

Simulation der Rußbildung unter homogenen Verbrennungsbedingungen

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Jürgen Sojka
aus Haren (Ems)

Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz
Prof. Dr. Bernhard Schramm
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 2001

Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen
Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg
2001

IN A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Physiker Jürgen Sojka
aus Haren (Ems)
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Mai 2001

T h e m a

**Simulation der Rußbildung
unter homogenen
Verbrennungsbedingungen**

Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz
Prof. Dr. Bernhard Schramm

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Historischer Abriss	4
1.3	Ziele und Gliederung dieser Arbeit	8
2	Physikalisch-chemische Grundlagen	11
2.1	Die allgemeinen Erhaltungsgleichungen	11
2.1.1	Erhaltung der Gesamtmasse	12
2.1.2	Erhaltung der Speziesmassen	13
2.1.3	Erhaltung des Impulses	13
2.1.4	Erhaltung der Energie	14
2.2	Homogene Reaktionssysteme	14
2.2.1	Erhaltungsgleichungen nulldimensionaler Systeme	15
2.2.2	Lösung der Erhaltungsgleichungen nulldimensionaler Systeme	16
2.3	Thermodynamische Größen	16
2.4	Reaktionskinetik	17
2.4.1	Elementarreaktionen	17
2.4.2	Bildungsgeschwindigkeit und Arrhenius-Gleichung	17
2.4.3	Rückreaktionen	18
2.4.4	Druckabhängige Reaktionen	19
2.5	Methoden zur Analyse von Reaktionsmechanismen	21
2.5.1	Sensitivitätsanalyse	21
2.5.2	Reaktionsflußanalyse	22
3	Diskrete Galerkin-Methode	23
3.1	Theorie der diskreten Galerkin-Methode	23
3.1.1	Einführung	23
3.1.2	Diskrete Galerkin-Methode	24
3.1.3	Schulz-Flory-Verteilung und diskrete Laguerre-Polynome	27
3.1.4	Analytisches Vorbehandeln von Polymerreaktionen	28
3.2	Implementierte Polymerreaktionen	30
3.3	Analytisches Vorbehandeln bereits implementierter Polymerreaktionen	36
3.4	Analytisches Vorbehandeln für neue Typen von Polymerreaktionen	38
3.5	Programmpaket MACRON	49
4	Anwendung der diskreten Galerkin-Methode	54
4.1	Tests	54
4.1.1	Koagulation	54
4.1.2	Wachstumsprozeß	56
4.1.3	Degradation	59

4.1.4	Umkehrung der Keimbildungsreaktion	61
4.1.5	Umkehrung des Polymerisationsgradwachstums mit Transfer	63
4.1.6	Koagulation von unterschiedlichen Polymertypen	65
4.1.7	Verallgemeinerte Polymerkeimbildung	67
4.1.8	Verallgemeinertes Polymerwachstum ohne Umwandlung des Polymertyp	68
4.1.9	Verallgemeinertes Polymerwachstum mit Umwandlung des Polymertyp	70
4.2	Thermischer Zerfall von Eisenpentacarbonyl	73
4.3	Thermischer Zerfall von Kohlenstoffsuboxid	74
4.3.1	Reaktionen der Gasphase	74
4.3.2	Reaktionen der Kohlenstoffcluster	76
4.3.3	Ergebnisse und Diskussion	79
5	Rußbildung	87
5.1	Reaktionsmechanismus der Gasphase	88
5.1.1	Thermodynamik	88
5.1.2	Einzelheiten des Reaktionsmechanismus	94
5.2	Validierung des Reaktionsmechanismus der Gasphase	99
5.3	Reaktionsmechanismus der Rußteilchen	102
5.3.1	Keimbildung	102
5.3.2	Oberflächenwachstum	103
5.3.3	Oberflächenoxidation	104
5.3.4	Koagulation	104
5.4	Ergebnisse und Diskussion	105
6	Empirisches Zweigleichungsmodell	116
6.1	Einleitung	116
6.2	Modellierung	116
6.2.1	Teilchenzahl	117
6.2.2	Volumenanteil	118
6.2.3	Teilchendurchmesser	119
6.3	Ergebnisse und Diskussion	119
7	Zusammenfassung und Ausblick	123
A	Verzeichnis der verwendeten Symbole	125
B	Verzeichnis der verwendeten chemischen Spezies	128
C	Reaktionsmechanismus	134
D	Literaturverzeichnis	154

1 Einleitung

1.1 Motivation

Das Studium der Rußbildung bietet den verschiedensten Forschungsdisziplinen ein weitreichendes Aufgabengebiet. Für die Physik, die Chemie, die Mathematik und für die Materialwissenschaft ergeben sich interessante Herausforderungen, die es zu lösen gilt und für die Erforschung der Rußbildung zur Verfügung zu stellen sind.

Aus technischer Sicht existieren unterschiedliche Gründe, den Prozeß der Rußbildung steuern zu können. Die Rußbildung kann gezielt zur Beeinflussung der Wärmehaushalte von Verbrennungsräumen eingesetzt werden, da die Strahlungscharakteristik von komplexen Verbrennungsvorgängen durch das Zwischenprodukt Ruß um den Faktor Zwei bis Drei höher liegen kann als die, die aufgrund von gasförmigen Endprodukten zu erwarten ist [Vis87, Sie92]. D. h. die Rußbildung beeinflusst in einem nichthomogenen Verbrennungssystem das dort vorherrschende Temperaturfeld, welches selbst wiederum ein entscheidender Parameter für die Rußbildung ist. Wie z. B. an Kerzenflammen zu beobachten ist, liegt das Emissionsspektrum von verbrennendem Ruß in einem kontinuierlichen Spektrum vom sichtbaren zum infraroten Bereich.

Aufgrund von Temperaturinhomogenitäten im Verbrennungsraum kann es zu einer mit Rußbildung verbundenen unvollständigen Verbrennung kommen, so daß ein signifikanter Anteil des Brennstoffes ungenutzt der Brennkammer verloren geht, was den Wirkungsgrad senkt.

Auch aus gesundheits- und umweltpolitischen Gründen ist eine Reduzierung der Rußbildung erwünscht. Die als Rußvorläufer bekannten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK¹) besitzen nachweislich krebsfördernde Wirkung sowohl auf Tiere als auch auf Menschen [Moh88]. Z. B. können Benzo[a]pyren und andere PAK nach Aktivierung eine kovalente Bindung mit der DNS² eingehen und mutagen wirken [IAR83]. Eine krebsfördernde Wirkung von Ruß wurde dagegen nur bei Ratten nachgewiesen, während bei Menschen die epidemiologisch aufgenommenen unterschiedlichen Datensätze nicht eindeutig auf ein erhöhtes Tumorrisiko schließen lassen [Moh88]. Ein großes Problem bei der epidemiologischen Datenaufnahme ist das Ausschließen von sekundären Gründen, die ebenfalls das Krebsrisiko erhöhen können, wie z. B. das Rauchen. Trotz der Schwierigkeiten der Interpretation dieser Daten wird dem Ruß eine krebsfördernde Wirkung zugesprochen [Bar83]. Eine kürzlich von der Fraunhofer-Gesellschaft durchgeführte Studie über den Risikovergleich zwischen Diesel- und Ottomotoremissionen hinsichtlich ihrer kanzerogenen Wirkung kommt zu dem Schluß, daß „ein de facto Null-Risiko für die Allgemeinbevölkerung deutlich weniger wahrscheinlich ist als die Annahme einer kanzerogenen Partikelwirkung auf den Menschen“ [Man99].

¹engl.: „PAH“ (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)

²DesoxyriboNukleinSäure

Es liegt damit nahe, daß in Zukunft weitere gesetzliche Abgasnormen greifen werden, die eine verminderte Partikelemission aus Dieselmotoren vorschreiben. Abbildung 1.1 zeigt die Auswirkungen der bis ins Jahre 2005 geplanten europäischen Abgasnormen auf die Summe der relativen kanzerogenen Potenz ausgewählter Bestandteile von Diesel-Pkw-Emissionen im Innerortsverkehr im Vergleich zu Ottomotoren. Unter relativer kanzerogener Potenz versteht man das Produkt

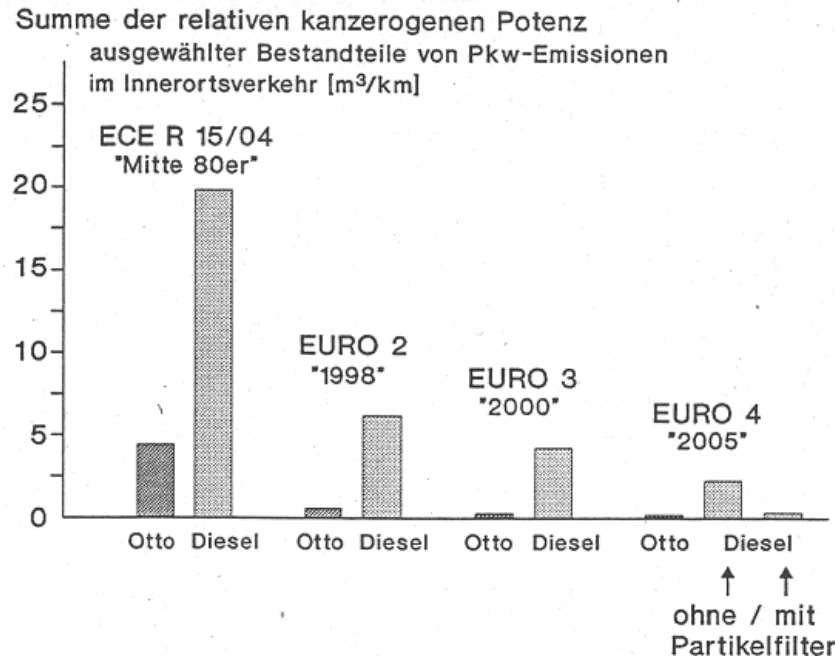


Abbildung 1.1: Vergleich der Summe der relativen kanzerogenen Potenz (Def. siehe Text) ausgewählter Bestandteile von Pkw-Emissionen im Innerortsverkehr [m^3/km] zwischen Otto- und Dieselmotor unter verschiedenen Abgasgesetzgebungsstufen [Man99].

aus Emission und dem sog. Unit-Risk-Wert, der das Krebsrisiko durch eine kanzerogene Substanz angibt. Das Unit-Risk entspricht dem geschätzten zusätzlichen Krebsrisiko eines Menschen, der 70 Jahre konstant einer Konzentration von $1 \mu\text{m}^{-3}$ dieses Stoffes ausgesetzt ist. Der deutsche Länderausschuß für Immissionsschutz (LAI) kommt zu dem Schluß, daß der Unit-Risk-Wert für Dieselruß etwa sieben auf 100000 Einwohner beträgt [LAI92]. Deutlich erkennt man in der Abbildung 1.1 das Ziel einer Reduzierung auf 20 % des in den 80er Jahren aktuellen Wertes der Summe der relativen kanzerogenen Potenz für das Jahr 2005. Der Vergleich zwischen Dieselmotor und Ottomotor zeigt: Die krebserzeugende Potenz der Ottomotoremissionen liegt bei den Euronormen 2, 3 und 4 um mindestens Faktor Zehn niedriger als bei vergleichbaren Diesel-Pkw.

Erst die Einführung der Partikelfilter läßt die Partikelemission pro gefahrenem Kilometer und damit die kanzerogene Wirkung auf ein vergleichbar niedriges

Niveau von Ottomotoren sinken. Partikelfilter wurden zuerst in den 80er Jahren in Diesel-Pkw kommerziell eingebaut. Aufgrund von technischen Problemen konnten sie sich aber nicht durchsetzen. Der Automobilhersteller PSA (Peugeot-Citroën) hat für dieses Jahr (2000) einen Partikelfilter in Kombination mit einem Kraftstoffadditiv gegen die Emission von Rußteilchen angekündigt, der mit dem heute angebotenen schwefelhaltigen Treibstoff in PKW gefahren werden kann [PSA99]. Alle 400 bis 500 Kilometer erkennt die Bordelektronik die Notwendigkeit einer Regeneration des Partikelfilters. Dazu wird zur Temperaturerhöhung die Nachverbrennung des Abgases ausgelöst, wodurch selbst unter ungünstigen Motorbetriebsbedingungen Temperaturen von über 700 K erreicht werden. Dieses reicht zur Verbrennung des Rußes im Filter aus, da gleichzeitig durch das Additiv Eolys (auf Cerinbasis) die Verbrennungstemperatur der Rußpartikel gesenkt wird. Die Praxis wird zeigen, ob die bekannten Problematiken der Feinstpartikel, der Dauerhaltbarkeit und des zusätzlichen Brennstoffbedarfs gelöst wurden. Abbildung 1.1 zeigt dagegen deutlich, daß bei einer weiteren, über das Jahr 2005 hinausgehenden Verschärfung der Grenzwertbestimmungen, die Einführung eines funktionierenden Partikelfilters für Pkw angestrebt werden sollte.

Alternativ dazu gibt es große Bemühungen, die Rußentstehung genau dort zu unterbinden, wo sie stattfindet, nämlich während des Verbrennungsprozesses. Potentiale sind dabei in der Motorengeometrie und in der Wahl von thermodynamischen Verbrennungsparametern zu suchen, wie z. B. Druck und Temperatur. Auch das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff im Verbrennungsraum kann gesteuert werden und stellt einen einflußreichen Parameter bei der Rußentstehung dar.

Die Entstehungsorte von Ruß und PAK lassen sich grob aufteilen in mobile und stationäre Kategorien. Zu den stationären Anlagen gehören sowohl gewöhnliche Haushalttheizsysteme als auch Großfeuerungsanlagen und Kraftwerke, die auf fossiler Basis betrieben werden. Mobile Anlagen sind dagegen Verbrennungssysteme, die in Pkw, Lkw, Schiffen und Flugzeugen eingebaut werden und vornehmlich dem Antrieb dienen. Weitere nicht zu vernachlässigende Quellen der Bildung von Ruß und PAK sind z. B. das Rauchen von Tabakprodukten und das Holzkohlegrillen. Letzteres kann örtlich begrenzte Spitzenkonzentrationen von PAK produzieren, die deutlich (Faktor 1000) höher sind als Konzentrationen von PAK, die in unmittelbarer Umgebung von stark befahrenen Autostraßen zu messen sind [Dyr95].

Nicht unerwähnt soll an dieser Stelle aber auch bleiben, daß Ruß für bestimmte Produktpaletten ein effektiv einsetzbares Ausgangsprodukt darstellt. Ruß ist eines der ältesten heute industriell hergestellten Produkte überhaupt. Bereits die alten Hochkulturen der Ägypter und Chinesen stellten Ruße gezielt her und benutzten sie als begehrte Schwarzpigmente für Tuschen und Tinten. Heute werden Industrieruße großtechnisch weltweit in Mengen von ca. 6.5 Mio. Tonnen pro Jahr produziert. Etwa 90 % der Produktion werden als Verstärkerfüllstoff in Reifen und technischen Gummiartikeln verwendet. Die klassischen Gummimischungen für Autoreifen bestehen zu ca. 35 % aus Ruß, der diesem erst die geeigneten

mechanischen Eigenschaften wie Elastizität, Abriebsfestigkeit, Weiterreißwiderstand, Härte und Rutschfestigkeit verleiht. Weitere ca. 10 % der Rußproduktion gehen in andere Anwendungen wie z. B. Druckfarben, Lacke und Kunststoffe. Sowohl durch gezielte Einlagerung von Wasserstoff als auch durch Oxidation, Hydrierung und Einbau von Silizium wird die Rußherstellung an die spätere Anwendungsmöglichkeit angepaßt. Aus dieser Sicht kann auch die Forschungsdisziplin Materialwissenschaft zu einem möglichst kompletten Verständnis der Rußbildung beitragen [Pre98].

Ein weiteres Forschungsgebiet der Materialwissenschaften, das eng mit der Rußbildung verbunden ist, ist der Themenkomplex der Fullereene, z. B. C_{60} und C_{70} . Zum einen sind Fullereene unter besonderen Bedingungen zur Rußbildung unter brennstoffreichen Bedingungen ein spezielles Konkurrenzprodukt³, zum anderen können an der Modellierung der Fullerenbildung der Simulation der Rußbildung vorbereitende Arbeiten durchgeführt werden, um aus diesem relativ einfachen Reaktionssystem Rückschlüsse zu ziehen auf das weitaus komplexere Gebiet der Rußbildung.

