperaturen zwischen 800 und 1400 K und Drücken von einem bar [96]. Die Relaxationszeit lässt sich verkürzen, indem man entweder größere Moleküle mit mehreren Freiheitsgraden zugibt oder indem man kleine Teilchen wie Helium zusetzt, weil die Translationsenergie kleiner Teilchen größer ist und damit die Stoßenergieübertragung schneller abläuft. Durch Zugabe von 10 % Helium in die Reaktionsmischung kann man den Effekt der Schwingungsrelaxation vernachlässigen.

Das ursprüngliche Ziel dieser Experimente war es, mit Hilfe der „Toluene Carrier“-Methode die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion R_{ox1} zu bestimmen. Diese Methode, die beim Zerfall und bei der Oxidation von Toluol erfolgreich angewendet wurde [16,25], beruht auf einem Abfangen aller reaktiven Radikale außer den Benzyl-Radikalen – wie z.B. CH₃, HO₂, OH – durch überschüssigen Aromaten. Man benötigt dazu einen geringen Gesamtumsatz der Reaktion, damit die Konzentration des Aromaten nahezu konstant bleibt. Diese Vereinfachungen sind im Xylol-System leider nicht möglich, weil die unimolekulare Reaktion von 4-Methylbenzyl zu p-Chinodimethan (R_{xp2}) ein H-Atom bildet, welches in einer schnellen Folgereaktion mit Sauerstoff zu OH- und O-Radikalen reagiert. Diese Kettenverzweigung ist verantwortlich für einen sehr schnellen Verbrauch an p-Xylol.

Dadurch ist die Bedingung geringen Umsatzes nicht mehr erfüllt, und auch die Voraussetzung des Abfangens aller Radikale gilt nicht mehr. Somit sind eine Vielzahl von Reaktionen notwendig, damit das System vollständig beschrieben werden kann, wobei nur wenige, aber unsichere Literaturdaten vorhanden sind. Deshalb wird hier nur versucht, den Beginn der Profile – d.h. bei geringem Umsatz – möglichst genau zu modellieren. Dazu wird die Reaktion von p-Xylol mit Sauerstoff (R_{ox1}) benötigt, wie in Abb.6.2 gut zu erkennen ist. Bei einer Temperatur von ungefähr 1200 K ist der unimolekulare Zerfall von p-Xylol (R_{xp1}) zu langsam, so dass die Kettenfortpflanzung durch die Reaktion von H mit O_2 (R_{o1}) noch nicht wichtig ist. Erst wenn der unimolekulare 4-Methylbenzyl-Zerfall an Bedeutung gewinnt, kommt es zu einer Beschleunigung der Reaktion. Dies ist dargestellt durch die gepunktete Linie, dort ist eine Simulation durchgeführt worden, ohne Reaktion R_{ox1} zu berücksichtigen.

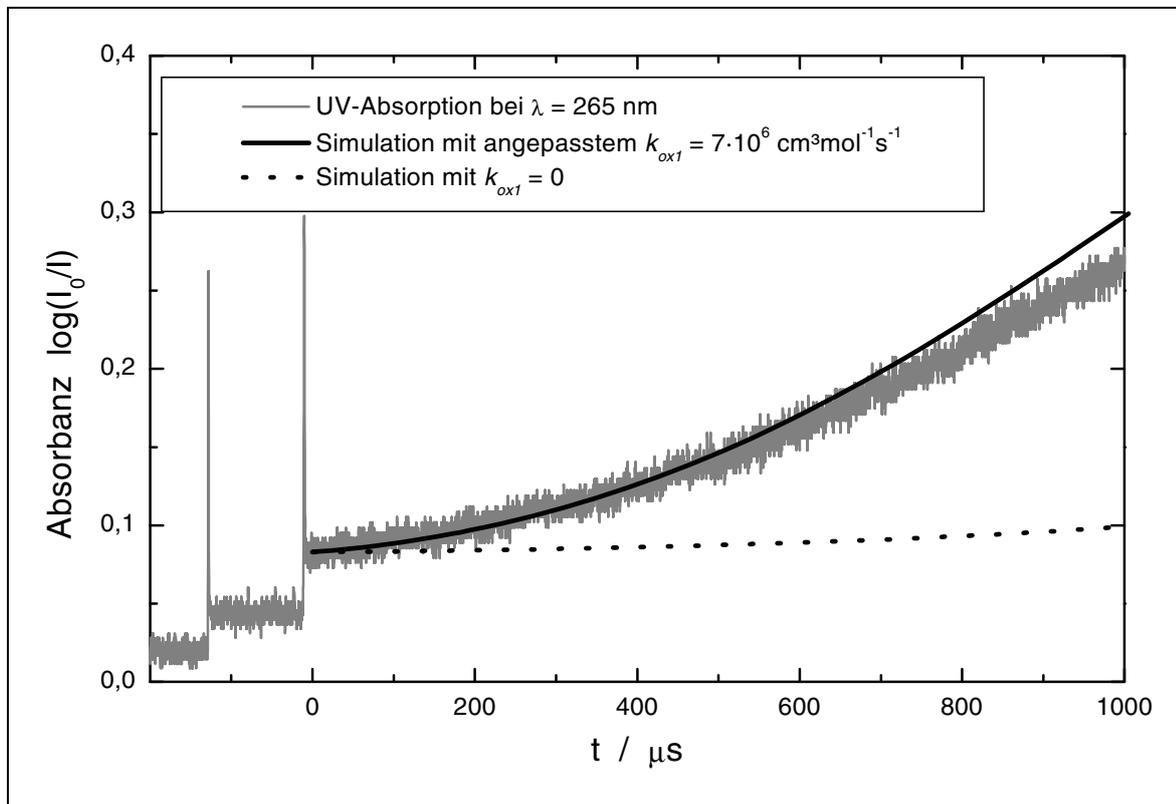


Abb.6.2: UV-Absorptionsexperiment im System p-Xylol/ O_2 .
 Bedingungen: $T = 1212$ K; $p = 1,8$ bar;
 Zusammensetzung: 0,25 % p-Xylol + 10 % O_2 + 10 % He in Ar.
 Simulation mit dem Mechanismus aus Tab.5.3 + 6.1 + 6.2 (bei gepunkteter Linie wird $k_{ox1} = 0$ gesetzt).

In der Modellierung kann deshalb der Reaktionsverlauf nur unter Berücksichtigung der Oxidation von p-Xylol (R_{ox1}) wiedergegeben werden (schwarze Linie). Eine Sensitivitätsanalyse belegt, dass R_{ox1} nahezu ausschließlich für die

Bildung von 4-Methylbenzyl verantwortlich ist und dass R_{ox2} in den ersten 500 μs bei großem Sauerstoff-Überschuss die Weiterreaktion zum p-Chinodimethan bestimmt. Mit Hilfe der Simulation konnte k_{ox1} abgeschätzt werden:

$$k_{ox1,exp} (T = 1212 \text{ K}) = 7 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \approx k_{to1} .$$

k_{to1} ist der Geschwindigkeitskoeffizient der entsprechenden Reaktion im Toluol-System, der von Emdee et al. vorgeschlagen wurde [29] und im wesentlichen von Eng et al. bestätigt wurde [25]. Beide geben einen präexponentiellen Faktor von $A = 3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ an mit kleinen Differenzen in der Aktivierungsenergie (173 kJ/mol bei Emdee et al., 180 kJ/mol bei Eng et al.). Für die Simulation der Experimente im p-Xylol/Sauerstoff-System wird die Aktivierungsenergie der Reaktion R_{ox1} noch ein wenig nach unten korrigiert, da die Reaktionsenthalpie dieser Reaktion mit $\Delta H_R^0 = 160 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ etwa $10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ niedriger abgeschätzt wird als bei der entsprechenden Reaktion im Toluol-System [97]:

$$k_{ox1} = 3 \cdot 10^{14} \cdot \exp \left\{ - 170 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / RT \right\} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} .$$

Dieser Wert ist bei 1212 K etwa doppelt so groß wie der experimentell bestimmte Koeffizient, jedoch ist die Genauigkeit dieses Geschwindigkeitskoeffizienten sehr gering, da eine kleine Menge an Radikalen genügt, um die Reaktion in Gang zu bringen. Diese müssen nicht notwendigerweise von der direkten Reaktion von p-Xylol mit Sauerstoff stammen, auch andere Radikalquellen sind denkbar: Verunreinigungen der Testgasmischungen mit leichter zerfallenden Kohlenwasserstoffen könnten ebenso Auslöser sein für eine Reaktion wie Verunreinigungen an der Stoßrohrwand. Das Problem dabei ist, dass alle kleinen Radikale dazu beitragen, p-Chinodimethan bzw. 4-Methylbenzyl zu bilden. Deshalb wird in diesem Kapitel darauf verzichtet, eine Arrhenius-Gleichung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion R_{ox1} experimentell zu ermitteln, da der Fehler jedes Einzelexperimentes zu groß ist und da auch bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Fehlerquellen auftreten können, die im wesentlichen auf Unsicherheiten im verwendeten Mechanismus zurückzuführen sind. Dies wird in der nächsten Abbildung deutlicher (*Abb.6.3*). Dort wird ein Experiment mit gleichen Ausgangskonzentrationen, aber mit höherer Temperatur ($T = 1289 \text{ K}$) als in *Abb.6.2* gezeigt. Auch hier wird wiederum nur versucht, das experimentelle Profil zu Beginn richtig anzupassen. Die gestrichelte Linie gibt eine Modellierung wieder, welche die

Reaktionen von p-Chinodimethan mit O, OH und HO₂ nicht mit einbezieht. Der angepasste Wert $k_{ox1,exp}$ für R_{ox1} ist hier um einen Faktor zwei größer als die in Tab.6.2 zur Modellierung angegebene Geschwindigkeitskonstante. Würde man jedoch eine Arrhenius-Gerade durch alle Messwerte legen, dann würde man eine viel zu hohe Aktivierungsenergie von 300 kJ/mol und ebenso einen nicht akzeptablen Vorfaktor von $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erhalten. Deshalb ist eine sinnvolle Auswertung der experimentell erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten in diesem System nicht möglich.

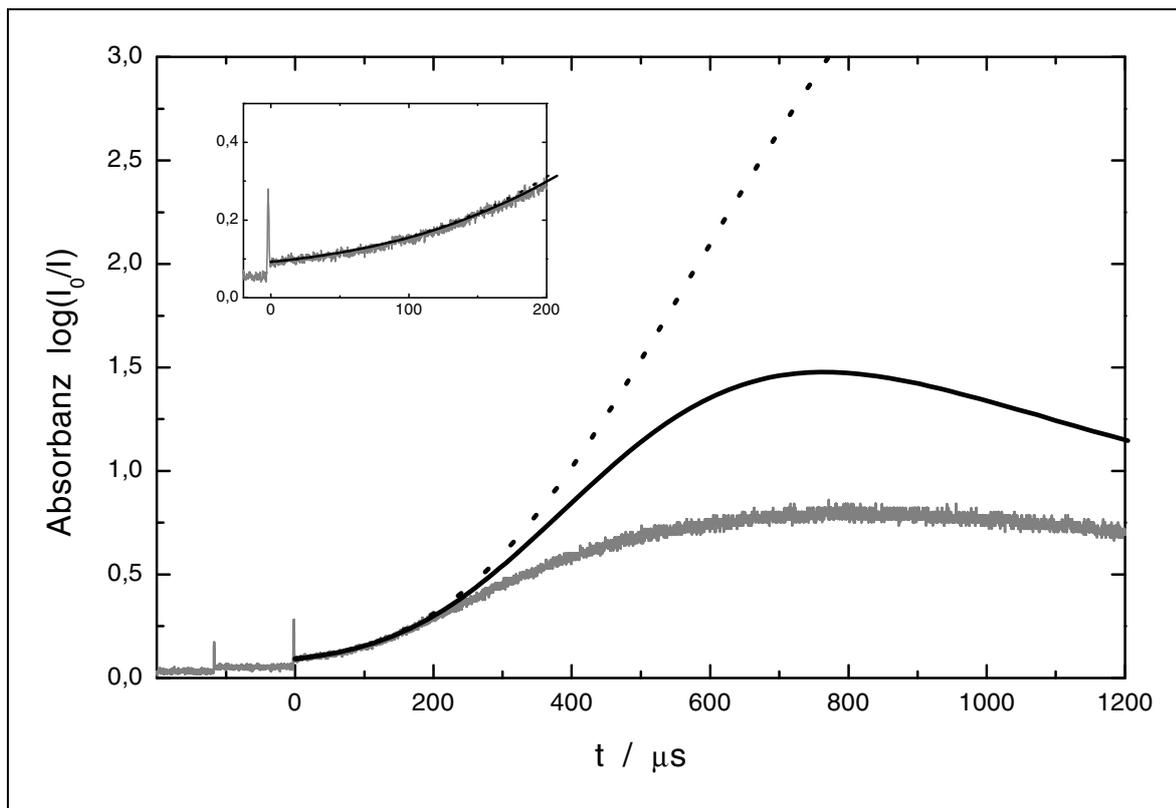


Abb.6.3: UV-Absorptionsexperiment im System p-Xylol/O₂.
 Bedingungen: $T = 1289 \text{ K}$; $p = 1,8 \text{ bar}$;
 Zusammensetzung: 0,25 % p-Xylol + 10 % O₂ + 10 % He in Ar.
 Schwarze Linie: Simulation mit Mechanismus aus Tab.5.3 + 6.1 + 6.2.
 Gestrichelte Linie: Reaktionen $R_{ox6} - R_{ox10}$ vernachlässigt.

Auch der weitere Verlauf der Absorbanz-Zeit-Profile bei höheren Temperaturen wird nicht quantitativ verstanden. Bei der Simulation mit dem kompletten Modellsystem (schwarze Linie; Tab.5.3 + 6.1 + 6.2) wird zumindest die zeitliche Lage des Maximums richtig wiedergegeben, jedoch kann keine Angabe gemacht werden über die Güte der verwendeten Geschwindigkeitskoeffizienten. Außerdem beträgt die maximale p-Chinodimethan-Konzentration nur ein Bruchteil der p-Xylol-

Ausgangskonzentration, was auf einen schnellen Verbrauch von p-Chinodimethan schließen lässt. Das soll in *Abb.6.4* verdeutlicht werden. Dort sind die Molenbrüche einiger interessanter Spezies aufgetragen, berechnet mit dem gleichen Modellsystem wie die schwarze durchgezogene Linie in *Abb.6.3*.

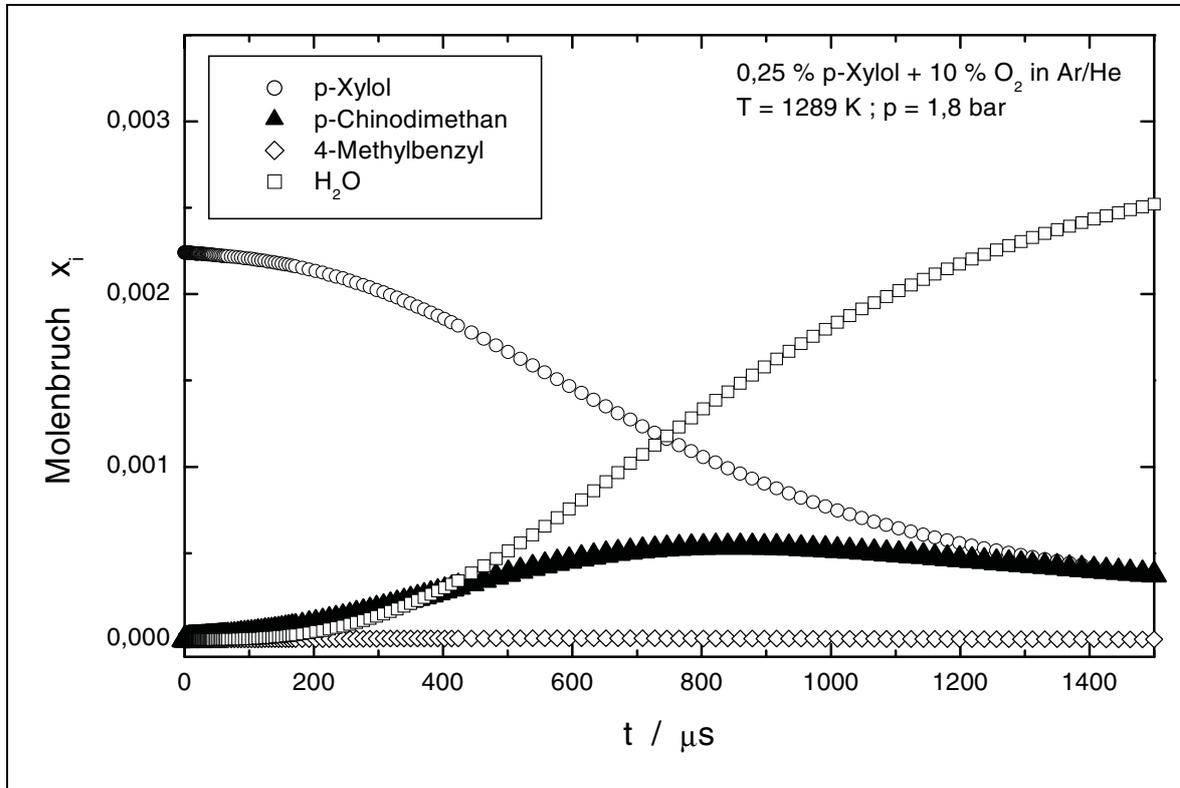


Abb.6.4: Simulation des Experimentes aus *Abb.6.3*. Neben p-Chinodimethan ist auch der Molenbruch von p-Xylol, 4-Methylbenzyl und Wasser aufgetragen.

Man erkennt deutlich, dass bei solchen relativ tiefen Temperaturen das p-Xylol schon nach etwa einer Millisekunde weitestgehend verbraucht ist. Deshalb erreicht die Konzentration von p-Chinodimethan im gleichen Zeitfenster ein Maximum, da nach einer gewissen Zeit der p-Chinodimethan-Abbau schneller ist als die Produktion. Das macht das ganze System so kompliziert, so dass eine adäquate Auswertung nur schwer möglich ist. Eine Abschätzung der benötigten Koeffizienten ($R_{ox6} - R_{ox10}$) beruht einzig und allein auf einem Vergleich von Reaktionen gleicher Radikale (O , OH , HO_2 , O_2) mit anderen Kohlenwasserstoffen. Der benutzte Mechanismus hat keinen Anspruch auf Vollständigkeit, es können auch wichtige Reaktionen vergessen worden sein oder andere unwichtige Reaktionen können als zu schnell abgeschätzt worden sein. Dieser Mechanismus lässt sich somit nicht ohne weiteres auf andere Systeme übertragen. Einige der verwendeten Geschwindigkeits-

koeffizienten werden allerdings bei ARAS-Experimenten beim System 4-Methylbenzyl + Sauerstoff benötigt und können dort valuiert werden, so zum Beispiel die Bildung eines Aldehyds aus p-Chinodimethan.

Nr.	Edukte		Produkte	n	log(A)	E _a / kJ/mol	Lit.
R ₀₁	O ₂ + H	⇒	OH + O	0,55	11,8	50	[94]
R ₀₂	O ₂ + H + M*	⇒	HO ₂ + M*	-0,8	17,8	-	[98]
R ₀₃	HO ₂ + M*	⇒	H + O ₂ + M*	-1,18	19,1	203	[99]
R ₀₄	HO ₂ + HO ₂	⇒	H ₂ O ₂ + O ₂		14,6	50	[65]
R ₀₅	HO ₂ + OH	⇒	H ₂ O + O ₂		13,3	-	[100]
R ₀₆	H ₂ O ₂ + M*	⇒	2 OH + M*		16,3	180	[61]
R ₀₇	HO ₂ + O	⇒	OH + O ₂		13,5	-	[61]

Tab.6.1: Zur Simulation der Profile im System p-Xylol/O₂ benötigte Reaktionen aus dem Knallgas-System.
A in (cm³mol⁻¹)ⁱ⁻¹s⁻¹ für eine Reaktion i-ter Ordnung.