1.2 Historischer Abriß

Während eines Verbrennungsprozesses kann unter ausreichend fetten, d. h. kohlenstoffreichen Bedingungen, neben den Hauptendprodukten molekularem Wasserstoff (H_2), Wasser (H_2O), Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO_2) auch in beachtenswerter Menge Ruß entstehen. Ruß besteht größtenteils aus Kohlenstoffatomen. Andere Elemente wie Wasserstoff existieren nur in einem geringen Bruchteil und ihre Konzentrationen variieren mit der Zeit. Trotzdem können gerade diese geringen Anteile großen Einfluß auf wichtige Größen der Rußbildung, z. B. die Oberflächenreaktivität, besitzen [How91].

Wegen seiner fundamentalen Bedeutung für die Verbrennungstheorie und deren verschiedenen industriellen Anwendungen, wird der Bildungsprozeß von Ruß während der Verbrennung oder der Pyrolyse von verschiedenen Kohlenwasserstoffen schon seit langer Zeit intensiv studiert. Eine große Sammlung von experimentellen Daten unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen existiert über die Rußbildung in Stoßwellenrohren, laminaren vorgemischten Flammen und laminaren Diffusionsflammen [Lah83, Boc94]. Dabei hat sich die Erkenntnis herauskristallisiert, daß die Rußbildung aus vier Hauptprozessen besteht [Hay81a]: Keimbildung von Rußteilchen, Teilchenkoagulation, Teilchenoberflächenreaktionen (Wachstum und Oxidation) und Teilchenagglomeration.

- *Keimbildung von Rußteilchen*

Unter brennstoffreichen Bedingungen produzieren während der Pyrolyse die großen Kohlenwasserstoffe kleinere Abbauprodukte, insbesondere Acetylen (C_2H_2). Es gilt als inzwischen anerkannt, daß die Bildung des ersten aromatischen Rin-

³Fullereene sind wasserstofffreie Moleküle.

ges, z. B. Benzol (C_6H_6), ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur Rußbildung darstellt [Vov00]. Allerdings sind die Details dieses Prozesses seit vielen Jahren Thema von zahlreichen Diskussionen. Basierend auf Edukten, die aus einer geraden oder einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen [Fre85, Alk89, Ker91, Ste91, Mel92, Col94, Fre94, Mel96, Wan97] bestehen, werden verschiedene Reaktionswege favorisiert.

Auch gibt es unterschiedliche Ansätze, das weitere Wachstum bis hin zur homogenen Keimbildung zu beschreiben. Die wichtigsten unter ihnen sind solche, die Polyacetylene beinhalten [Hom67], ionische Spezies [Cal81] und PAK [Hay81a]. Heute glaubt man zu wissen, daß die homogene Bildung von Rußkeimen über Reaktionswege verläuft, die PAK enthalten: STEIN *et al.* [Ste78, Ste85] identifizierten eine Serie von stabilen PAK, die während des Wachstumsprozesses jeweils sog. Inseln der Stabilität auf dem Weg zur Rußbildung repräsentieren. Die Autoren sind der Meinung, daß sowohl die Bildung von PAK als auch die von Ruß über den Reaktionspfad verläuft, der durch diese stabilen PAK vorgezeigt wird. FRENKLACH *et al.* [Fre85] identifizieren ähnliche Moleküle als Schlüsselspezies zur PAK-Bildung. Andere weniger stabile Spezies zerfallen oder stehen im thermodynamischen Gleichgewicht mit kleineren chemischen Spezies. Die stabilen PAK dagegen sind deutlich geringer anfällig gegen Zerfall und werden, wenn erst einmal gebildet, zu größeren wiederum stabilen PAK wachsen. Eine große Zahl von experimentellen Studien unterstützen die Theorie, daß die Reaktionswege über die PAK ein wichtiger Bestandteil der Rußbildung sind [Ken97].

Weiteres kontinuierliches Wachstum der PAK führt zur Bildung von Rußkeimen mit einem Durchmesser von mindestens 1 nm, was einer Masse von ca. 1000 amu entspricht. Die Dichte von Rußteilchen wird im allgemeinen mit etwa 1800 – 2000 kg/m³ angegeben.

- *Teilchenkoagulation*

Einmal gebildete Rußteilchen können kollidieren und aneinander haften bleiben. Dieser Prozeß (Koagulation) wird beschrieben durch die sog. Smoluchowski-Gleichung [vS17] mit einem Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten, der nach der Theorie [Boc00] von der Teilchengröße abhängig ist. Die Form dieser Abhängigkeit ist eine Funktion der Knudsenzahl⁴ [Fuc64]. Bei geringem Druck findet die Koagulation im sog. freimolekularen Bereich, bei hohem Druck im sog. Kontinuumsbereich statt. Beide Grenzfälle sind untersucht [Fri77, Sei86]. Der Übergangsbereich ist wesentlich komplizierter zu behandeln [Fuc64, Sei86]. Für den freimolekularen Bereich und den Kontinuumsbereich kann angenommen werden [Fri77], daß die Smoluchowski-Gleichung eine asymptotische Lösung besitzt mit einer selbsterhaltenen Verteilung der Teilchengröße. Dieses asymptotische Ergebnis wird im allgemeinen zur vereinfachten Modellierung der Rußbildung und in der Interpretierung von experimentellen Daten verwendet. Allerdings belegen sowohl experimentelle [Dob94] als auch numerische Ergebnisse [Fre94] eine signifikante

⁴Das Verhältnis aus mittlerer freier Weglänge zum Teilchenradius.

Abweichung der Größenverteilungsfunktion von der selbsterhaltenden Form im Bereich der Bildungszone von Rußteilchen. Außerhalb der Bildungszone dagegen kann die Abweichung vernachlässigt werden, auch wenn eine von der Teilchengröße abhängige van-der-Waals-Kraft mitberücksichtigt wird, die Koagulationseffekte verstärkt [Har88].

- *Oberflächenreaktionen*

Während die Keimbildung und Koagulation die Teilchenanzahl kontrolliert, wird das Rußvolumen überwiegend durch die Oberflächenreaktionen des Wachstums und der Oxidation beeinflusst [Hay81b]. Experimentellen Studien zufolge handelt es sich bei der Wachstumsspezies überwiegend um C_2H_2 und der Anlagerungsprozeß folgt einer Kinetik erster Ordnung [Har83, Har85, Pur93]. Obwohl Gegenargumente existieren [Das85, Wie89, Sun95], wird dieses empirische Gesetz erster Ordnung in vereinfachten Modellen der Rußbildung oft benutzt. Andere überwiegend aromatische Spezies werden in der Literatur ebenfalls als Wachstumsspezies vorgeschlagen [Hay81b, Lam89, Wie89, Ben96, Mac96].

Gegenspieler des Oberflächenwachstums ist die Oxidation von Rußteilchen. Sie wird durch Sauerstoffmoleküle (O_2) und durch Hydroxylradikale (OH) dominiert. Für die Oxidation durch O_2 werden von NAGLE und STRICKLAND-CONSTABLE aufgestellte Reaktionskoeffizienten in der Literatur verwendet [Nag62]. Für die Oxidation durch OH in laminaren vorgemischten Flammen wird ein temperaturunabhängiger Reaktionskoeffizient festgestellt [Neo81].

Eine weitere Hypothese ist [Fre88, Fre90, Fre91], daß chemische Reaktionen, die auf der Oberfläche von Rußteilchen stattfinden, chemisch ähnlich sind zu denen von großen PAK. Diese Annahme hat zwei Vorteile: Erstens greift sie die These der aktiven Plätze von Ruß- und Graphitoberflächen auf [Nag62, Ehr89, Wal90, Har90, Woo91] und zweitens bietet sie die Möglichkeit, die Koeffizienten des Oberflächenwachstums und der Oxidation durch chemische Elementarreaktionen zu beschreiben. Die Oberfläche von Rußteilchen wird als chemisch ähnlich angenommen zum Rand eines großen mit C-H-Bindungen bedeckten PAK-Moleküls. Abstrahierung von H-Atomen aktiviert die Plätze, so daß Oberflächenradikale produziert werden. Letztere reagieren mit Molekülen aus der Gasphase, um zum Oberflächenwachstum und zur Oxidation beizutragen.

Mit diesem Hintergrund stellten FRENKLACH *et al.* einen Mechanismus zum Oberflächenwachstum vor, der auch in jüngsten Veröffentlichungen noch Verwendung findet [Boc00]. Ihr sog. HACA⁵-Mechanismus setzt sich zusammen aus einer Abstrahierung eines Wasserstoffatoms mit anschließender Acetylenanlagerung. Zeitabhängige Monte-Carlo-Simulationen sind inzwischen so aussagekräftig, daß sie Beiträge zur Problematik des Oberflächenwachstums liefern, um den Einfluß der Haftung von Oberflächen von Rußteilchen auf die Kinetik von Prozessen mit reaktiven Spezies der Gasphase, wie z. B. H, H_2 und C_2H_2 , zu finden [Fre96b].

⁵engl.: „H-abstraction-ACetylene-Addition“

- *Teilchenagglomeration*

Ab einem bestimmten Punkt in der Verbrennungszone beginnen Rußteilchen zu agglomerieren, d. h. sie haften aneinander und bilden kettenartige Strukturen bestehend aus sog. Primärpartikeln mit einem Durchmesser von ca. 10 nm. Im Gegensatz zu Koagulationsprozessen behalten diese Primärpartikel jedoch ihre Struktur und sind auch nach der Agglomeration unter dem Mikroskop zu identifizieren. Experimentelle Daten lassen erwarten, daß dieser Prozeß nicht in frühen Verbrennungszonen stattfindet, sondern daß er mit gealterten Rußteilchen stattfindet. Die kettenartigen Strukturen wurden durch TEM-Aufnahmen⁶ analysiert in Bezug auf ihre fraktale Struktur [Meg90, Kö92, Pur93, Kö94, Ros94, Kö95]. Die Morphologie dieser Agglomerate beeinflusst die Interpretation von optischen Anregungsmessungen [Kö95].

Experimentell werden der Rußvolumenbruch, die Teilchenzahldichte von Ruß und der Teilchendurchmesser von Rußteilchen im allgemeinen durch eine Kombination von Laserstrahlextinktionsmethode mit Streulichtmessungen vermessen. Für die Auswertung beider Methoden wird angenommen, daß die Messungen im Rayleigh-Bereich⁷ durchgeführt werden [Sch94]. Weiterhin ist die Annahme von kugelförmigen Rußteilchen notwendig, die außerdem eine homogene und optisch isotrope Struktur besitzen und es muß vorausgesetzt werden, daß keine Mehrfachstreuung stattfindet. Sind der komplexe Brechungsindex und die Standardabweichung, die die Form der logarithmischen Verteilungsfunktion charakterisiert, bekannt, kann der Rußvolumenbruch aus Extinktionsmessungen mit dem Lambert-Beerschen Gesetz direkt bestimmt werden. Zur Bestimmung von Teilchenzahldichte und mittlerem Radius muß die Extinktionsmessung kombiniert werden mit Streulichtmessungen zur Bestimmung eines Streukoeffizienten.

Zur Optimierung der Untersuchungsmethoden schlagen DOBBINS *et al.* ein verbessertes Aggregatmodell vor, das deutliche Unterschiede zum herkömmlichen Rayleighmodell zeigt (30 %). CHOI *et al.* stellen Abweichungen fest, wenn sie ihre gravimetrisch bestimmten Rußvolumenanteil mit den Ergebnissen aus Laserstrahlextinktionsmessungen vergleichen (Faktor Zwei). Weiterhin ist der Wert des komplexen Brechungsindex nicht genau genug bekannt. Es gibt Anzeichen dafür, daß er sowohl brennstoffabhängig ist als auch innerhalb einer Flamme nicht konstant ist [Cha89].

Zur Temperaturbestimmung in rußenden Flammen werden pyrometrische Verfahren entweder nach der Teilchentemperaturmethode oder nach der Natrium-D-Linienumkehr-Methode verwendet. Beide basieren auf dem Prinzip, daß die Leistung der von den Teilchen emittierten thermischen Strahlung mit der eines kalibrierten Strahlers verglichen wird. Der Nachteil dieser Methoden ist, daß das Ergebnis eine entlang der optischen Achse gemittelten Temperatur darstellt.

In Stoßwellenrohren kann die Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle in

⁶TransmissionsElektronenMikroskopie

⁷Der Teilchenumfang ist größer als ein Drittel der verwendeten Wellenlänge.

der Meße ebene mit Hilfe des idealen Gasgesetzes und der thermodynamischen Zustandsgleichung aus den Anfangsbedingungen berechnet werden. Zur Massenbestimmung von Proben werden diese zunächst mit Hilfe eines Elektronenstrahls ionisiert. Anschließend wird die Masse anhand eines Quadropolmassenspektrometers bestimmt. Dessen Arbeitsprinzip beruht darauf, daß ein bestimmter Bereich, in dem für Ionen mit einem bestimmten Verhältnis Ladung zu Masse eine stabile Flugbahn durch das Quadropolfeld erreicht wird, durch die Parameter des Quadropolmassenspektrometers festgelegt ist.

ZHAO und LADOMMATOS haben kürzlich eine Übersicht der optischen Diagnostik für Ruß in Dieselmotoren veröffentlicht [Zha98].

1.3 Ziele und Gliederung dieser Arbeit

Im Jahre 1989 entwickelten DEUFLHARD und WULKOW [Deu89] eine effiziente Methode zur numerischen Behandlung von Systemen von Differentialgleichungen, wie sie aus der Polymerchemie herrühren. Mit dieser sog. diskreten Galerkin-Methode ist es möglich, mit einer endlichen Zahl von gewöhnlichen Differentialgleichungen ein System von Polymeren beliebiger Größe zu beschreiben. Erste Anwendungen dieser Methode zeigen vielversprechende Erfolge [Bud91].

Vor diesem Hintergrund entstand Anfang der 90er Jahre am Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik in Berlin das Programmpaket MACRON als erstes Simulationspaket, das die diskrete Galerkin-Methode numerisch umsetzt und an Beispielsystemen der Polymerchemie von Radikalen erfolgreich anwendet [Ack90]. Analog zur Polymerchemie wird auch in der Rußforschung das Ensemble der verschiedenen Rußpartikel nicht durch die Konzentrationen der einzelnen Teilchen unterschiedlicher Größe beschrieben sondern durch eine Verteilungsfunktion bezüglich einer diskreten Variablen, so daß eine Anwendung der diskreten Galerkin-Methode auch auf die Problematik der Rußbildung möglich ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, aufbauend auf dem vorhandenen Programmpaket MACRON, die Applikation des mathematischen Konzeptes der diskreten Galerkin-Methode auf die Simulation der Rußbildung in homogenen Verbrennungssystemen durchzuführen. Dazu werden im Kapitel 2 zunächst die physikalisch-chemischen Grundlagen homogener Verbrennung vorgestellt.

Für einen effektiven Einsatz dieses Softwarepaketes ist es notwendig, den schon vorhandenen Satz an auswählbaren Typen von Polymerreaktionen um solche zu erweitern, die für die Modellierung der Rußbildung charakteristisch sind. Einige dieser neuen Reaktionsarten werden bereits in einer früheren Arbeit vorgeschlagen [EG95].

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt darin, das sog. analytische Vorbehandeln⁸ für diese Gruppe von neuen Reaktionstypen durchzuführen. Darunter versteht man die Umsetzung der Charakteristika einer jeden Reaktionsart, z. B.

⁸engl.: „analytical preprocessing“

des Polymerwachstums, in eine mathematische Beschreibung, die eine Vorschrift für die zeitliche Änderung der Polymergrößenverteilung definiert.

Nach einer Einführung in den mathematischen Komplex der diskreten Galerkin-Theorie (Abschnitt 3.1) und einer Übersicht der erweiterten Liste der Polymerreaktionen (Abschnitt 3.2) werden in den Abschnitten 3.3 und 3.4 das analytische Vorbehandeln für ausgewählte Reaktionsarten durchgeführt. Abschnitt 3.5 beschäftigt sich mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Programmänderungen.

Die neu implementierten Reaktionen werden einzeln im Abschnitt 4.1 an kleinen Modellmechanismen auf ihre Korrektheit untersucht. Als Anwendung werden in der vorliegenden Arbeit zunächst Simulationsrechnungen an im Vergleich zur Rußbildung einfachen Modellsystemen durchgeführt. So werden mit dem Programmpaket MACRON sowohl der Prozeß der Kondensation von Eisendampf während des thermischen Zerfalls von Eisenpentacarbonyl (Abschnitt 4.2) als auch der thermische Zerfall von Kohlenstoffsuboxid (Abschnitt 4.3) unter gleichzeitiger Bildung von rußähnlichen Kohlenstoffclustern hinter reflektierten Stoßwellen modelliert. Während das erste Modellbeispiel nur indirekt mit der Rußforschung zusammenhängt⁹, kann insbesondere letzteres als gute Vorbereitung zur Modellierung der Rußbildung dienen, da viele Eigenschaften der Produkte des thermischen Zerfalls von Kohlenstoffsuboxid für andere Kohlenstoffsysteme sachdienlich sein können.

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines chemischen Reaktionsmechanismus (Abschnitt 5.1), der einen vorhandenen n-Butan-Mechanismus (C_1 - C_4) um einen Teilmechanismus erweitert, der unter brennstoffreichen Bedingungen den Aufbau von PAK-Molekülen aus kleinen Molekülen der Gasphase mit Hilfe von Elementarreaktionen modelliert. Dazu wird das Programmpaket MACRON erweitert zum einen, um Eigenschaften von Reaktionsmechanismen, z. B. druckabhängige Reaktionen nach dem Troe-Formalismus, handhaben zu können, und zum anderen, um die erzielten Ergebnisse zu analysieren, z. B. mit einer Reaktionsflußanalyse, und zu kontrollieren, z. B. durch die Berechnung der Massenbilanz unter Berücksichtigung der mit der diskreten Galerkin-Methode berechneten Polymere. Neben den Teilchenkonzentrationen sowohl der Spezies der Gasphase als auch der Polymere erhält man gleichzeitig Informationen über die Größenverteilung der Polymere, so daß mit dem erweiterten Programmpaket MACRON ein direkter Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Meßgrößen, wie z. B. Volumenanteil, Teilchendurchmesser und Teilchenzahl möglich ist.

Der erweiterte Reaktionsmechanismus der Gasphase wird im Abschnitt 5.2 an verschiedenen Stoßwellenrohrexperimenten mit unterschiedlichen Anfangsbedingungen (Brennstoff, Druck, Temperatur, Äquivalenzverhältnis) getestet und ana-

⁹Eisencluster sind als Additive in der Literatur vielfach in der Diskussion, als Orte der bevorzugten Rußkeimbildung zu dienen.

lysiert. Aufbauend auf diesem erweiterten Reaktionsmechanismus der Gasphase wird im Abschnitt 5.3 ein Rußmechanismus entwickelt, der die charakteristischen Prozesse der Rußbildung beinhaltet. Wie zu Beginn der Einleitung geschildert, sind das die Keimbildung aus den PAK, die Oberflächenreaktionen des Wachstums und der Oxidation und die Koagulation. Die Teilchenagglomeration mit ihrem fraktalen Charakter soll nicht Aufgabe dieser Arbeit sein. Ebenfalls nicht berücksichtigt werden in dieser Arbeit Strahlungsprozesse aufgrund der nicht vorhandenen Ortsabhängigkeit in homogenen Verbrennungssystemen und Teilchengrößenabhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten von Polymerreaktionen. Letzteres ist nur mit Programmpaketen möglich, die eine von der in dieser Arbeit verwendeten diskreten Galerkin-Methode abweichende sog. diskrete Galerkin *h-p*-Methode verwenden [Wul96].

Der in dieser Arbeit aufgestellte Gesamtmechanismus, bestehend aus erweitertem Reaktionsmechanismus der Gasphase und dem Rußmechanismus, wird im Abschnitt 5.4 an einem Stoßwellenrohrversuch unter brennstoffreichen Bedingungen und hohem Druck getestet.

Das Zündverhalten von Brennstoffen und die Rußbildung im Hochdruckbereich rücken immer stärker ins Interesse der Anwender [Sto98, Poo98], weil viele kommerziellen Verbrennungssysteme heute unter hohem Druck gefahren werden. Um das Verbrennungsverhalten und die Rußbildung detailliert innerhalb einer kompletten Motorengeometrie mit der heutigen Computerkapazität berechnen zu können, ist ein weiteres Reduzieren der Zahl der Differentialgleichungen über das mit Hilfe der diskreten Galerkin-Methode hinaus zwingend erforderlich. Die vorliegende Arbeit schließt im Kapitel 6 daher mit einigen Überlegungen und daraus resultierenden Simulationsrechnungen sog. Zweigleichungsmodellen, die zur Berechnung der Rußbildung in dreidimensionalen Geometrien eingesetzt werden. Das Modell beruht auf rein empirischen Beziehungen für die charakteristischen Prozesse der Rußbildung. Es kann daher nicht unter Bedingungen eingesetzt werden, für die es nicht kalibriert wurde, wie sie z. B. bei Wechsel der Brennstoffart oder der thermodynamische Umgebungsvariablen auftreten. Ergebnisse der Modellierung der Rußbildung mit Hilfe der diskreten Galerkin-Methode dagegen können als Kalibrierung für solche sehr vereinfachten, aber deswegen auch Rechenzeit sparenden Modellen dienen.

Im Anhang ist eine Übersicht der verwendeten Symbole und der chemischen Spezies und ein Abdruck des entwickelten Reaktionsmechanismus dargestellt.

2 Physikalisch-chemische Grundlagen homogener Verbrennung

2.1 Die allgemeinen Erhaltungsgleichungen

Eine mathematische Modellierung chemisch reaktiver Strömung wird durch die Lösung der dem System zugrundeliegenden Erhaltungsgleichungen ermöglicht [War99, Hir49]. Diese sog. Navier-Stokes-Gleichungen beschreiben die Erhaltung der Gesamtmasse, die Erhaltung der Speziesmassen, die Erhaltung des Impulses und die Erhaltung der Energie. Sie sollen im folgenden makroskopisch entwickelt werden.

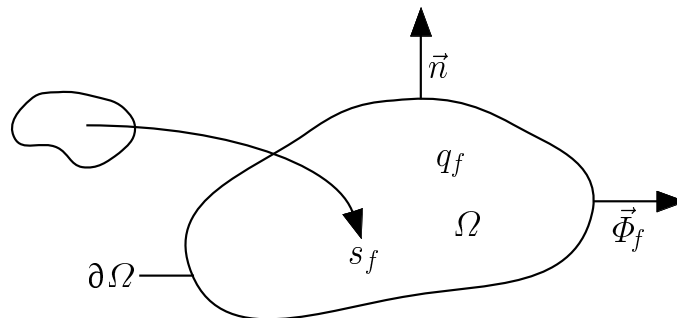


Abbildung 2.1: Änderung einer extensiven Größe F in einem Volumenelement Ω [Ruf98].

Betrachtet man ein beliebig geformtes Volumenelement Ω mit der Oberfläche $\partial\Omega$ im 3-dimensionalen Raum, so läßt sich eine extensive Größe $F(t)$ zu einem gegebenen Zeitpunkt t durch Integration ihrer zugehörigen Dichteverteilung $f(\vec{r}, t) = dF/dV$ (\vec{r} = Ortsvektor, dV = differentielles Volumenelement) über das gesamte Volumenelement Ω darstellen als [Hir64, Wil85]

$$F(t) = \int_{\Omega} f(\vec{r}, t) dV. \quad (2.1)$$

Eine Änderung einer extensiven Größe $F(t)$ kann durch drei verschiedene Prozesse (vgl. Abbildung 2.1) erfolgen:

1. Änderung durch einen Fluß $\vec{\Phi}_f \vec{n} dS$ durch die Oberfläche $\partial\Omega$ des Volumenelementes (bedingt z. B. durch Diffusion, Wärmeleitung, Reibungskräfte, Konvektion usw.), wobei \vec{n} den Normalenvektor zur Oberfläche, dS ein differentielles Oberflächenelement und die Stromdichte $\vec{\Phi}_f$ die Menge F , die pro Zeit- und Oberflächeneinheit fließt, beschreibt.
2. Änderung durch einen Quellterm q_f (z. B. durch chemische Reaktion) im Innern des Volumenelementes.

3. Änderung durch Fernwirkung s_f (z.B. Wärmestrahlung und Gravitation) von außerhalb in das Innere des Volumenelementes Ω .

Die zeitliche Änderung der betrachteten Größe F

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV \quad (2.2)$$

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

$$\int_{\Omega} \frac{\partial f}{\partial t} dV + \int_{\partial\Omega} \vec{\Phi}_f \vec{n} dS = \int_{\Omega} q_f dV + \int_{\Omega} s_f dV. \quad (2.3)$$

Unter Verwendung des Gaußschen Integralsatzes [Bou73] läßt sich das Oberflächenintegral für die Änderung der Größe F infolge des Flusses $\vec{\Phi}_f \vec{n}$ durch ein Volumenintegral ersetzen:

$$\int_{\partial\Omega} \vec{\Phi}_f \vec{n} dS = \int_{\Omega} \operatorname{div} \vec{\Phi}_f dV. \quad (2.4)$$

Führt man nach dem Einsetzen von Gleichung (2.4) in Gleichung (2.3) den Grenzübergang $\Omega \rightarrow 0$ durch, so erhält man für ein betrachtetes infinitesimal kleines Volumenelement

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{\Phi}_f = q_f + s_f. \quad (2.5)$$

Im folgenden werden aus dieser allgemeinen Gleichung die Bilanzgleichungen für Masse, Energie und Impuls hergeleitet [Bir60, Hir49].

2.1.1 Erhaltung der Gesamtmasse

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

$$f_m = \rho(\vec{r}), \quad (2.6)$$

$$\vec{\Phi}_m = \rho \vec{v} \quad (2.7)$$

mit der Massendichte ρ und der Geschwindigkeit \vec{v} . Da sich die Gesamtmasse nicht ändert, treten weder Quell- noch Fernwirkungsterme auf ($q_m = 0$, $s_m = 0$). Somit geht Gleichung (2.5) über in

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0, \quad (2.8)$$

der sog. Massenerhaltungsgleichung bzw. Kontinuitätsgleichung [Hir49, Bir60].

2.1.2 Erhaltung der Speziesmassen

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

$$f_{m_i} = \rho_i = w_i \rho, \quad (2.9)$$

$$\vec{\Phi}_{m_i} = \rho_i (\vec{v} + \vec{v}_i^{\text{D}}), \quad (2.10)$$

$$q_{m_i} = M_i \dot{\omega}_i, \quad (2.11)$$

$$s_{m_i} = 0 \quad (2.12)$$

mit $w_i =$ Massenbruch, $\vec{v} =$ mittlere Strömungsgeschwindigkeit, $\vec{v}_i^{\text{D}} =$ Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchensorte i relativ zur Geschwindigkeit des Massenschwerpunktes, $\dot{\omega}_i =$ Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i (molare Skala) und $M_i =$ molare Masse der Teilchensorte i . Definiert man die Diffusionsstromdichte $\vec{j}_i = \rho_i \vec{v}_i^{\text{D}}$, so ergibt sich als Erhaltungsgleichung für die Speziesmassen [Bir60, Hir64]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i \vec{v}) + \text{div} \vec{j}_i = M_i \dot{\omega}_i. \quad (2.13)$$

2.1.3 Erhaltung des Impulses

Betrachtet man den Impuls $\vec{p} = m\vec{v}$, so ist die Dichte $f_{\vec{p}}$ durch die Impulsdichte $\rho\vec{v}$ bestimmt. Die Impulsstromdichte $\vec{\Phi}_{\vec{p}}$ setzt sich aus einem konvektiven $\rho\vec{v} \otimes \vec{v}$ und einem auf Druck- und Reibungskräften beruhenden Anteil $\bar{\bar{p}}$, der die Impulsänderung beschreibt, zusammen. Während kein Quellterm $q_{\vec{p}}$ auftritt, existiert als Fernwirkung die Gravitation \vec{g} . Somit gelten

$$f_{\vec{p}} = \rho\vec{v}, \quad (2.14)$$

$$\vec{\Phi}_{\vec{p}} = \rho\vec{v} \otimes \vec{v} + \bar{\bar{p}}, \quad (2.15)$$

$$q_{\vec{p}} = 0, \quad (2.16)$$

$$s_{\vec{p}} = \rho\vec{g}, \quad (2.17)$$

wobei $\bar{\bar{p}}$ den Drucktensor und \otimes das dyadische Produkt zweier Vektoren darstellen.

Durch Einsetzen dieser Beiträge in Gleichung (2.5) ergibt sich die Impulserhaltungsgleichung [Bir60, Hir64]:

$$\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} + \text{div}(\rho\vec{v} \otimes \vec{v}) + \text{div} \bar{\bar{p}} = \rho\vec{g}. \quad (2.18)$$

2.1.4 Erhaltung der Energie

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

$$f_e = \rho e, \quad (2.19)$$

$$\vec{\Phi}_e = \rho e \vec{v} + \bar{p} \vec{v} + \vec{j}_q, \quad (2.20)$$

$$q_e = 0, \quad (2.21)$$

$$s_e = q_r. \quad (2.22)$$

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

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

$$f_e = \rho e = \rho u + \rho G + \frac{1}{2} \rho |\vec{v}|^2, \quad (2.23)$$

mit $G =$ zeitunabhängiges Potential und $\vec{g} = -\text{grad } G$, resultiert die Erhaltungsgleichung der spezifischen inneren Energie u [Bir60, Hir64]:

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \text{div}(\rho u \vec{v} + \vec{j}_q) + \bar{p} : \text{grad } \vec{v} = q_r, \quad (2.24)$$

wobei $:$ die doppelte Verjüngung zweier Tensoren bezeichnet. Hieraus gewinnt man unter Berücksichtigung der Beziehung $\rho h = \rho u + p$ die Erhaltungsgleichung für die spezifische Enthalpie h [Bir60, Hir64]:

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v} h + \vec{j}_q) + \bar{p} : \text{grad } \vec{v} - \text{div}(\rho \vec{v}) = q_r. \quad (2.25)$$

Im folgenden sollen die Erhaltungsgleichungen für die Gesamtmasse (2.8), der Speziesmassen (2.13), des Impulses (2.18) und der Energie (2.25) auf das dieser Arbeit zugrundeliegende homogene Verbrennungssystem angewandt werden.

2.2 Homogene Reaktionssysteme

Viele instationäre Verbrennungsprozesse lassen sich in guter Näherung als räumlich homogen betrachten und als solche auch mathematisch modellieren. Dazu gehören die Selbstzündung von Gasgemischen im Stoßwellenrohr, die Verbrennung in einem idealen Rührreaktor oder die Zündung in Verdichtungsmaschinen. In solchen homogenen Systemen treten keine Konzentrations-, Druck- und

Temperaturgradienten auf und somit auch keine Transportphänomene, wie z. B. Diffusion, Konvektion, Wärmestrahlung oder Wärmeleitung. Die Erhaltungsgleichung des Impulses (2.18) ist damit in homogenen Systemen ohne Aussage. Dies stellt für die Modellierung eine erhebliche Vereinfachung dar, da sich aus dem partiellen Differentialgleichungssystem ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem ergibt [Maa88]. Eine weitere Vereinfachung ist die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes.

2.2.1 Erhaltungsgleichungen nulldimensionaler Systeme

Aus den oben hergeleiteten Erhaltungsgleichungen lassen sich die benötigten Gleichungen durch Anpassen an das nulldimensionale System darstellen:

1. Erhaltung der Gesamtmasse:

Die Kontinuitätsgleichung (2.8) wird durch eine Differentialgleichung ersetzt, welche die zeitlich konstante Masse beschreibt:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{\partial(\rho V)}{\partial t} = 0. \quad (2.26)$$

2. Erhaltung der Speziesmasse:

Aus Gleichung (2.13) erhält man

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = M_i \dot{\omega}_i. \quad (2.27)$$

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

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = \frac{M_i}{\rho} \dot{\omega}_i. \quad (2.28)$$

3. Erhaltung der Energie:

Mit den thermodynamischen Beziehungen $h = \sum_i w_i h_i$ und $dh_i = c_{p_i} dT$ geht Gleichung (2.25) über in

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{\rho C_p} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{\rho C_p} \sum_i h_i M_i \dot{\omega}_i = 0 \quad (2.29)$$

mit der molaren Wärmekapazität C_p und der spezifischen Enthalpie h_i der Spezies i .

4. Ideales Gasgesetz:

$$p = c R T. \quad (2.30)$$

Es beschreibt mit der allgemeinen Gaskonstante R die Beziehung zwischen dem Druck p , der Konzentration c und der Temperatur T .

Das Gleichungssystem umfaßt $N_S + 2$ gewöhnliche Differentialgleichungen – zur Erhaltung der Teilchenmasse N_S Gleichungen für die Spezies und jeweils eine Gleichung zur Erhaltung der Energie und der Gesamtmasse – und eine algebraische Gleichung (ideales Gasgesetz). Als Lösung erhält man die Konzentration aller N_S Spezies, den Druck und die Temperatur des betrachteten Modellsystems.