Nr.	Edukte		Produkte	n	log(A)	E _a / kJ/mol	Lit.
R _{ox1}	p-Xylol + O ₂	⇒	4-Methylbenzyl + HO ₂		14,5	170	[29]
R _{ox2}	4-Methylbenzyl + O ₂	⇒	p-Chinodimethan + HO ₂		13,5	57	[28]
R _{ox3}	p-Xylol + HO ₂	⇒	4-Methylbenzyl + H ₂ O ₂		14	92	(1)
R _{ox4}	p-Xylol + OH	⇒	4-Methylbenzyl + H ₂ O	-2	6,9	3,6	(1)
R _{ox5}	p-Xylol + O	⇒	4-Methylbenzyl + OH		15,4	58	(1)
R _{ox6}	p-Chinodimethan + O ₂	⇒	Produkte + HO ₂		14,9	170	(1)
R _{ox7}	p-Chinodimethan + HO ₂	⇒	Produkte + H ₂ O ₂		12	-	(1)
R _{ox8}	p-Chinodimethan + OH	⇒	Produkte + H ₂ O	-2	6,9	3,6	(1)
R _{ox9}	p-Chinodimethan + O	⇒	4-Methylenbenzaldehyd + H		14	-	(1)
R _{ox10}	Methylenbenzaldehyd + O	⇒	Terephtalaldehyd + H		14	-	(1)

Tab.6.2: Zur Simulation der Profile im System p-Xylol/O₂ benötigte Reaktionen von p-Xylol, 4-Methylbenzyl und p-Chinodimethan mit O, OH, HO₂.
(1): Reaktionen abgeschätzt oder verglichen mit ähnlichen Reaktionen.
A in (cm³mol⁻¹)ⁱ⁻¹s⁻¹ für eine Reaktion i-ter Ordnung.

6.3 Die Reaktion 4-Methylbenzyl + Sauerstoff

Grundsätzlich ist es schwierig, diese Reaktion isoliert zu betrachten. UV-Absorptionsexperimente sind nicht sehr sinnvoll, da sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Produkte bei einer Wellenlänge von 265 nm stark absorbieren. ARAS-Experimente haben den Nachteil, dass ein zu großer Überschuss an Sauerstoff die gebildeten H-Atome schnell abfängt. Die Konzentration an Sauerstoff muss aber groß genug sein, damit die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



in die gleiche Größenordnung kommt wie der unimolekulare Zerfall R_{xp2} . Es sollte die folgende Beziehung gelten:

$$k_{\text{ox2}} \cdot [\text{O}_2] \geq k_{\text{xp2}} \quad (6.1)$$

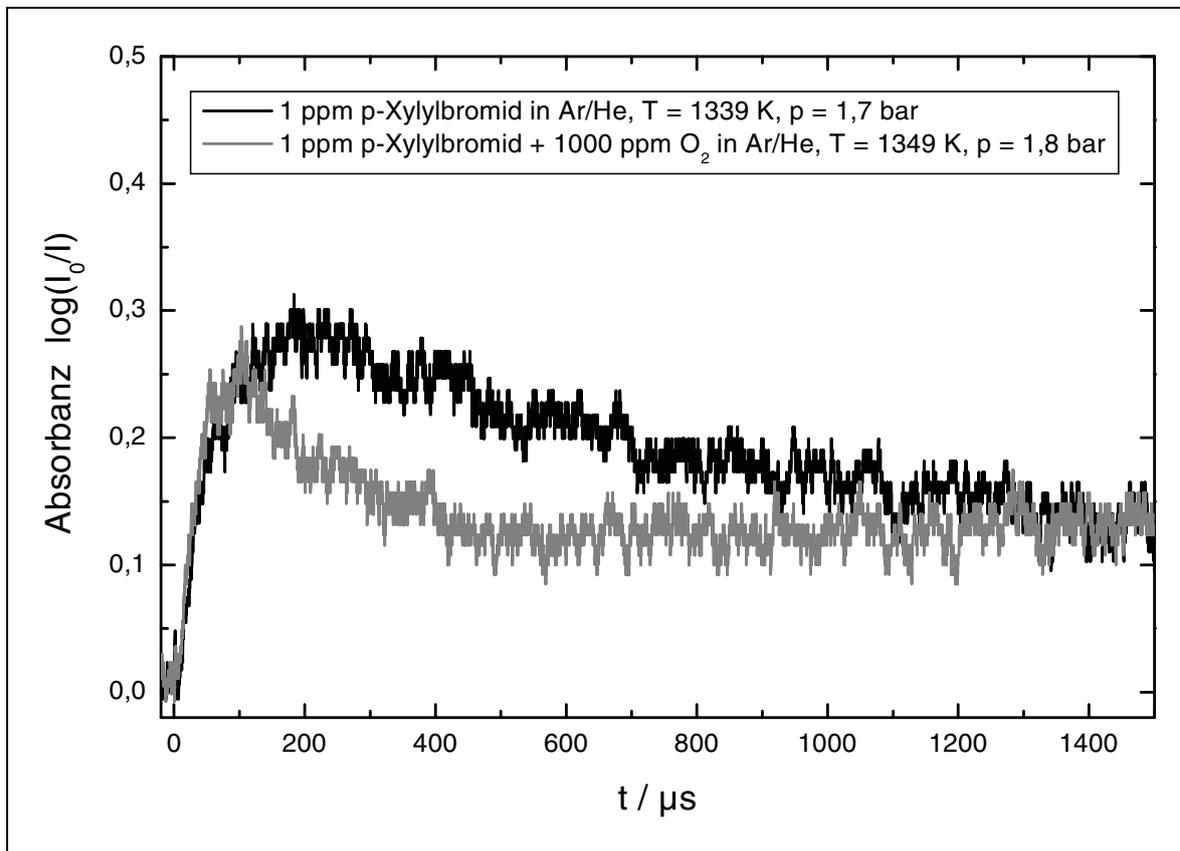


Abb.6.5: Vergleich von Pyrolyseexperiment (schwarz) und Oxidationsexperiment (grau) mit p-Xylylbromid als Vorläufersubstanz.

Wenn dies nicht der Fall ist, lässt sich die Geschwindigkeitskonstante k_{ox2} nicht abschätzen, man kann höchstens eine obere Grenze für diesen Wert angeben. Andererseits darf auch die Reaktion



die für eine Kettenverzweigung und einen Verbrauch an H-Atomen verantwortlich ist, nicht zu schnell sein, weil sonst zu wenige H-Atome zu beobachten wären:

$$k_{o1} \cdot [O_2] < k_{xp2}. \quad (6.2)$$

Als Kompromiss werden folgende Bedingungen gewählt: 1 – 5 ppm p-Xylylbromid + 1000 ppm O₂ in Argon. Zur Kalibrierung werden in diesem Fall Experimente mit der gleichen Menge p-Xylylbromid bei ähnlichen Bedingungen durchgeführt, allerdings wird kein Sauerstoff zugegeben. Ein Vergleich von zwei Experimenten mit und ohne Sauerstoff ist in Abb.6.5 dargestellt. Die beiden Profile bedürfen einer näheren Betrachtung:

- Beide Systeme verhalten sich zu Beginn ähnlich, die Anfangssteigung ist vergleichbar.
- Die maximale H-Atom-Konzentration wird beim Experiment mit Sauerstoff früher erreicht.
- Der darauf folgende Rückgang der H-Atom-Konzentration ist ebenfalls beim Oxidationssystem stärker ausgeprägt.
- Am Ende der Messzeit stellt sich eine nahezu konstante H-Atom-Konzentration ein, die bei beiden Experimenten etwa gleich groß und deutlich größer als Null ist.

Da beide Experimente keine Unterschiede in der Anfangssteigung aufweisen, kann man davon ausgehen, dass die Reaktion von 4-Methylbenzyl mit O₂ (R_{ox2}) unter den gegebenen Bedingungen langsamer ist als die entsprechende Zerfallsreaktion R_{xp2} , sonst würde das H-ARAS-Profil schon viel früher abflachen. Damit lässt sich eine Obergrenze angeben für den Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion R_{ox2} :

$$k_{ox2} \cdot [O_2]_0 \leq k_{xp2}.$$

Mit $k_{xp2}(T = 1350K) = 19000 \text{ s}^{-1}$ und $[O_2]_0 = 1,5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$ folgt:

$$k_{ox2} \leq 1,3 \cdot 10^{12} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad \text{bei } T = 1350K.$$

Ein Vergleich ist nun möglich mit in der Literatur vorgeschlagenen Werten. Emdee et al. [28] geben für diese Reaktion folgende Geschwindigkeitskonstante an:

$$k_{ox2} = 3,6 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left\{-\frac{57 \text{ kJ}}{\text{mol}} / RT\right\} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} = 2,2 \cdot 10^{11} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad \text{bei } T = 1350K.$$

Wenn also der von Emdee et al. ermittelte Wert in der richtigen Größenordnung liegt, kann man davon ausgehen, dass diese Reaktion bei den vorliegenden ARAS-Experimenten keine wichtige Rolle spielt im Gegensatz zu den UV-Absorptionsexperimenten, bei denen viel höhere O₂-Konzentrationen verwendet werden.