2.2.2 Lösung der Erhaltungsgleichungen nulldimensionaler Systeme

Das Auftreten chemischer Quellterme in den Erhaltungsgleichungen hat Konsequenzen für die Art des numerischen Verfahrens, welches zur Lösung des Differentialgleichungssystems eingesetzt wird. Da sich die Zeitskala der chemischen Elementarreaktionen über einen sehr weiten Bereich erstreckt – es gibt sowohl extrem schnelle als auch langsame Reaktionen – stellt sich das System der Erhaltungsgleichungen als steif dar, wobei sich die chemischen Zeitskalen mathematisch aus den Eigenwerten der Jakobi-Matrix des Gleichungssystems ergeben. Als Steifigkeitsgrad bezeichnet man das Verhältnis von größtem und kleinstem negativen Eigenwert der Jakobi-Matrix; somit charakterisiert die Steifigkeit die maximalen Unterschiede in den beteiligten Zeitskalen. Die exakte Lösung des Differentialgleichungssystems erfordert die Berücksichtigung aller auftretenden Zeitskalen, selbst wenn nur die langsamen geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen von Interesse sind. Numerisch neigen steife Systeme zu instabilem Verhalten, ein Problem, das sich jedoch durch Verwendung impliziter Lösungsverfahren kontrollieren läßt.

Das in dieser Arbeit verwendete Programmpaket **MACRON** entstand aus der Erweiterung des Programmpaketes **LARKIN** durch die im nächsten Kapitel zu beschreibende diskrete Galerkin-Methode. In beiden Programmpaketten ist ein semiimplizites Extrapolationsverfahren **EULSIM** nach **DEUFLHARD *et al.*** implementiert, das insbesondere zur Behandlung von großen steifen Differentialgleichungssystemen entwickelt wurde. Einzelheiten dazu sind in der einschlägigen Literatur [Deu81, Deu85, Deu86] zu finden.

2.3 Thermodynamische Größen

Führt man die Definition von Standardbedingungen (üblich sind: $T^0 = 298.15$ K und $p^0 = 10^5$ Pa) ein, so lassen sich Absolutwerte für die spezifische Enthalpie h_i und Entropie s_i berechnen [War99]:

$$h_i^0(T) = h_{i,T^0} + \int_{T^0}^T c_{p_i}(T') dT' , \quad (2.31)$$

$$s_i(T, p) = s_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p_i}(T')}{T'} dT' - \int_{p^0}^{p_i} \frac{R}{pM_i} dp . \quad (2.32)$$

Bei der numerischen Simulation werden die thermodynamischen Größen zur effizienteren Berechnung hingegen in Form von Polynomansätzen angenähert. Sie sind für eine Vielzahl von Stoffen als Funktion der Temperatur in den JANAF-Tabellen [Cha85] aufgelistet. Hierbei handelt es sich zu einem überwiegenden Teil um spektroskopisch gemessene bzw. theoretisch berechnete Daten. Zur numerischen Behandlung werden die thermodynamischen Größen durch Polynomansätze genähert. Hierbei wird die molare Wärmekapazität bei konstantem Standarddruck $C_{p_i}^0(T)$ als Polynom 4. Grades dargestellt [Bur93, War99]:

$$\frac{C_{p_i}^0(T)}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4. \quad (2.33)$$

Errechnet man aus $C_{p_i}^0(T)$ die molare Enthalpie $H_i^0(T)$ und molare Entropie $S_i^0(T)$ bei Standarddruck, so ergeben sich als Integrationskonstanten zwei weitere Koeffizienten $a_6 = H_i^0(298\text{K})/R$ und $a_7 = S_i^0(298\text{K})/R$. Um einen großen Temperaturbereich hinreichend genau beschreiben zu können, verwendet man zwei unterschiedliche Datensätze für niedrige ($T < 1000$ K) und hohe ($T > 1000$ K) Temperaturen. Dabei muß darauf geachtet werden, daß bei dem Wechsel der beiden Datensätze bei einer Temperatur von 1000 K die Stetigkeit der Zustandsgrößen C_p , H und S als Funktion der Temperatur erhalten bleibt.

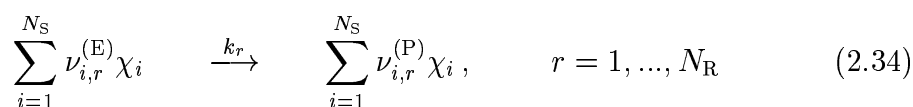
2.4 Reaktionskinetik

2.4.1 Elementarreaktionen

Detaillierte Reaktionsmechanismen basieren auf dem Konzept der Elementarreaktionen. Diese Elementarreaktionen laufen auf molekularer Ebene genau so ab, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt [War99, Hom75], womit sich vorteilhafterweise eine Reaktionsordnung ergibt, die mit der Reaktionsmolekularität identisch ist und keine Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen zeigt. Für einzelne Elementarreaktionen sind die Geschwindigkeitskoeffizienten experimentell oft nur in bestimmten Temperaturbereichen zugänglich. Geschwindigkeitskoeffizienten außerhalb der vermessenen Temperaturbereiche erhält man durch einen mathematischen Fit sämtlicher experimenteller Daten nach einem erweiterten Arrhenius-Ansatz.

2.4.2 Bildungsgeschwindigkeit und Arrhenius-Gleichung

Allgemein läßt sich ein Reaktionsmechanismus aus N_R Elementarreaktionen und N_S enthaltenen Spezies darstellen durch das Gleichungssystem



mit dem Stoffsymbol χ_i für die chemische Spezies i und den stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{i,r}^{(E)}$, $\nu_{i,r}^{(P)}$ des Stoffes i in der Reaktion r [War99].

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

$$\dot{\omega}_i = \sum_{r=1}^{N_R} (\nu_{i,r}^{(P)} - \nu_{i,r}^{(E)}) k_r \prod_{i=1}^{N_R} c_i^{\nu_{i,r}^{(E)}}, \quad (2.35)$$

wobei die Konzentration c_i gegeben ist durch

$$c_i = \frac{p}{RT} \frac{w_i}{\sum_j \frac{w_j}{M_j}}. \quad (2.36)$$

Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_r erhält man aus einer modifizierten Form des Arrhenius-Gesetzes:

$$k_r(T) = A_r T^{b_r} \exp\left(-\frac{E_{a_r}}{RT}\right), \quad (2.37)$$

in dem die Temperaturabhängigkeit von k_r zum Ausdruck kommt. Es sind A_r der präexponentielle Faktor, b_r der Temperaturexponent und E_{a_r} die Aktivierungsenergie.

2.4.3 Rückreaktionen

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

$$k_r^{-1}(T) = \frac{k_r(T)}{K_{c_r}(T)}. \quad (2.38)$$

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

$$K_{c_r}(T) = K_{p_r}(T) \left(\frac{p^0}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^{N_R} (\nu_{i,r}^{(P)} - \nu_{i,r}^{(E)})} \quad (2.39)$$

mit

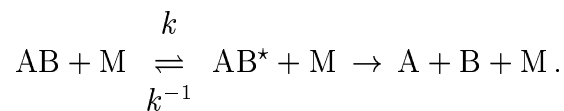
$$K_{p_r}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_R \bar{G}_r^0}{RT}\right), \quad (2.40)$$

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

Im Falle unzureichend bekannter thermodynamischer Daten der an der Reaktion beteiligten Spezies finden die theoretisch berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion jedoch keine Anwendung. Hier greift man explizit auf experimentell bestimmte Geschwindigkeitskoeffizienten für Hin- und Rückreaktion zurück. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskoeffizienten muß bei einer neuen Systemtemperatur auch ein neuer Reaktionskoeffizienten für die Rückreaktion berechnet werden.

2.4.4 Druckabhängige Reaktionen

Im obigen Abschnitt wurde mit der Arrhenius-Gleichung eine Beziehung für die Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten vorgestellt. Diese macht jedoch keine Aussage über deren Druckabhängigkeit, die bei Dissoziations- bzw. Rekombinationsreaktionen auftreten kann. Ein einfaches Modell für unimolekulare Reaktionen liefert der Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus (1922) [Atk87, War99]. Ein unimolekularer Zerfall eines Moleküls ist danach nur möglich, wenn das Molekül durch äußere Energieanregung über ausreichend Energie zum Bindungsbruch verfügt:



Aus dem Modell leiten sich zwei Grenzfälle ab:

- Im Niederdruckbereich ist die Konzentration des Stoßpartners M gering und die thermische Anregung zu dem aktivierten Komplex AB* geschwindigkeitsbestimmend. Die Reaktion ist somit 2. Ordnung und es gilt: $k = k_0 c_M$. Für einige Reaktionen, z. B. des H₂-O₂-Systems, sind für bestimmte Stoßpartner (M = H₂, N₂, Ar) die Geschwindigkeitskoeffizienten für niedrige Drücke (k_0) bekannt. Die Wirksamkeit des Stoßpartners M in einer Reaktion wird anhand der Stoßeffectivitäten $\eta_{M,i}$ berücksichtigt [War84]. Die Konzentration c_M des Stoßpartners berechnet sich dann aus der Summe der Stoßeffectivitäten eines Stoffes multipliziert mit der jeweiligen Konzentration:

$$c_M = \sum_{i=1}^{N_S} \eta_{M,i} c_i. \quad (2.41)$$

- Im Hochdruckbereich kann man alle Moleküle AB als angeregt betrachten, wobei der Zerfall von AB* geschwindigkeitsbestimmend wird. Es ergibt sich ein Zeitgesetz 1. Ordnung mit $k = k_\infty$. Dies gilt insbesondere für den thermischen Zerfall der höheren Kohlenwasserstoffe ($n_C > 3$), deren Geschwindigkeitskoeffizienten nahezu druckunabhängig sind.

Zwischen diesen Extremfällen existiert ein Übergangsbereich, der von der Natur des betrachteten Moleküls abhängt. Für kleine Moleküle liegt er bei höheren Drücken und ist breiter ausgeprägt als für große vielatomige Teilchen. Gerade dieser Übergangsbereich kann durch den einfachen Lindemann-Ansatz nicht wiedergegeben werden. Eine korrekte Beschreibung liefert die Theorie der unimolekularen Reaktionen, welche die unterschiedlichen Anregungsmoden des aktivierten Komplexes AB^* berücksichtigt [Hom75].

Der von TROE entwickelte Formalismus [Tro83, Gil83] stellt einen modifizierten Lindemann-Hinshelwood-Ansatz dar und wird folgendermaßen berechnet:

$$k = \frac{k_0 k_\infty c_M}{k_0 c_M + k_\infty} \cdot F, \quad (2.42)$$

$$k_0 = A_0 T^{b_0} \exp\left(-\frac{E_{a_0}}{RT}\right), \quad (2.43)$$

$$k_\infty = A_\infty T^{b_\infty} \exp\left(-\frac{E_{a_\infty}}{RT}\right). \quad (2.44)$$

F ist ein Verbreiterungsfaktor, der die Form des Übergangsbereiches bestimmt. Mit $F = 1$ folgt der einfache Lindemann-Hinshelwood-Ansatz. Die Berechnung von F ergibt sich [Tro83, Gil83]:

$$\log(F) = \frac{\log(F_{\text{cent}})}{1 + \left(\frac{\log(P_r) + c}{n - d(\log(P_r) + c)}\right)^2}, \quad (2.45)$$

wobei

$$P_r = \frac{k_0 c_M}{k_\infty}, \quad (2.46)$$

$$c = -0.4 - 0.67 \log(F_{\text{cent}}), \quad (2.47)$$

$$n = 0.75 - 1.27 \log(F_{\text{cent}}), \quad (2.48)$$

$$d = 0.14 \quad (2.49)$$

mit

$$F_{\text{cent}} = (1 - a) \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T^{**}}{T}\right). \quad (2.50)$$

Die beiden ersten Summanden in Gleichung (2.50) sind unter atmosphärischen Temperaturbedingungen relevant, wohingegen der letzte Term nur bei hohen Temperaturen Bedeutung erlangt. Die Parameter a, T^*, T^{**} und T^{***} sind reaktionsspezifisch und für verschiedene Reaktionen in Berichten der „Commission of European Communities“ (CEC) tabelliert [Bau92, Bau94].

2.5 Methoden zur Analyse von Reaktionsmechanismen

Die Komplexität detaillierter Reaktionsmechanismen zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen erfordert analytische Hilfsmittel, um deren innere Struktur leichter erfassen und darüber hinaus verbessern zu können [War99]. Man unterscheidet hier die Methoden der Sensitivitätsanalysen (Empfindlichkeitsanalysen) und der Reaktionsflußanalysen.

2.5.1 Sensitivitätsanalyse

Sensitivitätsanalysen zeigen den Einfluß einer Systemgröße auf eine andere an. Insbesondere lassen sich aus ihnen sowohl für instationäre als auch für stationäre Verbrennungsmodelle die geschwindigkeitsbestimmenden Elementarreaktionen eines Reaktionsmechanismus identifizieren und tragen somit grundlegend zum Verständnis der chemischen Vorgänge bei.

Die Zeitgesetze für einen Reaktionsmechanismus von N_R Reaktionen und N_S Spezies werden in Form eines Systems von gewöhnlichen Differentialgleichungen geschrieben:

$$\begin{aligned} \frac{dc_i}{dt} &= F_i(c_1, \dots, c_{N_S}; k_1, \dots, k_{N_R}), \\ c_i(t = t_0) &= c_i^0, \quad i = 1, 2, \dots, N_S. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Dabei ist die Zeit t die unabhängige Variable, die Konzentrationen c_i sind die abhängigen Variablen und k_r ($r = 1, 2, \dots, N_R$) sind die Parameter des Systems. Die Anfangsbedingungen werden durch c_i^0 festgelegt. Bei einer praktischen Analyse von Reaktionsmechanismen interessiert nun die Abhängigkeit der Konzentrationen c_i von den Geschwindigkeitskoeffizienten k_r . Diese manifestiert sich in den Sensitivitäten, wobei man zwischen absoluten ($E_{i,r}$) und relativen ($E_{i,r}^{(\text{rel})}$) Sensitivitäten unterscheidet:

$$E_{i,r} = \frac{\partial c_i}{\partial k_r} \quad \text{bzw.} \quad E_{i,r}^{(\text{rel})} = \frac{k_r}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_r} = \frac{\partial \ln(c_i)}{\partial \ln(k_r)}.$$

Da eine exakte analytische Bestimmung der Sensitivitäten anhand einer Störungsrechnung einen nicht vertretbaren Rechenaufwand darstellen würde, werden die Sensitivitätskoeffizienten nach einer bei MAAS [Maa88] vorgestellten Methode ermittelt. Hierbei leitet man aus Gleichung (2.51) mittels partieller Differentiation ein Differentialgleichungssystem für die Sensitivitätskoeffizienten ab:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial k_r} \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right) &= \frac{\partial}{\partial k_r} F_i(c_1, \dots, c_{N_S}; k_1, \dots, k_{N_R}), \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial c_i}{\partial k_r} \right) &= \left(\frac{\partial F_i}{\partial k_r} \right)_{c_l, k_l \neq r} + \sum_{n=1}^{N_S} \left\{ \left(\frac{\partial F_i}{\partial c_n} \right)_{c_l \neq n, k_l} \left(\frac{\partial c_n}{\partial k_r} \right)_{k_l \neq j} \right\}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Diese Gleichungen bilden ein lineares Differentialgleichungssystem, das sich numerisch lösen läßt.

2.5.2 Reaktionsflußanalyse

In den die Verbrennungsprozesse beschreibenden Reaktionsmechanismen treten zahlreiche Parallel- und Konkurrenzreaktionen auf. Hier gibt die Reaktionsflußanalyse [War99] darüber Aufschluß, welcher Prozentsatz einer Spezies i ($i = 1, \dots, N_S$) in der Reaktion r ($r = 1, \dots, N_R$) gebildet bzw. verbraucht wird. Man unterscheidet integrale und lokale Reaktionsflußanalysen.

Bei einer integralen Reaktionsflußanalyse wird die gesamte Bildung bzw. der gesamte Verbrauch einer Spezies zeit- (bei homogenen Modellen) oder ortsspezifisch (bei stationären Modellen, z. B. in Flammen) integral berechnet.

Dagegen wird in einer lokalen Reaktionsflußanalyse die Bildung bzw. der Verbrauch einer Spezies bei instationären Reaktionsmodellen (z. B. bei homogenen Mischungen) zu einem bestimmten Zeitpunkt oder bei stationären Modellen (z. B. in einer Flammenfront) an einem bestimmten Ort lokal ermittelt.

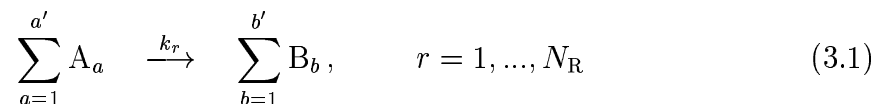
Eine Reaktion wird als wichtig betrachtet, wenn die Bildung oder der Verbrauch einer Spezies eine willkürlich zu wählende Schranke überschreitet. Hierbei gilt für die lokale Reaktionsflußanalyse ein strengeres Kriterium für die Wichtigkeit einer Reaktion, da es zu jeder Zeit bzw. an jedem Ort erfüllt sein muß.