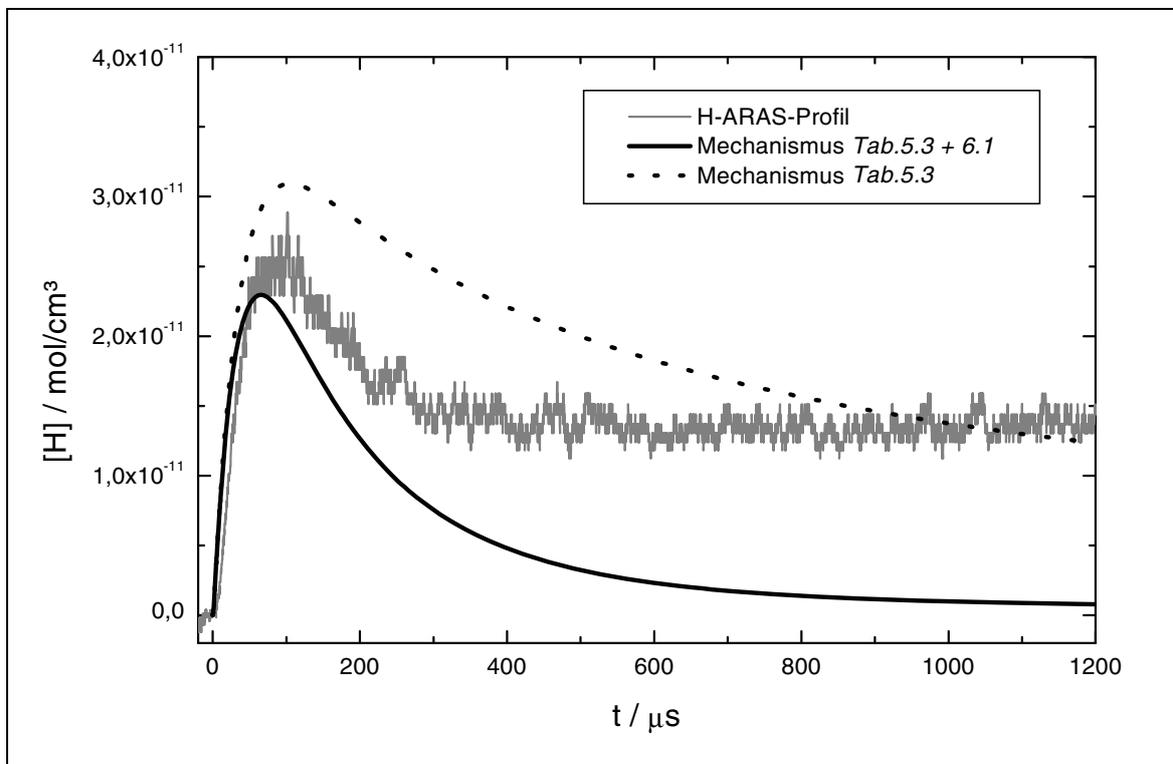


Abb.6.6: H-ARAS-Profil bei der Oxidation von 4-Methylbenzyl.
Bedingungen: 3,5 ppm *p*-Xylylbromid + 1000 ppm O₂ in Ar;
T = 1358 K; p = 1,6 bar. Durchgezogene und gepunktete schwarze Linie: siehe Text.

Welche Reaktionen sorgen aber dann dafür, dass das Maximum in der H-Atom-Konzentration in Abb.6.5 früher erreicht wird und dass die H-Atom-Konzentration danach stärker abnimmt als ohne Sauerstoff? Dazu betrachte man sich die Modellierungen in Abb.6.6. Die gestrichelte Linie gibt eine Simulation wieder, die nur die Zerfallsprozesse des Xylol-Systems berücksichtigt (Tab.5.3). Die schwarze durchgezogene Linie zeigt eine Modellierung, bei der Reaktionen des Knallgas-Systems miteinbezogen sind (Tab.6.1). Es ist deutlich zu sehen, dass man das experimentelle Profil in den ersten 200 μs gut nachvollziehen kann, auch wenn die zeitliche Lage und die Höhe des Maximums nicht genau übereinstimmen. Also kann man die Abnahme der H-Atom-Konzentration im wesentlichen auf die Reaktion



zurückführen. Dies macht das System aber kompliziert, weil durch die Kettenverzweigung weitere Reaktionen von O und OH mit vorhandenen Kohlenwasserstoff-Radikalen entscheidend werden. Dies erkennt man an dem weiteren Verlauf der H-Atom-Konzentration in dem Experiment. Es stellt sich eine nahezu konstante H-Atom-Konzentration ein.

Um die relativ hohe H-Atom-Ausbeute zu erklären, muss man nach weiteren H-Atom-bildenden Reaktionen suchen. Die meisten Reaktionen sauerstoffhaltiger Radikale mit aromatischen Molekülen oder Radikalen führen bei hohen Temperaturen zu einer H-Abstraktion, z.B. die Reaktionen R_{ox2} bis R_{ox8} (siehe Tab.6.2). Dabei werden keine weiteren H-Atome gebildet. Eine mögliche H-Atom-Quelle ist in Abb.6.7 dargestellt.

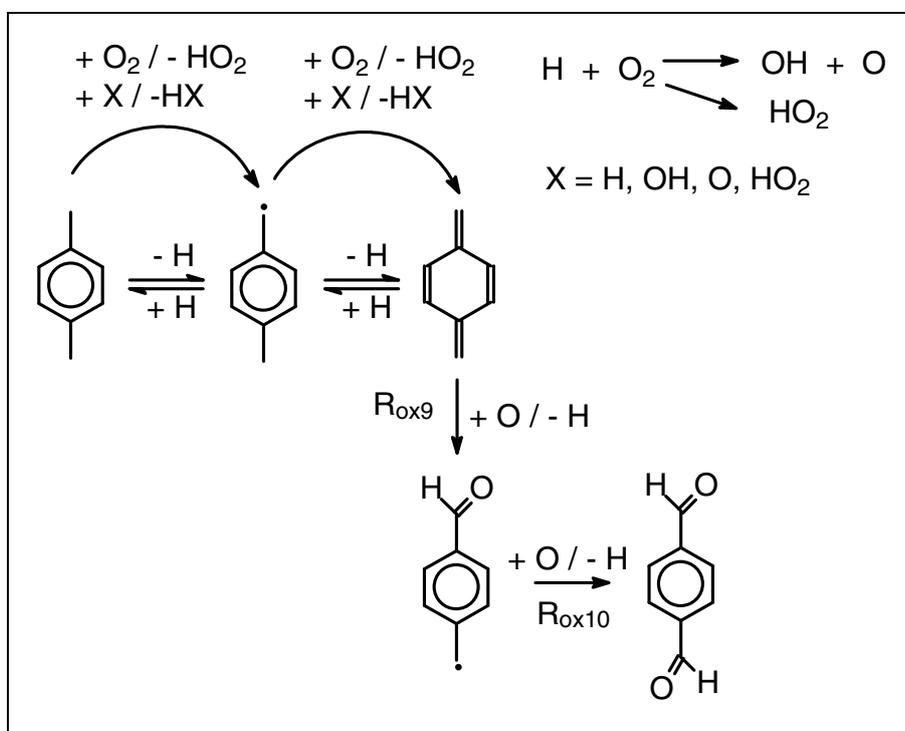


Abb.6.7: Schema zur Oxidation von *p*-Xylol unter Berücksichtigung der Reaktion p -Chinodimethan + O \rightarrow 4-Methylenbenzaldehyd + H (R_{ox9}) bzw. 4-Methylenbenzaldehyd + O \rightarrow Terephthalaldehyd + H (R_{ox10}).

Diese Reaktionen (R_{ox9} und R_{ox10}) unter Bildung eines Aldehyds wurden in verschiedenen Systemen beobachtet, z.B. bei der entsprechenden Reaktion von Benzyl mit O-Radikalen [29] oder bei der Reaktion von Ethyl-Radikalen mit O-Atomen [99,101]. Brezinsky et al. [29] detektierten bei der Oxidation von Toluol bei Temperaturen von 1000 bis 1100 K eine außergewöhnlich hohe Ausbeute an Benzaldehyd-Molekülen in Versuchen im Strömungsreaktor mit anschließender

GC-MS-Analyse der Produkte. Sie führten dies im wesentlichen auf zwei Reaktionen zurück:



Die erste Reaktion ist bei den vorliegenden ARAS-Experimenten viel bedeutender, da die HO_2 -Konzentration deutlich geringer ist als die O-Atom-Konzentration und außerdem der Geschwindigkeitskoeffizient dieser Reaktion R_{to9} als schneller angenommen wird als der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion mit dem Hydroperoxy-Radikal (R_{to11}). Es werden folgende Geschwindigkeitskoeffizienten vorgeschlagen:

$$k_{to9} = 1,6 \cdot 10^{13} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad [29]$$

$$k_{to11} = 3,2 \cdot 10^{12} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad [29] \text{ bzw. } k_{to11} = 5 \cdot 10^{12} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad [102],$$

wobei Hippler et al. [102] keine Angaben machen, welche Produkte entstehen.

Aus diesen Gründen wird in diesem Modellsystem auf eine Berücksichtigung einer zu R_{to11} analogen Reaktion im Xylol-System verzichtet. Allein mit den Reaktionen R_{ox9} und R_{ox10} kann die H-Atom-Konzentration im weiteren Verlauf der H-Atom-Konzentrations-Zeit-Profilen korrekt wiedergegeben werden.

Da bei den Reaktionen R_{ox9} und R_{ox10} O-Atome verbraucht werden, ist eine Beobachtung der O-Atom-Konzentration in diesem System als Ergänzung sehr sinnvoll. Dies ist ebenfalls mit der ARAS-Methode möglich, man muss lediglich eine andere Lampengasmischung benutzen (1 % O_2 in Helium) und die Beobachtungswellenlänge ändern ($\lambda = 130,5 \text{ nm}$). Abb.6.8 zeigt ein O-ARAS-Profil bei einem Experiment mit ähnlichen Bedingungen wie in Abb.6.6. Sehr schön zu erkennen ist ein Plateau im O-ARAS-Profil im Bereich von 200 bis 700 μs . Danach steigt die O-Atom-Konzentration wieder leicht an. Die gepunktete Linie in Abb.6.8 gibt eine Modellierung der O-Atom-Konzentration unter Berücksichtigung der Knallgas-Reaktionen (Tab.6.1) und der Reaktionen des p-Xylol-Systems (Tab.5.3) wieder. Die durchgezogene schwarze Linie stellt eine Modellierung mit dem gesamten System dar (Tab.5.3, 6.1 und 6.2). Der Verbrauch an O-Atomen resultiert im wesentlichen aus den Reaktionen R_{ox9} und R_{ox10} , da p-Chinodimethan in diesem Zeitfenster in hoher Konzentration vorhanden ist. Nach etwa 700 μs ist auch die Konzentration von p-Chinodimethan soweit zurückgegangen, dass die O-Atom-

Konzentration wieder ansteigt. Man beachte das gekoppelte Gleichgewicht zwischen O-Atomen und H-Atomen, da aus O-Atomen durch R_{ox9} und R_{ox10} wieder H-Atome entstehen, andererseits die H-Atome auch wieder verantwortlich sind für die Bildung von O-Atomen (R_{o1}). Dies ist der Grund, dass sich eine stationäre H-Atom-Konzentration einstellt, obwohl diese durch Reaktion R_{o1} sehr schnell verbraucht werden.

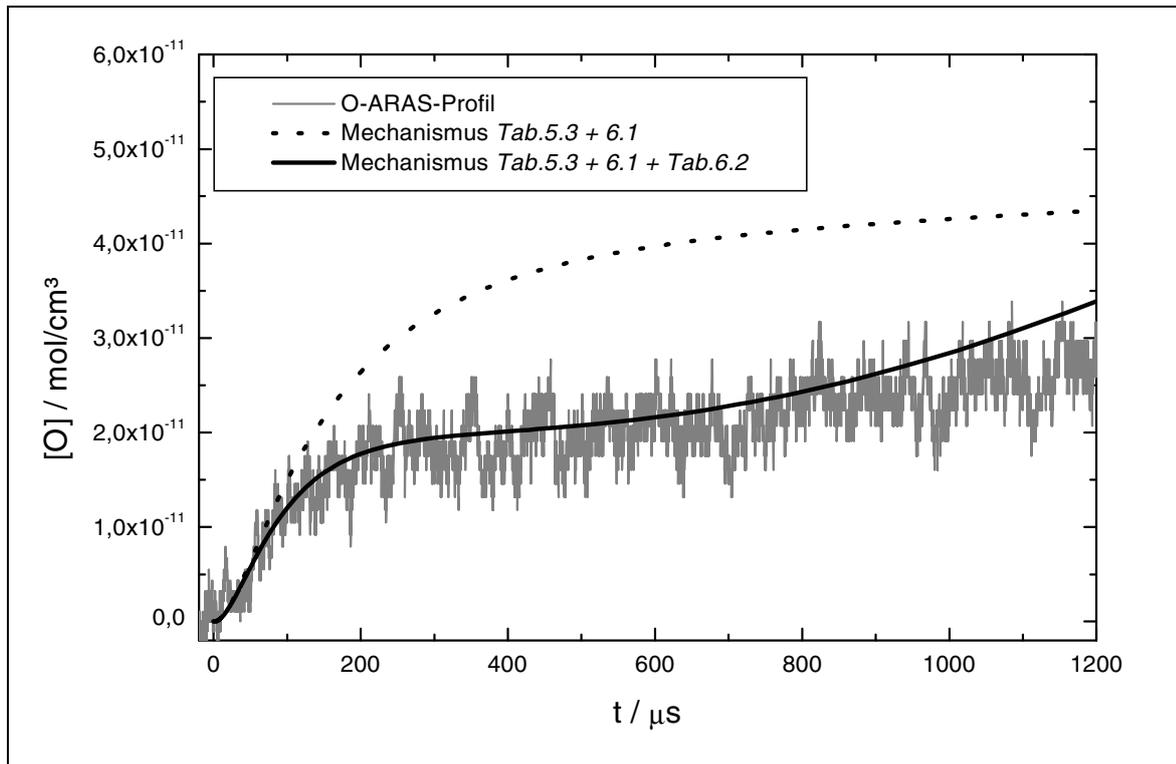


Abb.6.8: O-ARAS-Profil bei der Oxidation von 4-Methylbenzyl.
Bedingungen: 3,5 ppm *p*-Xylylbromid + 1000 ppm O_2 in Ar;
 $T = 1373$ K; $p = 1,7$ bar.
Durchgezogene und gepunktete schwarze Linie: siehe Text.

Eine gleichzeitige Darstellung von H-Atom- und O-Atom-Profilen im System 4-Methylbenzyl/Sauerstoff mit einer angepassten Modellierung ist in Abb.6.9 zu sehen. Dabei werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen R_{ox9} und R_{ox10} an diese Profile angepasst. Man erhält die beste Übereinstimmung mit beiden Profilen bei folgenden Werten:

$$k_{ox9} = k_{ox10} = (1 \pm 0,5) \cdot 10^{14} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} .$$

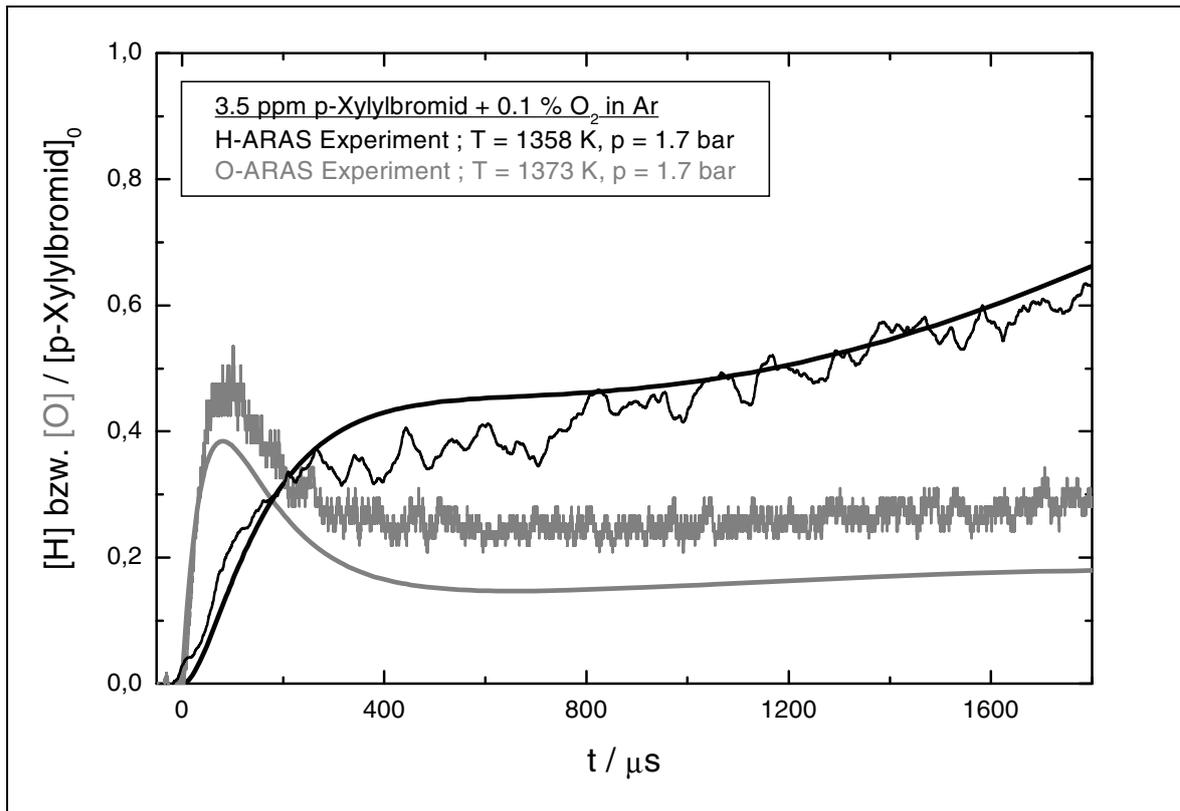


Abb.6.9: Vergleich der O-Atom- und H-Atom-Profile im System 4-Methylbenzyl/-Sauerstoff. Modellierung mit den Reaktionen aus Tab.5.3 + 6.1 + 6.2.

Eine Temperaturabhängigkeit kann in dem engen Temperaturbereich, in dem diese Messungen durchgeführt werden ($T = 1200 - 1400 \text{ K}$), nicht festgestellt werden. Will man diese Werte auf andere Systeme zu übertragen, muss man vorsichtig sein, weil hier lediglich Anpassungen einzelner Koeffizienten in einem komplexen Mechanismus vorgenommen worden sind. Die Genauigkeit solcher Anpassungen ist relativ gering, da davon auszugehen ist, dass auch andere in diesem Mechanismus nicht berücksichtigte Reaktionen einen Einfluss auf die H- und O-Atom-Profile haben.

7 Ausblick

Obwohl in dieser Arbeit ein umfassendes Bild entwickelt wurde für die Pyrolyse alkylierter Aromaten, bleiben noch einige ungeklärte Fragen. Das Schicksal des p-Chinodimethans und der anderen Isomere bei Temperaturen größer 1500 K ist immer noch weitgehend ungeklärt. Durch Kombination der Stoßwellenmethode mit der zeitaufgelösten Flugzeitmassenspektroskopie wäre es möglich, Fragmente der Chinodimethan-Zerfälle zu identifizieren und somit den Pyrolyse-Mechanismus bei hohen Temperaturen zu vervollständigen. Allerdings benötigt man für die flugzeitmassenspektroskopischen Untersuchungen höhere Ausgangskonzentrationen, wodurch wiederum die Reaktionssysteme durch bimolekulare Reaktionen kontrolliert werden.

Die selbe Methode könnte zur Untersuchung der Oxidation der alkylierten Benzole eingesetzt werden. Hier wäre es noch wichtiger, die sauerstoffhaltigen Produkte zu kennen, um den Einfluss einzelner Reaktionen besser einzuschätzen, da man leider noch weit davon entfernt ist, diese Verbrennungsprozesse von Aromaten gut zu verstehen. Eine andere Möglichkeit bietet die Frequenzmodulationsspektroskopie, wobei OH-Radikale zeitaufgelöst detektiert werden können. Die Empfindlichkeit dieser Methode liegt in der Größenordnung der H-ARAS-Technik, so dass eine simultane Anwendung bei Stoßwellenexperimenten möglich ist.

Andererseits sollten die gefundenen Geschwindigkeitskoeffizienten in anderen Experimenten validiert werden, z.B. bei experimentellen Untersuchungen an Flammen.

Weiterhin sollte man sich der Untersuchung von Reaktionen größerer Aromaten wie z.B. Naphthalin zuwenden. Diese treten bei Rußbildungsprozessen als kleinste polyaromatische Verbindungen auf. Das heizbare Stoßrohr macht es möglich, auch größere Moleküle in akzeptablen Konzentrationen zu untersuchen.