3 Diskrete Galerkin-Methode

3.1 Theorie der diskreten Galerkin-Methode

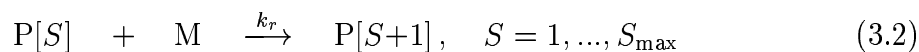
3.1.1 Einführung

Ein Reaktionssystem kann generell verschiedene Typen von kinetischen Schritten beinhalten. Die aus der Chemie der Gasphase bekannten *Elementarreaktionen* zwischen chemischen Edukten A_a und Produkten B_b besitzen die allgemeine Form¹⁰



mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_r der Reaktion r . Zur Simulation der Konzentrationsprofile der Spezies der Gasphase muß für jede Spezies eine Differentialgleichung gelöst werden¹¹.

Polymerreaktionen unterscheiden sich prinzipiell von den Elementarreaktionen. Sie werden durch bestimmte Basisschritte dargestellt, z. B. beschreibt



eine Addition einer Wachstumseinheit M an ein Polymer $P[S]$ mit dem Polymerisationsgrad¹² S . Um eine Verteilungsfunktion des Polymerisationsgrads zu erhalten, müssen für diese einzelne Polymerreaktion S_{\max} Elementarreaktionen separat gelöst werden. Die Größe von S_{\max} ist a priori nicht bekannt. Solche polymeren Reaktionssysteme besitzen damit eine sehr hohe, teilweise sogar unendliche Dimension, so daß eine effiziente numerische Lösung durch Standardsoftware hoffnungslos erscheint. In der Literatur existieren verschiedene Methoden, dieses Problem zu umgehen [Wul96]:

- i. In der *Lumping-Technik* sind bestimmte Komponenten eines Reaktionsschemas zusammengefaßt¹³ zu Superspezies, die jeweils durch eine Differentialgleichung beschrieben werden. Sie verlangt in detaillierter Form Kenntnisse über die chemischen Prozesse. In den meisten Fällen ist eine Fehlerkontrolle nicht möglich.
- ii. Beim *kontinuierlichen Modellieren* wird für den Polymerisationsgrad, der als eine kontinuierliche Variable angesehen wird, eine Differentialgleichung

¹⁰Die stöchiometrischen Koeffizienten seien hier ohne Beschränkung der Allgemeinheit zu Eins gesetzt (vgl. Gleichung (2.34)).

¹¹vgl. Abschnitt 2.2.1

¹²Die Anzahl der in einer Polymerkette vereinigten Grundbausteine.

¹³engl.: „to lump“ = „zusammenfassen“

aufgestellt. Nachteilig ist der unbekannte Modellierungsfehler, der sich insbesondere bei kleinen Polymerisationsgraden bemerkbar macht. Durch das Einführen einer kontinuierlichen Variablen ergeben sich häufig Probleme, die während der Behandlung des Polymerisationsgrads als diskrete Variable nicht auftreten würden.

- iii. *Statistische Methoden* sind zwar flexibel, was die Form der sich einstellenden Verteilung betrifft, aber sehr rechenzeitintensiv. Auch bei dieser Methode ist keine zuverlässige Fehlerbehandlung möglich.
- iv. Die *Momentenmethode* rekonstruiert die Verteilung aus ihren Momenten. Falls nicht alle (unendlich viele) Momente bekannt sind, sind zusätzliche Annahmen nötig. Der kritische Punkt dieser Methode ist die vorherige Auswahl einer Basisverteilung, die genaue Kenntnisse des zu simulierenden Prozesses verlangt, so daß sie zur Simulation von in ihren Einzelheiten unverstandenen Prozessen nicht geeignet erscheint.

3.1.2 Diskrete Galerkin-Methode

In den letzten Jahren wurde von DEUFLHARD und WULKOW [Deu89] die *diskrete Galerkin-Methode* entwickelt als eine effiziente Methode zur numerischen Behandlung von Systemen von Differentialgleichungen, wie sie aus der Beschreibung von Verteilungsfunktionen herrühren. Die Methode basiert auf einer fehlerkontrollierten Entwicklung der Verteilungsfunktion des Polymerisationsgrads durch Polynome einer diskreten Variablen, die orthogonal zu einer gewählten Gewichtungsfunktion sind. Abhängig von der gewählten Zahl der Entwicklungskoeffizienten kann die Verteilungsfunktion beliebig exakt angenähert werden. Die diskrete Galerkin-Methode erlaubt die numerische Beschreibung von polymeren Reaktionssystemen, da die Bestimmung der Verteilungsfunktion des Polymerisationsgrads zu jedem Zeitpunkt simultan durchgeführt wird zur Berechnung der Konzentrationsprofile der Spezies der Gasphase.

Startpunkt der Konstruktion der diskreten Galerkin-Methode ist die Einführung eines diskreten inneren Produktes, was der diskreten Natur der Variablen S Rechnung trägt. Formal kann es geschrieben werden als

$$(f, g) := \sum_{S=1}^{\infty} f(S, \rho) g(S, \rho) \Psi(S, \rho), \quad S = 1, 2, \dots, \quad (3.3)$$

mit f und g als Funktionen der diskreten Variablen S und $\Psi(S, \rho)$ als positive Gewichtungsfunktion mit einem Parameter ρ . Dieses Produkt induziert eine Norm

$$|f| := (f, f)^{1/2} \quad (3.4)$$

einer assoziierten orthogonalen Basis $\{l_j(S, \rho)\}_{j=0,1,\dots}$ von Polynomen der diskreten Variable S mit der Eigenschaft

$$(l_j, l_k) = \sum_{S=1}^{\infty} l_j(S, \rho) l_k(S, \rho) \Psi(S, \rho) = \gamma_k \delta_{jk}, \quad \gamma_k > 0, \quad j, k = 0, 1, 2, \dots \quad (3.5)$$

γ_k hängt von der Wahl der orthogonalen Basis ab, δ_{jk} stellt das Kroneckersymbol dar. Mit diesen Vorbereitungen existiert mit der folgenden Reihenentwicklung ein natürlicher Ansatz für die unbekannte Verteilung $P(S, t)$ des Polymerisationsgrads S eines Polymers P zur Zeit t :

$$P(S, t) := \Psi(S, \rho) \cdot \sum_{k=0}^{\infty} a_k(t, \rho) l_k(S, \rho), \quad S = 1, 2, \dots \quad (3.6)$$

Unter der Benutzung der Orthogonalität der Polynome können für gegebene $P(S, t)$ die Koeffizienten $a_j(t, \rho)$ erhalten werden aus

$$a_j(t, \rho) = \frac{1}{\gamma_j} \langle l_j(S, \rho), P(S, t) \rangle, \quad j = 0, 1, \dots, \quad (3.7)$$

unter Benutzung des inneren Produktes:

$$\langle u(S), v(S) \rangle := \sum_{S=1}^{\infty} u(S) v(S). \quad (3.8)$$

Abbrechen der Entwicklungsgleichung (3.6) nach $n+1$ Termen führt zur Galerkin-Näherung:

$$P^{(n)}(S, t, \rho) = \Psi(S, \rho) \cdot \sum_{k=0}^n a_k(t, \rho) l_k(S, \rho), \quad S = 1, 2, \dots \quad (3.9)$$

Offensichtlich hängt die Näherung sowohl vom Parameter ρ als auch vom Abbruchindex n ab. Es ist zu beachten, daß n für jeden Polymertyp a priori fest gewählt werden muß. Eine Änderung von n , z. B. während eines Programmdurchlaufs, ist nicht möglich. Die so charakterisierte Näherung hat die Struktur der Linienmethode bei der Behandlung eines steifen Systems von partiellen Differentialgleichungen: Die Raumdiskretisierung wird zunächst durchgeführt, was zu einem System von gewöhnlichen Differentialgleichungen mit fester Dimension führt. Diese Differentialgleichungen sind typischerweise steif und müssen mit einem effizienten Integrator gelöst werden.

Der Vorteil der Galerkin-Methode ist, daß das neu entstehende System eine drastisch kleinere Dimension besitzt als das Originalsystem. Weiterhin besitzt die Methode zwei zusätzliche Eigenschaften, die entscheidend für ihren Erfolg sind:

1. Eine gute Wahl des Typs der Gewichtungsfunktion Ψ und die des Parameters ρ helfen, eine gute Näherung auch für kleine n zu erhalten: Während die Gewichtungsfunktion Ψ nach gewissen a priori-Kenntnissen gewählt wird, kann die Wahl von ρ geeignet durch folgende Bedingungen erfolgen:

$$\begin{aligned} \text{a) } \nu_0(\rho) &:= \sum_{S=1}^{\infty} \Psi(S, \rho) = 1, \\ \text{b) } \nu_1(\rho) &:= \sum_{S=1}^{\infty} S \Psi(S, \rho) = \frac{\mu_1(t)}{\mu_0(t)}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Die Gewichtungsfunktion $\Psi(S, \rho)$ wird so normiert, daß ihre ersten und zweiten statistischen Momente ν_0 und ν_1 mit den korrespondierenden statistischen Momenten μ_0 und μ_1 der unbekanntem Verteilung $P(S, \rho)$ übereinstimmen. Die μ_i ergeben sich zu:

$$\mu_i(t) := \langle S^i, P(S, t) \rangle = \sum_{S=1}^{\infty} S^i P(S, t), \quad i = 0, 1, \dots \quad (3.11)$$

Mit der Entwicklung von S^i in die orthogonalen Funktionen $l_k(S, \rho)$

$$S^i = \sum_{k=0}^i b_{ik} l_k(S, \rho), \quad k = 0, \dots, i, \quad (3.12)$$

erhält man eine Beziehung zwischen $\mu_i(t)$ und $a_k(t)$:

$$\mu_i(t) = \sum_{k=0}^i b_{ik} a_k(t) \gamma_k. \quad (3.13)$$

Bedingung (3.10.a) sorgt dafür, daß $\Psi(S, \rho)$ als eine Wahrscheinlichkeitsverteilung angesehen werden kann. Die Bedingung (3.10.b) gibt eine implizite Definition von ρ unter Identifizierung der Erwartungswerte von $\Psi(S, \rho)$ und $P(S, t)$ an. Als Konsequenz ist die Gewichtungsfunktion $\Psi(S, \rho)$ ebenso zeitabhängig wie die gesuchte Funktion $P(S, \rho)$, was die Bezeichnung fortschreitende Gewichtungsfunktion¹⁴ nahelegt. Die Bedingungen (3.10) implizieren:

$$\begin{aligned} \text{a) } a_0(t) &\equiv \mu_0(t), \\ \text{b) } a_1(t) &\equiv 0. \end{aligned} \quad (3.14)$$

¹⁴engl.: „moving weight function“

2. Um die Entwicklung des Abbruchindex n zu verfolgen, kann der Abbruchfehler abgeschätzt werden. Das Prinzip der Abschätzung des Abbruchfehlers ist dasselbe wie das bei der Abschätzung des Diskretisierungsfehlers eines Integrators von gewöhnlichen Differentialgleichungen: Man schätzt den ersten vernachlässigten Term in der Entwicklung ab. Der relative Abbruchfehler $\epsilon_n(t)$ der Näherung (3.9) kann angegeben werden durch [Deu89]:

$$\epsilon_n(t)^2 := \frac{\sum_{S=1}^{\infty} (P^{(n)}(S, t, \rho) - P(S, t))^2 / \Psi(S, \rho)^2}{\sum_{S=1}^{\infty} P(S, t)^2 / \Psi(S, \rho)^2} = \frac{a_{n+1}^2(t) \gamma_{n+1}}{\sum_{k=0}^{n+1} a_k(t)^2 \gamma_k}. \quad (3.15)$$

3.1.3 Schulz-Flory-Verteilung und diskrete Laguerre-Polynome

Koagulationsprozesse und Polymerisation von freien Radikalen¹⁵ führen bei detaillierter kinetischer Betrachtung zu Verteilungsfunktionen $\Psi(S, \beta)$ des Polymerisationsgrads S mit einer exponentiellen Abhängigkeit [Eli97]:

$$\Psi(S, \beta) = \beta \cdot \exp(-\beta S) \quad , \quad 0 < \beta \quad , \quad S = 1, 2, \dots \quad (3.16)$$

Entwickelt man die Verteilungsfunktion mit Hilfe der Theorie der Wahrscheinlichkeitsrechnung, gelangt man zu [Eli97]:

$$\Psi(S, \rho) = (1 - \rho) \cdot \rho^{S-1} \quad , \quad 0 < \rho < 1 \quad , \quad S = 1, 2, \dots \quad (3.17)$$

Beide Beziehungen können mit dem Ansatz $\rho = \exp(-\beta)$ ineinander umgerechnet werden und sind unter Berücksichtigung von (3.14.a) normiert. Sie werden in der Chemie als Schulz-Flory-Verteilung bezeichnet. Gleichung (3.17) ist in der Mathematik auch als geometrische Verteilung [Mü91] bekannt. Die Multiplikation von (3.17) mit dem Polymerisationsgrad S liefert die gewichtete Schulz-Flory-Verteilung, die beobachtet werden kann, wenn nicht die Teilchenzahl, sondern die Masse ($\propto S$) der Polymere in Abhängigkeit des Polymerisationsgrads analysiert wird. Beide Arten der Darstellung sind in Abbildung 3.1 (links) für verschiedene Parameter ρ vergleichend dargestellt. Mit (3.17) als Gewichtungsfunktion lautet die Vorschrift für die Galerkin-Näherung

$$P^{(n)}(S, t, \rho) = (1 - \rho) \rho^{S-1} \sum_{k=0}^n a_k(t, \rho) l_k(S, \rho) \quad , \quad 0 < \rho < 1 \quad , \quad S = 1, 2, \dots \quad (3.18)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise wird im folgenden auf die besondere Kennzeichnung der Abhängigkeit von ρ und n verzichtet. Die orthogonalen Polynome,

¹⁵in der Polymerchemie auch Polykondensation genannt

assoziiert mit der Schulz-Flory-Verteilung $\Psi(S, \rho)$, sind die diskreten Laguerre-Polynome:

$$l_k(S, \rho) = \rho^k \cdot \sum_{\nu=0}^k \binom{k}{\nu} \left(\frac{\rho-1}{\rho}\right)^\nu \binom{S-1}{\nu}. \quad (3.19)$$

Sie werden repräsentiert durch eine zweifach rekursive Relation

$$(k+1) \cdot l_{k+1}(S, \rho) = [(k+1)\rho + k - (1-\rho)(S-1)] \cdot l_k(S, \rho) - k\rho \cdot l_{k-1}(S, \rho) \quad (3.20)$$

mit den Startkoeffizienten $l_{-1}(S) := 0$ und $l_0(S) := 1$. Für die Laguerre-Polynome ergibt sich in Gleichung (3.5) γ_k zu

$$\gamma_k = \rho^k. \quad (3.21)$$

Aus einer nach (3.18) berechneten Verteilungsfunktion $P(S, t)$ können über Gleichung (3.13) ihre statistischen Momente bestimmt werden. Die Koeffizienten b_{ik} erhält man mit einem Koeffizientenvergleich aus Gleichung (3.12). Insbesondere gilt für $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \text{a) } \mu_0(t) &= a_0(t), \\ \text{b) } \mu_1(t) &= \frac{a_0(t) - \rho a_1(t)}{1 - \rho}, \\ \text{c) } \mu_2(t) &= \frac{(1 + \rho) a_0(t) - \rho(3 + \rho) a_1(t) + 2\rho^2 a_2(t)}{(1 - \rho)^2}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Daraus lassen sich der mittlere Polymerisationsgrad S_n und der mittlere gewichtete Polymerisationsgrad S_m definieren [Eli97]:

$$S_n(t) = \frac{\mu_1(t)}{\mu_0(t)} \quad \text{und} \quad S_m(t) = \frac{\mu_2(t)}{\mu_1(t)}. \quad (3.23)$$

3.1.4 Analytisches Vorbehandeln von Polymerreaktionen

Die Größenverteilung $P(S, t)$ kann sich, z. B. durch chemische Reaktionen der Polymere, mit der Zeit in Form und Betrag ändern, was sich direkt auf die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ auswirkt. Die mathematische Beschreibung des dazugehörigen Formalismus wird in der Literatur als das analytische Vorbehandeln¹⁶ bezeichnet. Es bildet sozusagen die Brücke zwischen dem Aufstellen einer Polymerreaktion und der mathematischen Vorschrift, nach der sich die Größenverteilung $P(S, t)$ aufgrund dieser Polymerreaktion mit der Zeit ändert. Bei konstant gehaltenem ρ ergibt sich als Ansatz für die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ [Deu89]:

¹⁶engl.: „analytical preprocessing“

$$\frac{da_j}{dt} = \frac{1}{\rho^j} \cdot \left\langle l_j(S, \rho), \frac{dP(S, t)}{dt} \right\rangle = \frac{1}{\rho^j} \cdot \sum_{S=1}^{\infty} l_j(S, \rho) \cdot \frac{dP(S, t)}{dt}. \quad (3.24)$$

Für das analytische Vorbehandeln werden einige Eigenschaften der diskreten Laguerre-Polynome $l_j(S, \rho)$ benötigt, die im weiteren Verlauf der Arbeit ihre Anwendung finden. Als Verschiebungseigenschaften bezüglich der diskreten Variablen S existieren [Deu89, Wul91]:

$$l_j(S+1, \rho) - l_j(S, \rho) = (\rho - 1) \cdot \sum_{\nu=0}^{j-1} \rho^{j-1-\nu} l_{\nu}(S, \rho), \quad (3.25)$$

$$l_j(S-1, \rho) - l_j(S, \rho) = (1 - \rho) \cdot \sum_{\nu=0}^{j-1} l_{\nu}(S, \rho), \quad (3.26)$$

$$\sum_{R=1}^S l_j(R, \rho) = \frac{1}{1 - \rho} \cdot (l_j(S, \rho) - l_{j+1}(S, \rho)), \quad (3.27)$$

$$\sum_{R=1}^{S-1} l_j(R, \rho) l_m(S-R, \rho) = \frac{1}{1 - \rho} \cdot (\rho l_{j+m}(S, \rho) - l_{j+m+1}(S, \rho)). \quad (3.28)$$

Im allgemeinen ändert sich durch das analytische Vorbehandeln die Größenverteilung $P(S, t)$ derart, daß für das aktuelle ρ die Bedingung (3.14.a) ($a_1(t) = 0$) nicht mehr gültig ist. Dieses kann dadurch behoben werden, daß zur mathematischen Darstellung von $P(S, t)$ ρ_{alt} durch ρ_{neu} ersetzt wird, das $P(S, t)$ bei gleichem Abbruchindex n besser beschreibt. Es muß zunächst die Transformation zwischen den Darstellungen $l_j(S, \rho_{\text{alt}})$ und $l_j(S, \rho_{\text{neu}})$ bekannt sein. Es gilt [Wul91]:

$$l_j(S, \rho_{\text{neu}}) = \sum_{k=0}^j d^{j,k}(\rho_{\text{alt}}, \rho_{\text{neu}}) \cdot l_k(S, \rho_{\text{alt}}) \quad \text{mit} \quad (3.29)$$

$$d^{j,k}(\rho_{\text{alt}}, \rho_{\text{neu}}) := \frac{(\rho_{\text{neu}} - \rho_{\text{alt}})^{j-k}}{(1 - \rho_{\text{alt}})^k} (1 - \rho_{\text{neu}})^k \binom{j}{k}, \quad j \geq k \geq 0. \quad (3.30)$$

Als Korollar daraus ergibt sich die Darstellung der Koeffizienten $a_j(t)$ für ρ_{neu} und einem evtl. unterschiedlichen Abbruchindex n_{neu} [Wul91]:

$$a_j(t, \rho_{\text{neu}}) = \frac{1}{\rho_{\text{neu}}^j} \cdot \sum_{k=0}^j a_k(t, \rho_{\text{alt}}) d^{j,k}(\rho_{\text{alt}}, \rho_{\text{neu}}) \rho_{\text{alt}}^k, \quad 0 \leq j \leq n_{\text{neu}}. \quad (3.31)$$

Ebenfalls Anwendung findet diese Beziehung beim analytischen Vorbehandeln von Polymerreaktionen zwischen unterschiedlichen Polymertypen¹⁷. In diesem Fall können n und n_{neu} auch voneinander abweichende Werte besitzen. Wendet

¹⁷vgl. Abschnitt 3.3

man nun die Bedingung (3.14.a) auf das Korrolar (3.31) an, erhält man als Vorschrift für ρ_{neu} die Beziehung

$$\rho_{\text{neu}} = \frac{\rho_{\text{alt}} (a_0(t, \rho_{\text{alt}}) - a_1(t, \rho_{\text{alt}}))}{a_0(t, \rho_{\text{alt}}) - \rho_{\text{alt}} a_1(t, \rho_{\text{alt}})} = 1 - \frac{\mu_0}{\mu_1}, \quad (3.32)$$

$$\text{falls } a_1(t, \rho_{\text{alt}}) < a_0(t, \rho_{\text{alt}}). \quad (3.33)$$

Die Bedingung (3.33) ist stets erfüllt, wenn $P(S, t)$ vom Typ (3.6) ist. Mit ρ_{neu} aus Gleichung (3.32) können nun die neuen Koeffizienten $a_j(t, \rho_{\text{neu}})$ bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \text{a) } a_0(t, \rho_{\text{neu}}) &= a_0(t, \rho_{\text{alt}}), \\ \text{b) } a_j(t, \rho_{\text{neu}}) &= \left(\frac{a_1(t, \rho_{\text{alt}})}{a_1(t, \rho_{\text{alt}}) - a_0(t, \rho_{\text{alt}})} \right)^j \\ &\quad \times \sum_{k=0}^j \binom{j}{k} a_k(t, \rho_{\text{alt}}) \left(-\frac{a_0(t, \rho_{\text{alt}})}{a_1(t, \rho_{\text{alt}})} \right)^k. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Die Gleichung (3.34.a) besagt, daß die Polymerkonzentration a_0 unabhängig vom gewählten Parameter ρ ist. Falls $a_1(t, \rho_{\text{alt}}) = 0$ für einige Parameter ρ_{alt} , ist eine Transformation zu ρ_{neu} nur gültig, falls gilt:

$$\rho_{\text{neu}} > \rho_{\text{alt}}^2. \quad (3.35)$$

Ein neues ρ_{neu} wird dann gewählt, wenn die Differenz $|\rho_{\text{neu}} - \rho_{\text{alt}}|$ einen bestimmten Schwellenwert überschreitet:

$$\begin{aligned} \text{a) } \rho_{\text{neu}} &> -\frac{R}{2} + \sqrt{\frac{R^2}{4} + (1+R)\rho_{\text{alt}}}, \quad \text{wachsendes } \rho \\ \text{b) } \rho_{\text{neu}} &< \frac{1}{1+R}\rho_{\text{alt}}^2 + \frac{R}{1+R}\rho_{\text{alt}}, \quad \text{fallendes } \rho. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Die Bedingungen (3.36) für die Wahl von ρ sind in der Abbildung 3.1 (rechts) für verschiedene Parameter R dargestellt. Man erkennt, daß durch die Wahl von R die Häufigkeit der Anpassung der Größenverteilung an ein neues ρ bestimmt wird. Für die Einhaltung der Bedingung (3.35) durch die Ungleichung (3.36.b) muß Sorge getragen werden. Im vorliegenden Programmpaket **MACRON** wurde $R = 2$ gewählt.

3.2 Implementierte Polymerreaktionen

Im folgenden sollen als Überblick die im Programmpaket **MACRON** vorhandenen Polymerreaktionen aufgelistet werden. Im Inputblock ***REACTION SYSTEM** der Eingabedatei **CHEMIN** werden Polymere durch das Klammernpaar $[\]$ gekennzeichnet. Die in dieser Arbeit ergänzten Typen von Polymerreaktionen sind gekennzeichnet (o). Zusammen mit einigen charakteristischen Typen von Polymerreaktionen

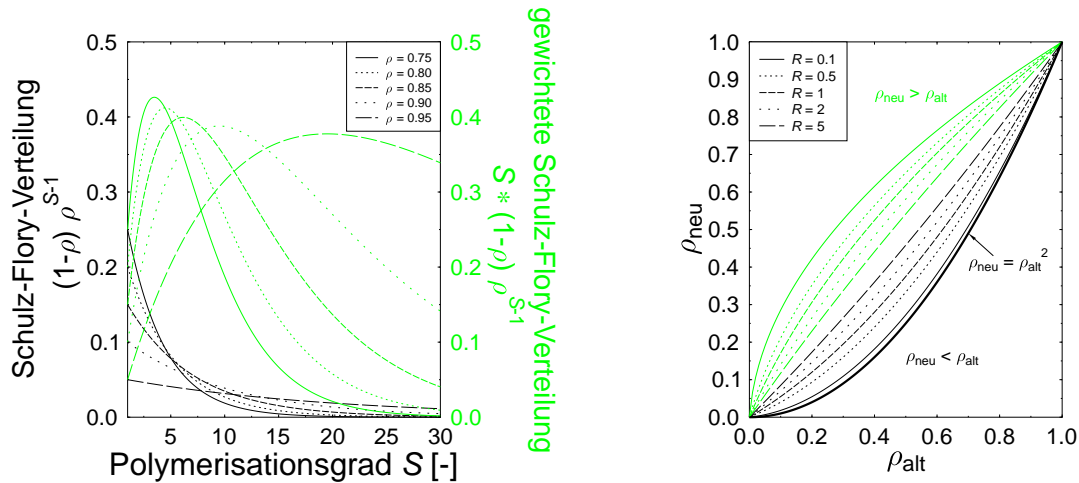


Abbildung 3.1: Auftragung der ungewichteten und der gewichteten Schulz-Flory-Verteilung für verschiedene Parameter ρ nach Formel (3.17) (links) und grafische Darstellung der Bedingung für die Wahl eines neue ρ_{neu} nach Gleichung (3.36) (rechts).

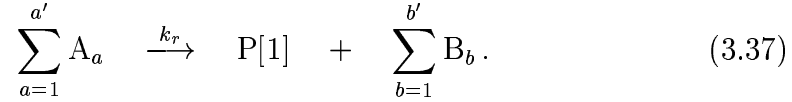
wird das mit den einzelnen Reaktionen verbundene analytische Vorbehandeln ausführlich beschrieben (Abschnitte 3.3 und 3.4) und an allgemeinen Testbeispielen validiert (Abschnitt 4.1). Diese Typen von Polymerreaktionen sind in der folgenden Liste von Typen von Polymerreaktionen ebenfalls gekennzeichnet (\bullet). Nachdem eine Reaktion als Polymerreaktion erkannt worden ist, wird im Programm überprüft, welchem Typ von Polymerreaktion sie entspricht, weswegen der Benutzer beim Aufstellen der Eingabedatei sich strikt an die Syntax der verschiedenen Polymerreaktionen halten muß. In der Liste stehen $P[S]$ und $Q[R]$ für Typen von Polymere und A , A_i , B_i und M für Spezies aus der Gasphase. Die Symbole R und S stehen für natürliche Zahlen, die den Polymerisationsgrad eines Polymers beschreiben ($S, R = 1, 2, 3, \dots$). Folglich sind die meisten unten aufgelisteten Polymerreaktionen Synonyme für einen unendlichen Satz von Reaktionsgleichungen.

Durch die Polymerreaktionen werden nicht nur die Vorschriften gegeben, wie sich die Konzentrationen der Polymere ($\sum_S P[S] = \mu_0 = a_0$) mit der Zeit verändern, auch das Konzentrationsprofil der herkömmlichen Gasphasenspezies wird durch das Aufstellen einer Polymerreaktion direkt beeinflusst. Es existiert demzufolge zu jedem Zeitpunkt eine Wechselwirkung zwischen der Chemie der Gasphase und der der Polymere. Die Zahl der Gasphasenspezies, die an einer Polymerreaktion teilnehmen, ist im Prinzip nicht beschränkt. Ausnahmen bilden die Degradationsreaktionen, da das Vorbehandeln in die Vorschrift für die zeitliche Änderung der Polymerkonzentration eingreift.

Die Attribute offen und geschlossen zeigen an, ob die zeitliche Änderung der Entwicklungskoeffizienten von höheren Indizes abhängt als durch den Abbruchindex n angegeben. In diesem Fall wird im Programmpaket MACRON die Zahl der Polynome um drei erhöht. Die Aufnahme der Polymerreaktionen vom Typ xiii.),

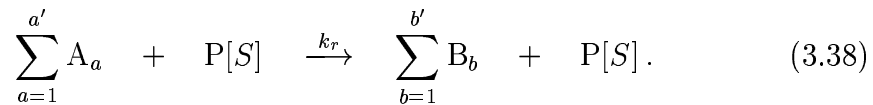
xiv.) und xv.) in die Liste von Polymerreaktionen wurde schon früher diskutiert [EG95].

- i.) ●Keimbildung (geschlossen). Die Keimbildung von Polymere durch chemische Gasphasenspezies:

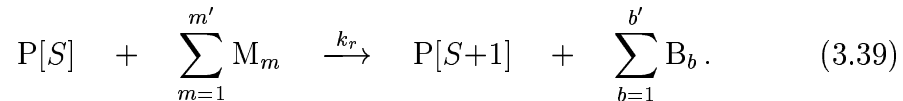


Zur Erkennung der Keimbildung muß als Polymerisationsgrad der Index 1 angegeben sein. Eine Verallgemeinerung der Keimbildung ist in Reaktion xvi.) zu finden.

- ii.) Polymerspezies als Stoßpartner (geschlossen):



- iii.) ●Polymerisationsgradwachstum (geschlossen). Ein wichtiger Typ von Polymerreaktion ist die Wachstum:

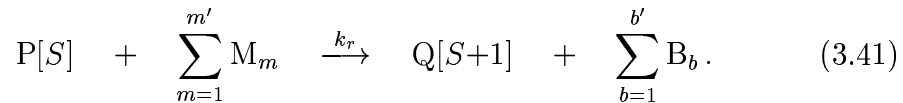


Eine Verallgemeinerung des Polymerisationsgradwachstums auf ein S_w -faches Wachstum ist in Reaktion xvii.) zu finden.

- iv.) Direkter Transfer (geschlossen). Ein Polymer kann direkt zu einem anderen Polymertyp reagieren:

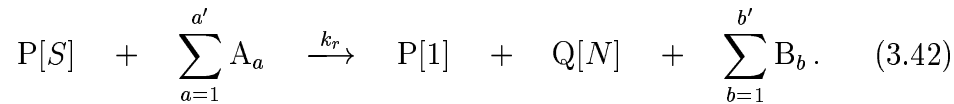


- v.) ●Polymerisationsgradwachstum mit Polymertypumwandlung (geschlossen). Analog zu Reaktion iii.), nur daß sich durch die Reaktion der Polymertyp umwandelt:



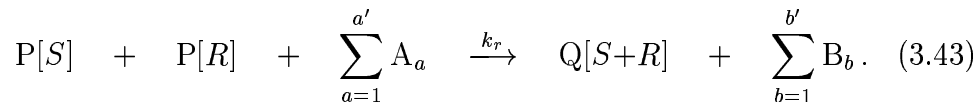
Solch ein Reaktionstyp ist z. B. notwendig, um einen zyklischen Wachstumsprozeß beschreiben zu können. Eine Verallgemeinerung des Polymerisationsgradwachstums auf ein S_w -faches Wachstum mit Polymertypumwandlung ist in Reaktion xviii.) zu finden.

- vi.) Polymertransfer (geschlossen). Eine typische Polymerreaktion ist der Polymertransfer:

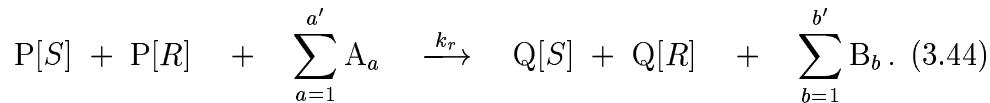


Man kann sich diese Reaktion vorstellen als Kombination aus direktem Transfer und Keimbildungsreaktion.