8 Anhang

8.1 Zusammenstellung der experimentellen Daten

x(p-XylBr) / ppm	T ₅ / K	p ₅ / mbar	[Ar] / 10 ⁻⁵ mol/cm ³	[p-XylBr] / 10 ⁻¹¹ mol/cm ³	k _{exp} / s ⁻¹
1,2	1313	1827	1,67	2,01	9200
1,2	1472	1835	1,50	1,80	113000
1,2	1362	1827	1,61	1,94	16300
1,2	1278	1854	1,74	2,09	4300
1,2	1198	1825	1,83	2,2	1100
1,2	1396	1808	1,57	1,87	30000
1,2	1344	1730	1,55	1,86	11000
1,2	1436	1778	1,49	1,79	31000
3,4	1431	1757	1,48	5,02	61000
3,4	1304	1789	1,65	5,61	8200
3,4	1158	1678	1,74	5,93	380
3,4	1245	1751	1,69	5,75	2100
3,4	1347	1871	1,67	5,68	10500
3,4	1344	1712	1,53	5,21	14700
3,4	1295	1701	1,58	5,37	5700
3,4	1431	1804	1,52	5,16	41500
3,4	1425	1758	1,48	5,04	38000
3,4	1477	1785	1,45	4,94	51000
3,4	1396	1796	1,55	5,26	24500
3,4	1272	1791	1,69	5,76	4300
3,4	1268	1845	1,75	5,95	3600
3,4	1236	1831	1,78	6,06	1700
3,4	1342	1758	1,58	5,36	10000
3,4	1347	4067	3,63	12,3	13000
3,4	1264	4192	3,99	13,6	3250
3,4	1281	4042	3,80	12,9	4650

Tab.8.1: Zusammenfassung der Experimente zum 4-Methylbenzyl-Zerfall mit p-Xylylbromid als Vorläufer.

x(ET) / ppm	T ₅ / K	p ₅ / mbar	[Ar] / 10 ⁻⁵ mol/cm ³	[ET] / 10 ⁻¹¹ mol/cm ³
7	1375	1744	1,53	10,71
7	1315	1762	1,61	11,27
7	1307	1847	1,70	11,90
7	1248	1798	1,73	12,11
7	1419	1720	1,46	10,22
7	1329	1729	1,57	10,99
7	1356	1738	1,54	10,78
7	1281	1839	1,73	12,11
7	1375	4252	3,72	26,04
1,5	1419	1709	1,45	2,18
1,5	1389	1773	1,53	2,30
1,5	1370	1859	1,63	2,45
1,5	1307	1807	1,66	2,49
0,7	1352	1704	1,52	1,06
0,7	1481	1830	1,49	1,04
0,7	1298	1724	1,60	1,12

Tab.8.2: Zusammenfassung der Experimente zum 4-Methylbenzyl-Zerfall mit 4-Ethyltoluol als Vorläufer.

x(p-Xylol) / ppm	T ₅ / K	p ₅ / mbar	[Ar] / 10 ⁻⁵ mol/cm ³	[p-Xylol] / 10 ⁻¹¹ mol/cm ³	k _{exp} / s ⁻¹
10	1515	1729	1,37	13,7	800
10	1396	1711	1,47	14,7	58
10	1488	1766	1,43	14,3	442
10	1584	1686	1,28	12,8	2370
10	1411	4010	3,42	34,2	110
10	1335	3829	3,45	34,5	28
10	1386	3975	3,45	34,5	70
10	1483	2450	1,99	19,9	400
10	1467	2507	2,06	20,6	380
1	1446	1673	1,39	1,39	236
1	1627	1753	1,30	1,30	4500
1	1493	1651	1,33	1,33	534
1	1633	1616	1,19	1,19	7000
1	1420	1671	1,41	1,41	85
1	1463	1646	1,36	1,36	215
1	1538	1666	1,30	1,30	1127
1	1646	1751	1,28	1,28	8000
1	1441	1503	1,26	1,26	184
1	1596	1570	1,18	1,18	4000
1	1691	1649	1,17	1,17	14000

Tab.8.3: Zusammenfassung der H-ARAS-Experimente zum p-Xylol-Zerfall.

x(o-XylBr) / ppm	T ₅ / K	p ₅ / mbar	[Ar] / 10 ⁻⁵ mol/cm ³	[o-XylBr] / 10 ⁻¹¹ mol/cm ³	k _{exp} / s ⁻¹
1,1	1356	1743	1,55	1,70	3387
1,1	1320	1853	1,69	1,86	1075
1,1	1439	1734	1,45	1,59	11534
1,1	1486	1679	1,36	1,50	19720
1,1	1252	1823	1,75	1,93	394
1,1	1240	1739	1,69	1,86	466
1,1	1294	1708	1,59	1,75	1153
1,1	1302	4115	3,80	4,18	1366
1,1	1248	4058	3,91	4,30	433
1,1	1208	4011	3,99	4,39	123
1,1	1342	4090	3,66	4,03	3325
1,1	1361	3925	3,47	3,82	6100
1,1	1449	4069	3,38	3,71	16577
1,1	1356	3789	3,36	3,70	5086
1,1	1384	4246	3,69	4,06	8230
5,5	1342	1695	1,52	8,35	3230
5,5	1244	1719	1,66	9,14	256
5,5	1220	1725	1,70	9,35	166
5,5	1315	3962	3,62	19,9	1924
5,5	1361	4055	3,58	19,7	3581
5,5	1256	3879	3,72	20,4	645
5,5	1268	4124	3,91	21,5	706
5,5	1236	4080	3,97	21,8	358
5,5	1189	3974	4,02	22,1	141
5,5	1182	4055	4,13	22,7	100
5,5	1256	3944	3,78	20,8	668
5,5	1285	3880	3,63	20,0	1485

Tab.8.4: Zusammenfassung der H-ARAS-Experimente zum 2-Methylbenzyl-Zerfall.

x(o-Xylol) / ppm	T ₅ / K	p ₅ / mbar	[Ar] / 10 ⁻⁵ mol/cm ³	[o-Xylol] / 10 ⁻¹¹ mol/cm ³	k _{exp} / s ⁻¹
1	1615	1642	1,22	1,22	7400
1	1584	1674	1,27	1,27	4800
1	1532	1686	1,32	1,32	1800
1	1521	1744	1,38	1,38	1200
1	1446	1668	1,39	1,39	225
1	1451	1656	1,37	1,37	390
1	1396	3889	3,35	3,35	210
1	1420	3865	3,27	3,27	300
1	1353	3828	3,40	3,40	66
1	1420	1699	1,44	1,44	190
1	1515	1717	1,36	1,36	1000
1	1549	1475	1,15	1,15	1400
1	1659	1634	1,19	1,19	12000
1	1510	1745	1,39	1,39	950
0,5	1685	1572	1,12	0,56	13000
0,5	1705	1563	1,1	0,55	14000
0,5	1781	1635	1,1	0,55	27000
0,5	1739	1624	1,1	0,56	21000
0,5	1627	1654	1,2	0,61	6400
0,5	1572	1628	1,3	0,62	4200

Tab.8.5: Zusammenstellung der H-ARAS-Experimente zum o-Xylol-Zerfall.

x(m-XylBr) / ppm	T ₅ / K	p ₅ / mbar	[Ar] / 10 ⁻⁵ mol/cm ³	[m-XylBr] / 10 ⁻¹¹ mol/cm ³	k _{exp} / s ⁻¹
1,1	1465	1700	1,40	1,54	3247
1,1	1607	1787	1,34	1,47	23000
1,1	1434	1746	1,46	1,61	1379
1,1	1429	1861	1,57	1,72	1483
1,1	1333	1741	1,57	1,73	294
1,1	1559	1768	1,36	1,50	10070
1,1	1424	1745	1,47	1,62	1550
1,1	1460	1865	1,54	1,70	3265
1,1	1470	1660	1,36	1,49	3590
1,1	1548	1736	1,35	1,48	11640
1,1	1324	4238	3,85	4,23	164
1,1	1361	4190	3,70	4,07	528
1,1	1370	3983	3,50	3,85	491
1,1	1414	3916	3,33	3,66	1150
1,1	1486	3954	3,20	3,52	3890
1,1	1571	3976	3,04	3,35	16330
4	1356	1809	1,60	6,42	156
4	1208	1616	1,61	6,44	12
4	1320	1643	1,50	5,99	95
4	1470	1807	1,48	5,91	3600
4	1503	1740	1,39	5,57	5566
4	1619	1834	1,36	5,45	20640
4	1486	1784	1,44	5,77	2842
4	1503	1679	1,34	5,38	5305
4	1385	1730	1,50	6,01	453
4	1514	1571	1,25	4,99	4415
4	1298	4114	3,81	15,20	70
4	1338	4080	3,67	14,70	128
4	1398	4086	3,53	14,10	723
4	1455	4100	3,39	13,60	2956
4	1502	4039	3,23	12,90	5667
4	1595	4087	3,08	12,30	13560
4	1525	4269	3,37	13,50	7285
4	1394	4216	3,64	14,6	497

Tab.8.6: Zusammenstellung der H-ARAS-Experimente zum 3-Methylbenzyl-Zerfall.

x(m-Xylol) / ppm	T ₅ / K	p ₅ / mbar	[Ar] / 10 ⁻⁵ mol/cm ³	[m-Xylol] / 10 ⁻¹¹ mol/cm ³	k _{exp} / s ⁻¹
1	1456	1700	1,40	1,40	250
1	1584	1665	1,26	1,26	2500
1	1510	1685	1,34	1,34	650
1	1561	1732	1,33	1,33	1500
1	1640	1670	1,23	1,23	7200
1	1691	1656	1,18	1,18	12800
1	1396	3887	3,35	3,35	115
1	1358	3849	3,41	3,41	40
1	1483	1671	1,36	1,36	250
1	1515	1729	1,37	1,37	630
1	1633	1664	1,23	1,23	6200
1	1436	3791	3,18	3,18	190
0,5	1739	1662	1,15	0,58	30000

Tab.8.7: Experimentelle Ergebnisse zum m-Xylol-Zerfall.

8.2 Normalschwingungsfrequenzen von p-Xylol

Normalschwingung	Frequenz / cm^{-1}
1	829
2	3054
3	1313
4	702
5	934
6a	459
6b	645
7a	1205
7b	3030
8a	1618
8b	1581
9a	1183
9b	386
10a	810
10b	313
11	170
12	671
13	1248
14	1324
15	292
16a	410
16b	483
17a	962
17b	795
18a	1024
18b	1100
19a	1529
19b	1421
20a	3095
20b	3017
ν_s	2921
ν_{as}	2947
ν_{as}	2975
δ_s	1379
δ_{as}^+	1441
δ_{as}^+	1458
δ_{as}^-	1041

Tab.8.8: Normalschwingungsfrequenzen von p-Xylol [103].

8.3 Bildungsenthalpien

Die zur Berechnung der Reaktionsenthalpien benötigten Standardbildungsenthalpien ΔH_f^0 für die Temperatur $T = 298 \text{ K}$ sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Substanz	$\Delta H_f^0 / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Literatur
p-Xylol	17,9	[104]
4-Methylbenzyl	167	[105]
p-Chinodimethan	209	[75]
4-Ethyltoluol	-3,3	[104]
1,4-Diethylbenzol	-20,9	[97]
4-Ethylbenzyl	147	[84]
4-Methylphenyl	300	[84]
m-Xylol	17,2	[104]
3-Methylbenzyl	167	[105]
m-Chinodimethan	318	[75]
o-Xylol	19	[104]
2-Methylbenzyl	167	[105]
o-Chinodimethan	222	[75]
Benzocyclobuten	200	[85,86]
H	218	[106]
HO ₂	10,2	[107]
OH	39	[106]
H ₂ O ₂	136	[108]
O	249	[106]
CH ₃	146	[109]

Tab.8.9: Für die Berechnung der Reaktionsenthalpien benötigte Bildungsenthalpien.

8.4 Zusammenfassung aller Reaktionen

Index	Edukte	Produkte	Tabelle (para)	Seite		
				para	ortho	meta
x1	Xylol	Methylbenzyl + H	5.3	68	84	90
-x1	Methylbenzyl + H	Xylol	5.3	55	82	89
x2	Methylbenzyl	Chinodimethan + H	5.3	54	80	87
-x2	Chinodimethan + H	Methylbenzyl	5.3	55	82	89
x3	Xylol + H	Methylbenzyl + H ₂	5.3	77	p	p
x4	Methylbenzyl + H	Chinodimethan + H ₂	5.3	77	p	p
x5	Benocyclobuten	Styrol	-	-	78	-
x11	Xylol	Methylphenyl + CH ₃	5.3	72	p	p
ch1	Chinodimethan	Produkt(1) + H	5.3	43	-	-
ch2	Chinodimethan	Produkt(2)	5.3	48	-	-
et1	4-Ethyltoluol	4-Methylbenzyl + CH ₃	5.2/5.3	58	-	-
-et1	4-Methylbenzyl + CH ₃	4-Ethyltoluol	5.2/5.3	77	-	-
et2	4-Ethyltoluol	1-(4-Methylphenyl)-Ethyl + H	5.2/5.3	77	-	-
et3	1-(4-Methylphenyl)-Ethyl	4-Methylstyrol + H	5.2/5.3	77	-	-
et4	4-Ethyltoluol + H	1-(4-Methylphenyl)-Ethyl + H ₂	5.2/5.3	77	-	-
et5	4-Ethyltoluol + H	4-Ethylbenzyl + H ₂	5.2/5.3	77	-	-
db1	1,4-Diethylbenzol	4-Ethylbenzyl + CH ₃	5.1/5.3	42	-	-
db2	4-Ethylbenzyl	p-Chinodimethan + CH ₃	5.1/5.3	77	-	-
db3	1,4-Diethylbenzol	1-(4-Ethylphenyl)-Ethyl + H	5.1/5.3	42	-	-
db4	1-(4-Ethylphenyl)-Ethyl	4-Ethylstyrol + H	5.1/5.3	77	-	-
db5	4-Ethylstyrol	1-(4-Vinylphenyl)-Ethyl + H	5.1/5.3	39	-	-
db6	1-(4-Vinylphenyl)-Ethyl	1,4-Divinylbenzol + H	5.1/5.3	39	-	-
m1	CH ₃ + CH ₃	C ₂ H ₅ + H	5.1/5.3	45	-	-
m2	CH ₃ + CH ₃ + M	C ₂ H ₆ + M	5.1/5.3	45	-	-
m3	CH ₃ + H	CH ₄	5.1/5.3	45	-	-
m4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ + H	5.1/5.3	45	-	-
br1	Xylylbromid	Methylbenzyl + Br	5.3	51	p	p
-br1	Methylbenzyl + Br	Xylylbromid	5.3	66	p	p
br2	Methylbenzyl + Br	Chinodimethan + HBr	5.3	66	p	p
br3	Br + Br + M	Br ₂ + M	5.3	66	p	p
br4	Br + H + M	HBr + M	5.3	66	p	p
-br4	HBr + M	Br + H + M	5.3	77	p	p
pc1	Paracyclophan	2 p-Chinodimethan	-	49	-	-
eb1	Ethylbenzol	Benzyl + CH ₃	-	47/58		
eb2	Ethylbenzol	1-Phenylethyl + H	-	42		
tbr2	Toluol + Br	Benzyl + HBr	-	65		

Index	Edukte	Produkte	Tabelle (para)	Seite		
				para	ortho	meta
o1	$O_2 + H$	$OH + O$	6.1	102		
o2	$O_2 + H + M$	$HO_2 + M$	6.1	102		
o3	$HO_2 + M$	$H + O_2 + M$	6.1	102		
o4	$HO_2 + HO_2$	$H_2O_2 + O_2$	6.1	102		
o5	$HO_2 + OH$	$H_2O + O_2$	6.1	102		
o6	$H_2O_2 + M$	$2 OH + M$	6.1	102		
o7	$HO_2 + O$	$OH + O_2$	6.1	102		
ox1	p-Xylol + O_2	4-Methylbenzyl + HO_2	6.2	102	-	-
ox2	4-Methylbenzyl + O_2	p-Chinodimethan + HO_2	6.2	102	-	-
ox3	p-Xylol + HO_2	4-Methylbenzyl + H_2O_2	6.2	102	-	-
ox4	p-Xylol + OH	4-Methylbenzyl + H_2O	6.2	102	-	-
ox5	p-Xylol + O	4-Methylbenzyl + OH	6.2	102	-	-
ox6	p-Chinodimethan + O_2	Produkte + HO_2	6.2	102	-	-
ox7	p-Chinodimethan + HO_2	Produkte + H_2O_2	6.2	102	-	-
ox8	p-Chinodimethan + OH	Produkte + H_2O	6.2	102	-	-
ox9	p-Chinodimethan + O	4-Methylenbenzaldehyd + H	6.2	102	-	-
ox10	Methylenbenzaldehyd + O	Terephtaldehyd + H	6.2	102	-	-
to1	Toluol + O_2	Benzyl + HO_2	6.2	99	-	-
to9	Benzyl + O	Benzaldehyd + H	6.2	106	-	-
to11	Benzyl + HO_2	Benzaldehyd + OH + H	6.2	106	-	-
k1	$N_2O + M$	$N_2 + O + M^*$	4.2	28		
k2	$O + H_2$	$OH + H$	4.2	28		
k3	$OH + H_2$	$H_2O + H$	4.2	28		
k4	$N_2O + H$	$N_2 + OH$	4.2	28		
k5	$N_2O + O$	$N_2 + O_2$	4.2	28		
k6	$H + OH + M$	$H_2O + M^*$	4.2	28		
k7	$O + O + M$	$O_2 + M^*$	4.2	28		
k8	$OH + OH$	$H_2O + O$	4.2	28		
k9	$OH + O$	$H + O_2$	4.2	28		
k10	$H_2 + M$	$H + H + M^*$	4.2	28		
k11	$H + H + M$	$H_2 + M^*$	4.2	28		

Tab.8.10: Zusammenfassung aller verwendeten Reaktionen;
"p": wie im p-Xylol-System.

9 Literatur

- [1] J.Warnatz, U.Maas, R.W.Dibble, *Verbrennung*, Springer Verlag, Heidelberg (1997).
- [2] Typische Zusammensetzung nach EG-Richtlinien; zu finden in: www.aral.de.
- [3] F.Schäfer, R.van Basshuysen, *Schadstoffreduzierung und Kraftstoffverbrauch von PKW-Verbrennungsmotoren*, Springer-Verlag, Wien, (1993).
- [4] G.P.Smith, D.M.Golden, M.Frenklach, N.W.Moriarty, B.Eiteneer, M.Goldenberg, C.T.Bowman, R.K.Hanson, S.Song, W.C.Gardiner Jr., V.V.Lissianski, in: www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [5] V.S.Rao, G.B.Skinner, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 2442.
- [6] R.D.Kern, C.H.Wu, G.B.Skinner, V.S.Rao, J.H.Kiefer, J.A.Towers, L.J.Mizerka, *Proc. Combust. Inst.* **20** (1985) 789.
- [7] J.H.Kiefer, L.J.Mizerka, M.R.Patel, H.-C.Wei, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 2013.
- [8] D.S.Y.Hsu, C.Y.Lin, M.C.Lin, *Proc. Combust. Inst.* **20** (1985) 623.
- [9] T.Asaba, N.Fujii, *Proc. Int. Symp. Shock Tubes Waves* **8** (1971) 1.
- [10] W.Müller-Markgraf, J.Troe, *Proc. Combust. Inst.* **21** (1986), 815.
- [11] W.Müller-Markgraf, J.Troe, *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 4899.
- [12] J.Park, R.Bersohn, J.Oref, *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 5700.
- [13] M.Braun-Unkhoff, P.Frank, Th.Just, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990), 1417.
- [14] R.Fröchtenicht, H.Hippler, J.Troe, J.P.Toennies, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **80** (1994), 33.
- [15] J.Jones, G.B.Bacskay, J.C. Mackie, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997), 7105.
- [16] H.Hippler, C.Reihs, J.Troe, *Z. Phys. Chem. (Neue Folge)* **167** (1990), 1.
- [17] D.C.Astholz, J.Troe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **78** (1982), 1413.
- [18] M.Braun-Unkhoff, P.Frank, Th.Just, *Proc. Combust. Inst.* **22** (1988), 1053.
- [19] M.Damm, F.Deckert, H.Hippler, G.Rink, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999), 81.
- [20] K.Luther, J.Troe, K.-M.Weitzel, *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 6316.
- [21] K.M.Pamidimukkala, R.D.Kern, M.R.Patel, H.C.Wei, J.H.Kiefer, *J. Phys. Chem.* **91** (1987), 2148.
- [22] U.Brand, H.Hippler, L.Lindemann, J.Troe, *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 6305.