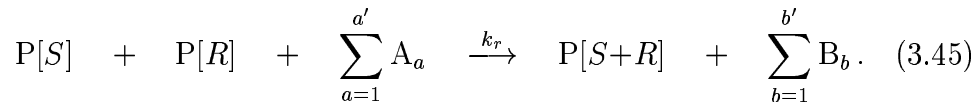
- vii.) Koagulationstransfer (geschlossen). Eine typische Polymerreaktion, die oft als Vernichtungsreaktion verwendet wird:



- viii.) Doppelter Transfer (geschlossen):



- ix.) •Koagulation (geschlossen):



- x.) •Degradation (offen). Die Degradation (Cracken) von Polymeren wird formal in MACRON formuliert zu:



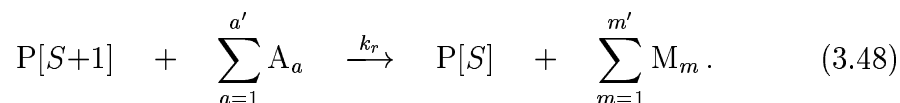
was gleichbedeutend ist mit der (nicht zu verwendenden) Darstellung:



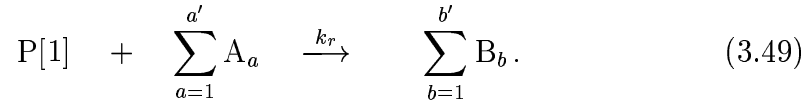
- xi.) Degradationstransfer (offen). Analog zur Reaktion x.) ist auch der Degradationstransfer zu formulieren als:



- xii.) •Umkehrung des Polymerisationsgradwachstums (offen):

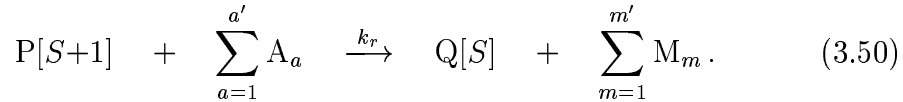


- xiii.) ●○Umkehrung der Keimbildung (geschlossen). Abbau des Polymerkeimes zu Gasphasenspezies:

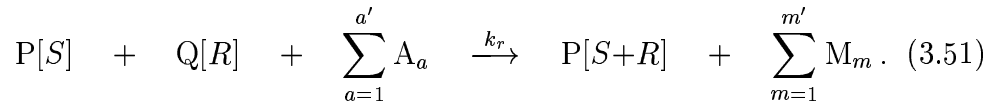


Zur Erkennung der Umkehrung der Keimbildung muß als Polymerisationsgrad der Index 1 angegeben sein.

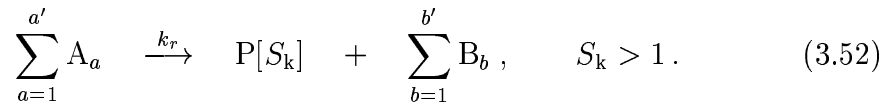
- xiv.) ●○Umkehrung des Polymerisationsgradwachstums (offen) mit Transfer des Polymertyps:



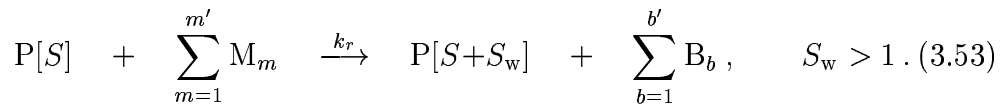
- xv.) ●○Koagulation von verschiedenen Polymertypen (geschlossen). Es ist bei der Formulierung darauf zu achten, daß der Polymertyp, der überlebt, an erster Stelle auf der linken Seite der Reaktionsgleichung steht.



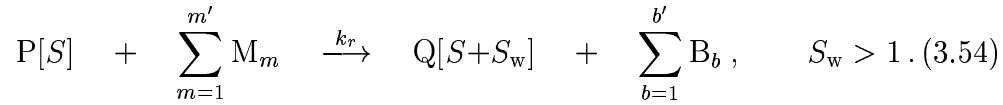
- xvi.) ●○Verallgemeinerte Polymerkeimbildung mit einem Polymerisationsgrad S_k , der größer als die kleinste Polymerisationsgradeinheit ist (geschlossen). Notwendig ist dieser Reaktionstyp, um die Größe des kleinsten definierten Keimes zu größeren Gasphasenspezies hin zu verschieben. Weiterhin ist damit die Reaktion von verschiedenen Gasphasenspezies unter Bildung eines Polymerkeimes abgedeckt, dessen Polymerisationsgrad größer ist als der kleinste definierte:



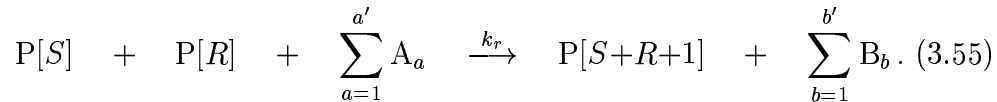
- xvii.) ●○Verallgemeinertes Polymerwachstum um ein S_w -faches Wachstum ohne Polymertypumwandlung (geschlossen). Reagieren Spezies aus der Gasphase mit einem Polymer, so daß sich eine Vergrößerung des Polymerisationsgrads ergibt, die oberhalb der kleinsten Einheit des Polymerisationsgrads liegt, vergrößert sich innerhalb eines Reaktionsschrittes der Polymerisationsgrad um einen entsprechenden Wert:



- xviii.) ●○Verallgemeinertes Polymerwachstum um ein S_w -faches Wachstum mit Polymertypumwandlung (geschlossen). Reagieren Spezies aus der Gasphase mit einem Polymer, so daß sich eine Vergrößerung des Polymerisationsgrads ergibt, die oberhalb der kleinsten Einheit des Polymerisationsgrads liegt und wobei sich der Polymertyp umwandelt, vergrößert sich innerhalb eines Reaktionsschrittes der Polymerisationsgrad um einen entsprechenden Wert:

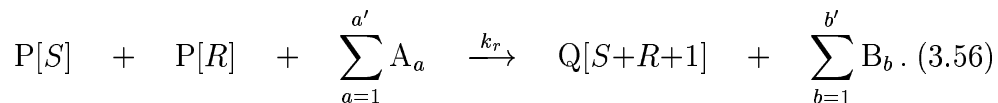


- xix.) ●○Koagulation zwischen identischen Polymeren mit einfachem Wachstum (geschlossen). Dieser Reaktionstyp ist zusätzlich erforderlich bei Koagulationsreaktionen zwischen Polymeren, deren Koagulationsprodukt eine um den Wert Eins größere Zahl des Polymerisationsgrads aufweist, als die einfache Summe der Einzelbeiträge:



Möglich ist dieses, wenn durch Koagulation von Polymeren mit nicht abgeschlossenen Ringstrukturen ein zusätzlicher Ring entsteht. Das analytische Vorbehandeln dieser Reaktion hat sich als so kompliziert herausgestellt (siehe Abschnitt 3.4), daß auf eine Implementierung in das Programm verzichtet wurde. Zur Erinnerung sei gesagt, daß schon die Hinzunahme einer einfachen Koagulationsreaktion aufgrund der dann dicht besetzten Jacobi-Matrix die Rechenzeit deutlich verlängert.

- xx.) ●○Koagulation zwischen verschiedenen Polymeren mit einfachem Wachstum (geschlossen). Dieser Reaktionstyp ist zusätzlich erforderlich bei Koagulationsreaktionen zwischen verschiedenen Polymeren, deren Koagulationsprodukt eine um den Wert eins größere Zahl des Polymerisationsgrads aufweist, als die einfache Summe der Einzelbeiträge.



Möglich ist dieses, wenn durch Koagulation von Polymeren mit nicht abgeschlossenen Ringstrukturen ein zusätzlicher Ring entsteht. Auch hier wurde aus dem selben Grund wie beim Reaktionstyp xix.) auf eine Implementierung in das Programm verzichtet.

3.3 Analytisches Vorbehandeln für bereits implementierte Typen von Polymerreaktionen

Das Ergebnis des analytischen Vorbehandelns für ausgewählte bereits implementierte Reaktionstypen soll nun zusammenfassend vorgestellt werden. Ausgangsgleichung ist in jedem Fall die Beziehung (3.24), die für die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ eine Vorschrift definiert. Sie hängt eindeutig vom Typ der Reaktionsgleichung ab, die dazu als zeitliche Änderung der Konzentration eines jeden Polymerisationsgrads beschrieben wird. Die folgende Nummerierung ist angelehnt an die im vorigen Unterkapitel verwendete der verschiedenen Reaktionstypen.

i.) Keimbildung (3.37)

Die zeitliche Änderung der Verteilung der Polymerisationsgrade S des Polymers P wird beschrieben durch

$$\frac{dP(S)}{dt} = \delta_{S,1} \cdot \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r. \quad (3.57)$$

Die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ lautet dann:

$$\frac{da_0}{dt} = \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r, \quad \frac{da_j}{dt} = \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r. \quad (3.58)$$

iii.) Polymerisationsgradwachstum (3.39)

Die zeitliche Änderung der Verteilung der Polymerisationsgrade S des Polymers P wird beschrieben durch

$$\begin{aligned} \frac{dP(S)}{dt} &= - \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r P(S) & , S = 1 \\ \frac{dP(S)}{dt} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r (P(S-1) - P(S)) & , S > 1. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Mit Hilfe einer Indexverschiebung erhält man als zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ zunächst

$$\frac{da_j}{dt} = \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \frac{1}{\rho^j} \sum_{S=1}^{\infty} P(S) (l_j(S+1) - l_j(S)) \quad (3.60)$$

und daraus mit Gleichung (3.25)

$$\frac{da_0}{dt} = 0, \quad \frac{da_j}{dt} = \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho-1}{\rho} \right) \sum_{k=0}^{j-1} a_k. \quad (3.61)$$

v.) Polymerisationsgradwachstum mit Umwandlung des Polymertyps
 (3.41)

Die zeitlichen Änderungen der Polymerisationsgradverteilungen $P(S, \rho_P)$ und $Q(S, \rho_Q)$ der beiden Polymere P[] und Q[] werden beschrieben durch

$$\begin{aligned} \frac{dP(S, \rho_P)}{dt} &= - \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r P(S, \rho_P), & \frac{dQ(S, \rho_Q)}{dt} &= 0 \quad , S = 1, \\ \frac{dP(S, \rho_P)}{dt} &= - \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r P(S, \rho_P) & & , S > 1, \\ \frac{dQ(S, \rho_Q)}{dt} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r P(S-1, \rho_P) & & , S > 1. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Mit Hilfe einer Indexverschiebung und den Gleichungen (3.25), (3.30) und (3.31) erhält man die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ der Verteilung $P(S, \rho_P)$ und der Koeffizienten $b_l(t)$ der Verteilung $Q(S, \rho_Q)$

$$\begin{aligned} \frac{da_0}{dt} &= - \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r a_0, & \frac{db_0}{dt} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r a_0, \\ \frac{da_j}{dt} &= - \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r a_j, & & \\ \frac{db_l}{dt} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \frac{1}{\rho_Q^l} \sum_{j=0}^l \left(a_j - \frac{1 - \rho_P}{\rho_P} \sum_{m=1}^{j-1} a_m \right) d^{l,j}(\rho_P, \rho_Q) \rho_P^j. \end{aligned} \quad (3.63)$$

ix.) Koagulation (3.45)

Die zeitliche Änderung der Verteilung der Polymerisationsgrade S wird beschrieben durch die Smoluchovski-Gleichung [Deu89]

$$\frac{dP(S)}{dt} = \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \left(\frac{1}{2} \sum_{R=1}^{S-1} k_{R,S-R} P(R) P(S-R) - k_{S,R} P(S) \sum_{R=1}^{\infty} P(R) \right). \quad (3.64)$$

Mit der Annahme, daß der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient unabhängig vom Polymerisationsgrad ist ($k_{S,R} = k_r$), gelangt man über die Beziehung (3.28) zu den Vorschriften

$$\frac{da_0}{dt} = -\frac{k_r}{2} a_0^2, \quad \frac{da_j}{dt} = \frac{k_r}{2} \left(\sum_{m=1}^{j-1} a_m a_{j-m} - \frac{1}{\rho} \sum_{m=0}^{j-1} a_m a_{j-1-m} \right). \quad (3.65)$$

x.) Degradation (3.46)

Die zeitliche Änderung der Verteilung der Polymerisationsgrade S des Polymers P[] wird beschrieben durch

$$\frac{dP(S)}{dt} = - \sum_{R=1}^{S-1} k_{S,R} P(S) + 2 \sum_{R=S+1}^{\infty} k_{R,S} P(R). \quad (3.66)$$

Mit der Annahme, daß der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient unabhängig vom Polymerisationsgrad ist ($k_{S,R} = k_r$), gelangt man über die Beziehung (3.27) zu den Vorschriften

$$\begin{aligned}\frac{da_0}{dt} &= \frac{k_r \rho}{1 - \rho} (a_0 - a_1), \\ \frac{da_j}{dt} &= \frac{k_r}{1 - \rho} (j (a_{j-1} - a_j) + \rho (j - 1) (a_{j+1} - a_j)).\end{aligned}\quad (3.67)$$

xii.) Umkehrung des Polymerisationsgradwachstums (3.48)

Die zeitliche Änderung der Verteilung der Polymerisationsgrade S des Polymers $P[]$ wird beschrieben durch

$$\begin{aligned}\frac{dP(S)}{dt} &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r P(S+1), \quad S = 1 \\ \frac{dP(S)}{dt} &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r (P(S+1) - P(S)), \quad S > 1.\end{aligned}\quad (3.68)$$

Mit Hilfe einer Indexverschiebung und mit Gleichung (3.25) erhält man die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ als

$$\frac{da_0}{dt} = 0, \quad \frac{da_j}{dt} = \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r (\rho - 1) \left(\sum_{k=j}^n a_k \rho^{k-j} - \sum_{k=0}^n a_k \rho^k \right). \quad (3.69)$$

3.4 Analytisches Vorbehandeln für neue Typen von Polymerreaktionen

xiii.) Umkehrung der Initiierung (3.49)

Die zeitliche Änderung der Verteilung der Polymerisationsgrade S des Polymers $P[]$ wird beschrieben durch

$$\frac{dP(S)}{dt} = -\delta_{S,1} \cdot \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r P(S). \quad (3.70)$$

Mit der Beziehung $l_k(1) = \rho^k$ aus Gleichung (3.19) läßt sich $P(1)$ darstellen als

$$P(1) = (1 - \rho) \sum_{k=0}^n a_k \rho^k. \quad (3.71)$$

Einsetzen von (3.71) in Gleichung (3.24) liefert die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$

$$\begin{aligned}\frac{da_0}{dt} &= - \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r (1 - \rho) \sum_{k=0}^n a_k \rho^k, \\ \frac{da_j}{dt} &= - \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r (1 - \rho) \sum_{k=0}^n a_k \rho^k.\end{aligned}\quad (3.72)$$

xiv.) Umkehrung des Polymerisationsgradwachstums mit Umwandlung des Polymertyp (3.50)

Die zeitlichen Änderungen der Polymerisationsgradverteilungen $P(S, \rho_P)$ und $Q(S, \rho_Q)$ der beiden Polymere P[] und Q[] werden beschrieben durch

$$\begin{aligned}\text{a) } \frac{dP(S, \rho_P)}{dt} &= 0, & S = 1, \\ \text{b) } \frac{dP(S, \rho_P)}{dt} &= - \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r P(S, \rho_P) & S > 1, \\ \text{c) } \frac{dQ(S, \rho_Q)}{dt} &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r P(S+1, \rho_P) & S \geq 1.\end{aligned}\quad (3.73)$$

Das Einsetzen von (3.73.a) und (3.73.b) in den Ansatz (3.24) liefert zunächst für die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ der Verteilung $P(S, \rho_P)$

$$\begin{aligned}\frac{da_j}{dt} &= - \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \frac{k_r}{\rho_P^j} \sum_{S=2}^{\infty} l_j(S, \rho_P) P(S, \rho_P) \\ &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \frac{k_r}{\rho_P^j} \left(l_j(1, \rho_P) P(1, \rho_P) - \sum_{S=1}^{\infty} l_j(S, \rho_P) P(S, \rho_P) \right).\end{aligned}\quad (3.74)$$

Mit der Beziehung $l_k(1) = \rho^k$ aus Gleichung (3.19) und der Orthogonalitätsbedingung (3.5) ergibt sich

$$\begin{aligned}\frac{da_0}{dt} &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \left(-a_0 + (1 - \rho_P) \sum_{k=0}^n a_k \rho_P^k \right), \\ \frac{da_j}{dt} &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \left(-a_j + (1 - \rho_P) \sum_{k=0}^n a_k \rho_P^k \right).\end{aligned}\quad (3.75)$$

Das Einsetzen von (3.73.c) in den Ansatz (3.24) und der anschließende Transfer der Koeffizientendarstellung $a_j(t)$ von ρ_P auf ρ_Q mit Hilfe der Gleichungen (3.31) und (3.30) liefert zunächst für die zeitliche Änderung der Koeffizienten $b_l(t)$ der

Verteilung $Q(S, \rho_Q)$

$$\begin{aligned}
\frac{db_l}{dt} &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \frac{k_r}{\rho_Q^l} d^{l,j}(\rho_P, \rho_Q) \rho_P^j \sum_{j=0}^l \left(\frac{1}{\rho_P^j} \sum_{S=1}^{\infty} l_j(S, \rho_P) P(S+1, \rho_P) \right) \\
&= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \frac{k_r}{\rho_Q^l} d^{l,j}(\rho_P, \rho_Q) \rho_P^j \\
&\times \sum_{j=0}^l \left(\frac{1}{\rho_P^j} \sum_{S=1}^{\infty} (1 - \rho_P) \rho_P^{S-1} \rho_P \sum_{k=0}^n a_k l_k(S+1, \rho_P) l_j(S, \rho_P) \right).
\end{aligned} \tag{3.76}$$