- [23] S.Lange, K.Luther, T.Rech, A.M.Schmoltner, J.Troe, *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 6509.
- [24] H.Hippler, S.Seisel, J.Troe, *Proc. Combust. Inst.* **25** (1994), 875.
- [25] R.A.Eng, C.Fittschen, A.Gebert, P.Hibomvschi, H.Hippler, A.-N.Unterreiner, *Proc. Combust. Inst.* **27** (1998), 211.
- [26] K.Brezinsky, G.T.Linteris, T.A.Litzinger, I.Glassman, *Proc. Combust. Inst.* **21** (1986), 833.
- [27] J.L.Emdee, K.Brezinsky, I.Glassman, *Proc. Combust. Inst.* **23** (1990), 77.
- [28] J.L.Emdee, K.Brezinsky, I.Glassman, *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 1626.
- [29] J.L.Emdee, K.Brezinsky, I.Glassman, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 2151.
- [30] E.F.Greene, J.P.Toennies, *Chemische Reaktionen in Stoßwellen*; Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt (1959).
- [31] H.Oertel, *Stoßrohre*; Springer Verlag, Wien (1966).
- [32] Varsany, *Assignment for vibrational spectra of 700 Benzene derivatives*, Akademiai Kaido, Budapest (1973).
- [33] Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, Vol. I: spectra of diatomic molecules*, 2nd Ed.; Von Nostrand-Reinhold, Princeton (1988).
- [34] F.A.Lindemann, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **17** (1922), 599.
- [35] G.Z.Whitten, B.S.Rabinovitch, *J. Phys. Chem.* **38** (1963), 2466.
- [36] G.Z.Whitten, B.S.Rabinovitch, *J. Phys. Chem.* **41** (1964), 1883.
- [37] T.Beyer, D.F.Swinehart, *Comm. Assoc. Comput. Machines* **16** (1973), 379.
- [38] R.G.Gilbert, S.C.Smith, *Theory of unimolecular and recombination reactions*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1990).
- [39] R.A.Marcus, O.K.Rice, *J. Phys. Colloid Chem.* **55** (1951), 894.
- [40] M.Quack, J.Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78** (1974), 240.
- [41] J.Troe, *J. Chem. Phys.* **75** (1981), 226.
- [42] J.Troe, *J. Chem. Phys.* **79** (1983), 6017.
- [43] A.L.Myerson, H.M.Thompson, P.J.Joseph, *J. Chem. Phys.* **42** (1965), 3331.
- [44] A.L.Myerson, W.S.Watt, *J. Chem. Phys.* **49** (1968), 425.
- [45] P.Roth, Th.Just, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79** (1975), 682.
- [46] Th.Just in *Shock waves in chemistry*, Ed.: A.Lifshitz; Marcel Dekker, New York (1981), 279.

- [47] W.Demtröder, *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*, Springer Verlag, Heidelberg (1993), 41.
- [48] D.L.Baulch, D.D.Drysdale, D.G.Horne, A.C.Lloyd, *Evaluated kinetic data for high temperature reactions*, Vol.1, Butterworth, London (1972).
- [49] D.Appel, J.P.Appleton, *Proc. Combust. Inst.* **15** (1975), 701.
- [50] M.Rohrig, E.L.Petersen, D.F.Davidson, R.K.Hanson, *Int. J. Chem. Kinet.* **28** (1996), 599.
- [51] J.W.Bozzelli, A.Chang, A.M.Dean, *Proc. Combust. Inst.* **25** (1994), 965.
- [52] W.Tsang, J.T.Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20** (1991), 609.
- [53] J.Ernst, H.Gg.Wagner, R.Zellner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81** (1977), 1270.
- [54] N.Cohen, K.R.Westberg, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **12** (1983), 531.
- [55] W.Müller-Markgraf, *Dissertation*, Göttingen (1987).
- [56] C.W.Gear, *Comm.ACM* **14** (1971), 176.
- [57] V.S.Rao, G.B.Skinner, *Proc. Combust. Inst.* **21** (1988), 809.
- [58] W.Müller-Markgraf, J.Troe, *Proc. Combust. Inst.* **21** (1988), 815.
- [59] D.C.Astholz, J.Durant, J.Troe, *Proc. Combust. Inst.* **18** (1981), 885.
- [60] E.Hedaya, *Acc. Chem. Res.* **2** (1969), 367.
- [61] D.L.Baulch, C.J.Cobos, R.A.Cox, C.Esser, P.Frank, Th.Just, J.A.Kerr, M.J.Pilling, J.Troe, R.W.Walker, J.Warnatz, *Evaluated kinetic data for combustion modelling, J. Phys. Chem. Ref. Data* **21** (1992), 411.
- [62] H.Hippler, G.Lendvay, B.Viskolcz, Vortrag in: *77th Int. Bunsen Discussion Meeting*, Bad Herrenalb (2001).
- [63] W.Müller-Markgraf, J.Troe, *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 4914.
- [64] D.F.Davidson, M.D.DiRosa, E.J.Chang, R.K.Hanson, C.T.Bowman, *Int. J. Chem. Kinet.* **27** (1995), 1179.
- [65] D.L.Baulch, C.J.Cobos, R.A.Cox, P.Frank, G.Hayman, Th.Just, J.A.Kerr, T.Murrells, M.J.Pilling, J.Troe, R.W.Walker, J.Warnatz, *Evaluated kinetic data for combustion modelling Supplement I, J. Phys. Chem. Ref. Data* **23** (1994), 847.
- [66] J.Warnatz, *Rate coefficients in the C/H/O System in "Combustion Chemistry"*, ed. W.C.Gardiner Jr., Springer-Verlag, New York (1984).
- [67] Y.Hidaka, S.Shiba, H.Takuma, M.Suga, *Int. J. Chem. Kinet.* **17** (1985), 441.

- [68] L.J.Mizerka, J.H.Kiefer, *Int. J. Chem. Kinet.* **18** (1986), 363.
- [69] M.A.Grela, A.J.Colussi, *Int. J. Chem. Kinet.* **17** (1985), 257.
- [70] D.A.Robaugh, S.E.Stein, *Int. J. Chem. Kinet.* **13** (1981), 445.
- [71] M.Levy, M.Swarc, J.Throssell, *J. Chem. Phys.* **22** (1954), 1904.
- [72] L.A.Errede, J.P.Cassidy, *J. Phys. Chem.* **67** (1963), 73.
- [73] L.A.Errede, F.DeMaria, *J. Phys. Chem.* **66** (1962), 2664.
- [74] M Swarc, *J. Chem. Phys.* **16** (1948), 128.
- [75] S.K.Pollack, B.C.Raine, W.J.Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981), 6308.
- [76] L.A.Errede, J.M.Hoyt, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960), 436.
- [77] W.F.Gorham, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (1966), 3027.
- [78] S.W.Benson, *Thermochemical kinetics*, John Wiley & Sons, New York, (1976).
- [79] D.Robaugh, W.Tsang, *J. Phys. Chem.* **90** (1986), 4159.
- [80] V.S.Rao, G.B.Skinner, *J. Phys. Chem.* **88** (1984), 4362.
- [81] H.R.Anderson Jr., H.A.Scheraga, E.R.VanArtsdalen, *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 1258.
- [82] D.L.Baulch, J.Duxbury, S.J.Grant, D.C.Montague, *Evaluated kinetic data for high temperature reactions. Vol.4: Homogeneous gas phase reactions of halogen- and cyanide- containing species*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10** (1981).
- [83] E.S.Campbell, R.M.Fristrom, *Chem. Rev.* **58** (1958), 173.
- [84] C.Muller, V.Michel, G.Scacchi, G.M.Côme, "THERGAS: a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase", *J. Chim. Phys.* **92** (1995), 1154.
- [85] A.G.Loudon, A.Maccoll, S.K.Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969), 7577.
- [86] W.R.Roth, B.P.Scholz, *Chem. Ber.* **114** (1981), 3741.
- [87] W.Tsang, J.P.Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990), 1665.
- [88] H.Beyer, W.Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 21.Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart (1988), 484.
- [89] J.L.Goodman, J.A.Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984), 1867.
- [90] P.G.Wenthold, J.B.Kim, W.C.Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997), 1354.
- [91] P.J.Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966), 2587.
- [92] B.B.Wright, M.S.Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983), 628.
- [93] D.A.Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **24** (1991), 88.
- [94] J.A.Miller, B.C.Garrett, *Int. J. Chem. Kinet.* **29** (1997), 275.

- [95] K.Brezinsky, T.A.Litzinger, I.Glassman, *Int. J. Chem. Kin.* **16** (1984), 1053.
- [96] V.Blackman, *J. Fluid Mechanics* **1** (1956), 61.
- [97] J.B.Pedley, J.Rylance, *Computer analysed thermochemical data: organic and organometallic compounds*, University of Sussex, Brighton (1977), 1.
- [98] D.F.Davidson, E.L.Petersen, M.Rohrig, R.K.Hanson, C.T.Bowman, *Proc. Combust. Inst.* **26** (1996), 481.
- [99] W.Tsang, R.F.Hampson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15** (1986), 1087.
- [100] H.Hippler, J.Troe, *Chem. Phys. Lett.* **192** (1992), 333.
- [101] K.Hoyermann, R.Sievert, *Proc. Combust. Inst.* **17** (1979), 517.
- [102] H.Hippler, C.Reihs, J.Troe, *Proc. Combust. Inst.* **23** (1991), 37.
- [103] G.Varsany, *Assignment for vibrational spectra of 700 Benzene derivates*, Adam Hilger, London (1973), 104.
- [104] E.J.Prosen, W.H.Johnson, F.D.Rossini, *J. Res. NBS* **36** (1946), 455.
- [105] K.Hayashibara, G.H.Kruppa, J.L.Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986), 5441.
- [106] M.W.Chase Jr., C.A.Davies, J.R.Downey Jr., D.J.Frurip, R.A.McDonald, A.N.Syverud, *JANAF thermochemical tables*, 3rd Ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (Suppl. 1) (1985), 1.
- [107] C.J.Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980), 6937.
- [108] D.L.Baulch, R.A.Cox, P.J.Crutzen, R.F.J.Hampson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** (Suppl. 1) (1987).
- [109] S.P.Henegan, P.A.Knoot, S.W.Benson, *Int. J. Chem. Kinet.* **13** (1981), 677.

Lebenslauf

Name: Andreas Gebert

Geburtsdatum: 29.06.1969

Geburtsort: Offenburg

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: verheiratet

Schulbildung: 1975 – 1979: Grundschule Niederschopfheim
1979 – 1982: Okengymnasium Offenburg
1983 – 1988: Scheffelygymnasium Lahr
Juni 1988: Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Wehrdienst: 01.10.1988 – 31.12.89
Grundwehrdienst in Stetten a.k.M. und in Dillingen/Donau

Studium: 1990 – 1997: Chemiestudium an der Universität Karlsruhe
16.04.1993: Vordiplom (Chemie)
31.07.1997: Diplom (Chemie)
seit 10.1997: Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe bei Prof. Dr. H. Hippler.
Im Rahmen dieser Tätigkeit entstand die vorliegende Arbeit.