Mit der Gleichung (3.25) erhält man schließlich zusammen mit der Orthogonalitätsbedingung (3.5) die zeitliche Änderung der Koeffizienten $b_l(t)$ der Verteilung $Q(S, \rho_Q)$

$$\begin{aligned}
\frac{db_0}{dt} &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \left(a_0 - (1 - \rho_P) \sum_{k=0}^n a_k \rho_P^k \right) = -\frac{da_0}{dt}, \\
\frac{db_l}{dt} &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \frac{k_r}{\rho_Q^l} \sum_{j=0}^l \left(a_j - (1 - \rho_P) \sum_{k=j}^n a_k \rho_P^{k-j} \right) d^{l,j}(\rho_P, \rho_Q) \rho_P^j.
\end{aligned} \tag{3.77}$$

Wie erwartet stimmen die zeitlichen Änderungen der beiden Konzentrationen a_0 und b_0 vom Betrag her überein.

xv.) Koagulation von verschiedenen Polymertypen (3.51)

Mit der Annahme, daß der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient unabhängig vom Polymerisationsgrad ist ($k_{S,R} = k_r$), werden die zeitlichen Änderungen der Polymerisationsgradverteilungen $P(S, \rho_P)$ und $Q(S, \rho_Q)$ der beiden Polymere P[] und Q[] beschrieben durch

$$\begin{aligned}
\text{a) } \frac{dP(S, \rho_P)}{dt} &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \left(\sum_{R=1}^{S-1} P(R, \rho_P) Q(S-R, \rho_Q) - \right. \\
&\quad \left. P(S, \rho_P) \sum_{R=1}^{\infty} Q(R, \rho_Q) \right) \quad , S \geq 1 \tag{3.78} \\
\text{b) } \frac{dQ(R, \rho_Q)}{dt} &= - \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r Q(R, \rho_Q) \sum_{S=1}^{\infty} P(S, \rho_P) \quad , R \geq 1.
\end{aligned}$$

Die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ der Verteilung $P(S, \rho_P)$ erhält man durch Einsetzen von (3.78.a) in den Ansatz (3.24). Zum Transfer der Koeffizientendarstellung $b_l(t)$ von ρ_Q auf ρ_P werden die Gleichungen (3.31) und (3.30) benötigt. Weiterhin findet die Beziehung (3.28) und die Unabhängigkeit der Kon-

zentration $b_0(t)$ vom Parameter ρ (3.34.a) Anwendung. Man erhält schließlich

$$\begin{aligned} \frac{da_0}{dt} &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r (a_0 b_0 - b_0 a_0) = 0, \\ \frac{da_j}{dt} &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \left(\sum_{\nu=0}^j \frac{a_{j-\nu}}{\rho_P^\nu} \sum_{l=0}^{\nu} b_l d^{\nu,l}(\rho_Q, \rho_P) \rho_Q^l - \right. \\ &\quad \left. \sum_{\nu=0}^{j-1} \frac{a_{j-\nu-1}}{\rho_P^{\nu+1}} \sum_{l=0}^{\nu} b_l d^{\nu,l}(\rho_Q, \rho_P) \rho_Q^l - b_0 a_j \right). \end{aligned} \quad (3.79)$$

Die Konzentration a_0 des überlebenden Polymers P[] ändert sich wie erwartet nicht, nur die Form seiner Verteilungsfunktion $P(R, \rho_P)$ wird beeinflusst.

Die zeitliche Änderung der Koeffizienten $b_l(t)$ der Verteilung $Q(R, \rho_Q)$ erhält man durch Einsetzen von (3.78.b) in den Ansatz (3.24). Berücksichtigt man noch die Unabhängigkeit der Konzentration $a_0(t)$ vom Parameter ρ (3.34.a), bekommt man

$$\begin{aligned} \frac{db_0}{dt} &= - \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r a_0 b_0, \\ \frac{db_l}{dt} &= - \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r a_0 b_l. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Die Konzentration b_0 des einverleibten Polymers Q[] nimmt wie erwartet ab.

xvi.) Verallgemeinerte Polymerkeimbildung (3.52)

Die zeitliche Änderung der Verteilung der Polymerisationsgrade S des Polymers P[] wird beschrieben durch

$$\frac{dP(S)}{dt} = \delta_{S, S_k} \cdot \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r. \quad (3.81)$$

Die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ der Verteilung $P(S, t)$ erhält man durch Einsetzen von (3.81) in den Ansatz (3.24). Unter der Verwendung der direkten Darstellung der diskreten Laguerre-Polynome (3.19) erhält man

$$\frac{da_0}{dt} = \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r, \quad \frac{da_j}{dt} = \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \sum_{\nu=0}^j \left(\frac{\rho-1}{\rho} \right)^\nu \binom{j}{\nu} \binom{S_k-1}{\nu}. \quad (3.82)$$

Für $S_k = 1$ bzw. $S_k = 2$ ergeben sich z. B. die Zusammenhänge¹⁸

$$\frac{da_0}{dt} = \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r, \quad \frac{da_j}{dt} = \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \quad (3.83)$$

¹⁸vgl. Gleichung (3.58)

bzw.

$$\frac{da_0}{dt} = \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r, \quad \frac{da_j}{dt} = \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \left(1 + j \frac{\rho - 1}{\rho} \right). \quad (3.84)$$

xvii.) Verallgemeinertes Polymerwachstum um ein S_w -faches Wachstum ohne Polymertypumwandlung (3.53)

Die zeitliche Änderung der Verteilung der Polymerisationsgrade S des Polymers $P[]$ wird beschrieben durch

$$\begin{aligned} \frac{dP(S)}{dt} &= - \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r P(S) \quad , S \leq S_w, \\ \frac{dP(S)}{dt} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r (P(S-S_w) - P(S)) \quad , S > S_w. \end{aligned} \quad (3.85)$$

Es werden zunächst für das zweifache¹⁹ bis vierfache Wachstum die Vorschriften für die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ entwickelt. Im Anschluß wird eine allgemeine Gleichung eines beliebigen S_w -fachen Wachstums vorgeschlagen.

- zweifaches Wachstum $S_w = 2$

Die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ erhält man durch Einsetzen von (3.85) in den Ansatz (3.24). Analog zum Fall des einfachen Wachstums erhält man mit Hilfe einer Indexverschiebung

$$\frac{da_j}{dt} = \prod_{m=1}^{m'} [M_m] \frac{k_r}{\rho^j} \sum_{S=1}^{\infty} P(S) (l_j(S+2) - l_j(S)) \quad (3.86)$$

$$= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] \frac{k_r}{\rho^j} \sum_{S=1}^{\infty} P(S) (\rho - 1) \cdot \sum_{\nu=0}^{j-1} l_\nu(S+1) (1 + \rho^{j-1-\nu}). \quad (3.87)$$

Daraus erhält man mit Gleichung (3.25)

$$\begin{aligned} \frac{da_j}{dt} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right) \sum_{k=0}^{j-1} [1 + \rho^{k-j+1}] a_k \\ &+ \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right)^2 \sum_{k=0}^{j-2} \left[\sum_{\nu=1}^{j-k-1} 1 + \rho^{\nu-(j-k-1)} \right] a_k. \end{aligned} \quad (3.88)$$

Weiteres Umformen führt schließlich zu

$$\begin{aligned} \frac{da_j}{dt} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right) \sum_{k=0}^{j-1} 2 a_k \\ &+ \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right)^2 \sum_{k=0}^{j-2} (j - k - 1) a_k. \end{aligned} \quad (3.89)$$

¹⁹Die Ergebnisse des einfachen Wachstums finden sich in den Gleichungen (3.59) - (3.61).

- dreifaches Wachstum $S_w = 3$

Die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ erhält man durch Einsetzen von (3.85) in den Ansatz (3.24). Analog zum Fall des zweifachen Wachstums erhält man mit Hilfe einer Indexverschiebung

$$\frac{da_j}{dt} = \prod_{m=1}^{m'} [M_m] \frac{k_r}{\rho^j} \sum_{S=1}^{\infty} P(S) (l_j(S+3) - l_j(S)) \quad (3.90)$$

$$\begin{aligned} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] \frac{k_r}{\rho^j} \sum_{S=1}^{\infty} P(S) (\rho - 1) \\ &\times \sum_{\nu=0}^{j-1} l_\nu(S+2) (1 + \rho^{j-1-\nu}) + l_\nu(S+1). \end{aligned} \quad (3.91)$$

Daraus erhält man durch wiederholtes Anwenden von Gleichung (3.25)

$$\begin{aligned} \frac{da_j}{dt} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right) \sum_{k=0}^{j-1} [1 + 2\rho^{k-j+1}] a_k \\ &+ \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right)^2 \sum_{k=0}^{j-2} \left[\sum_{\nu=1}^{j-k-1} 2 + 3\rho^{\nu-(j-k-1)} \right] a_k \\ &+ \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right)^3 \sum_{k=0}^{j-3} \left[\sum_{\nu=1}^{j-k-2} \nu (1 + \rho^{\nu-(j-k-1)}) \right] a_k. \end{aligned} \quad (3.92)$$

Weiteres Umformen führt schließlich zu

$$\begin{aligned} \frac{da_j}{dt} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right) \sum_{k=0}^{j-1} 3 a_k \\ &+ \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right)^2 \sum_{k=0}^{j-2} 3(j-k-1) a_k \\ &+ \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right)^3 \sum_{k=0}^{j-3} \binom{j-k-1}{2} a_k. \end{aligned} \quad (3.93)$$

- vierfaches Wachstum $S_w = 4$

Die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ erhält man durch Einsetzen von (3.85) in den Ansatz (3.24). Analog zum Fall des dreifachen Wachstums erhält man mit Hilfe einer Indexverschiebung

$$\frac{da_j}{dt} = \prod_{m=1}^{m'} [M_m] \frac{k_r}{\rho^j} \sum_{S=1}^{\infty} P(S) (l_j(S+4) - l_j(S)) \quad (3.94)$$

$$\begin{aligned}
&= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] \frac{k_r}{\rho^j} \sum_{S=1}^{\infty} P(S) (\rho - 1) \\
&\times \sum_{\nu=0}^{j-1} l_{\nu}(S+3) (1 + \rho^{j-1-\nu}) + l_{\nu}(S+2) + l_{\nu}(S+1).
\end{aligned} \tag{3.95}$$

Daraus erhält man durch wiederholtes Anwenden von Gleichung (3.25)

$$\begin{aligned}
\frac{da_j}{dt} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right) \sum_{k=0}^{j-1} [1 + 3\rho^{k-j+1}] a_k \\
&+ \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right)^2 \sum_{k=0}^{j-2} \left[\sum_{\nu=1}^{j-k-1} 3 + 6\rho^{\nu-(j-k-1)} \right] a_k \\
&+ \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right)^3 \sum_{k=0}^{j-3} \left[\sum_{\nu=1}^{j-k-2} \nu (3 + 4\rho^{\nu-(j-k-1)}) \right] a_k \\
&+ \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right)^4 \sum_{k=0}^{j-4} \left[\sum_{\nu=1}^{j-k-2} \binom{\nu+1}{2} (1 + \rho^{\nu-(j-k-1)}) \right] a_k.
\end{aligned} \tag{3.96}$$

Weiteres Umformen führt schließlich zu

$$\begin{aligned}
\frac{da_j}{dt} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right) \sum_{k=0}^{j-1} 4 a_k \\
&+ \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right)^2 \sum_{k=0}^{j-2} 6(j-k-1) a_k \\
&+ \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right)^3 \sum_{k=0}^{j-3} 4 \binom{j-k-1}{2} a_k \\
&+ \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right)^4 \sum_{k=0}^{j-4} \binom{j-k-1}{3} a_k.
\end{aligned} \tag{3.97}$$

- S_w -faches Wachstum

Verallgemeinert man die vorherigen Überlegungen des ein- bis vierfachen Wachstums, kommt man über den Ansatz

$$\frac{da_j}{dt} = \prod_{m=1}^{m'} [M_m] \frac{k_r}{\rho^j} \sum_{S=1}^{\infty} P(S) \cdot (l_j(S+S_w) - l_j(S)) \tag{3.98}$$

für das S_w -fache Wachstum zu der Bildungsvorschrift der zeitlichen Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ der Verteilung $P(S)$

$$\frac{da_j}{dt} = \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r \sum_{u=1}^{S_w} \left(\frac{\rho - 1}{\rho} \right)^u \sum_{k=0}^{j-u} \binom{S_w}{u} \binom{j-k-1}{u-1} a_k. \tag{3.99}$$

Für den Fall $j = 0$ erhält man unabhängig von S_w aus (3.99) wie erwartet eine konstant bleibende Polymerkonzentration a_0 :²⁰

$$\frac{da_0}{dt} = 0. \quad (3.100)$$

Auf einen exakten mathematischen Beweis der allgemeinen Darstellung (3.99) wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

xviii.) Verallgemeinertes Polymerwachstum um ein S_w -faches Wachstum mit Polymertypumwandlung (3.54)

Die zeitlichen Änderungen der Polymerisationsgradverteilungen $P(S, \rho_P)$ und $Q(S, \rho_Q)$ der beiden Polymere P[] und Q[] werden beschrieben durch

$$\begin{aligned} \text{a) } \frac{dP(S, \rho_P)}{dt} &= - \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r P(S, \rho_P) \quad , \quad S \geq 1, \\ \text{b) } \frac{dQ(S, \rho_Q)}{dt} &= 0 \quad , \quad S \leq S_w, \\ \text{c) } \frac{dQ(S, \rho_Q)}{dt} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r P(S-S_w, \rho_P) \quad , \quad S > S_w. \end{aligned} \quad (3.101)$$

Nach Einsetzen von (3.101.a) in Gleichung (3.24) lautet die Vorschrift für die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ der Verteilung $P(S, \rho_P)$

$$\frac{da_0}{dt} = - \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r a_0, \quad \frac{da_j}{dt} = - \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r a_j. \quad (3.102)$$

Die zeitliche Änderung der Koeffizienten $b_l(t)$ der Verteilung $Q(S, \rho_Q)$ erhält man durch Einsetzen von (3.101.b) und (3.101.c) in Gleichung (3.24). Weiterhin muß durch die Gleichungen (3.30) und (3.31) die Darstellung $Q(S, \rho_P)$ auf $Q(S, \rho_Q)$ transformiert werden:

$$\begin{aligned} \frac{db_l}{dt} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] \frac{k_r}{\rho_Q^l} \sum_{j=0}^l \frac{1}{\rho_P^j} \sum_{S=n+1}^{\infty} l_j(S, \rho_P) P(S-S_w, \rho_P) d^{l,j}(\rho_P, \rho_Q) \rho_P^j \quad (3.103) \\ &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] \frac{k_r}{\rho_Q^l} \sum_{j=0}^l d^{l,j}(\rho_P, \rho_Q) \rho_P^j \\ &\quad \times \frac{1}{\rho_P^j} \sum_{S=1}^{\infty} P(S, \rho_P) (l_j(S+S_w, \rho_P) - l_j(S, \rho_P) + l_j(S, \rho_P)). \end{aligned} \quad (3.104)$$

²⁰vgl. Gleichung (3.61)

Mit dem Resultat (3.99) für das analytische Vorbehandeln des verallgemeinerten Wachstums ohne Polymertypumwandlung erhält man

$$\begin{aligned} \frac{db_l}{dt} &= \prod_{m=1}^{m'} [M_m] \frac{k_r}{\rho_Q^l} \sum_{j=0}^l d^{l,j}(\rho_P, \rho_Q) \rho_P^j \\ &\times \left(a_j + \sum_{u=1}^{S_w} \left(\frac{\rho_P - 1}{\rho_P} \right)^u \sum_{k=0}^{j-u} \binom{S_w}{u} \binom{j-k-1}{u-1} a_k \right). \end{aligned} \quad (3.105)$$

Die Vorschrift für die zeitliche Änderung der Konzentration $b_0(t)$ des Polymers Q[]

$$\frac{db_0}{dt} = + \prod_{m=1}^{m'} [M_m] k_r a_0 \quad (3.106)$$

stimmt unabhängig von S_w wie erwartet vom Betrag her mit der Vorschrift der zeitlichen Änderung der Konzentration $a_0(t)$ des Polymers P[] überein²¹. Für den Fall $S_w = 1$ erhält man die bekannte Formel des einfachen Wachstums mit Polymerumwandlung²²

$$\frac{db_l}{dt} = \prod_{m=1}^{m'} [M_m] \frac{k_r}{\rho_Q^l} \sum_{j=0}^l d^{l,j}(\rho_P, \rho_Q) \rho_P^j \left(a_j + \left(\frac{\rho_P - 1}{\rho_P} \right) \cdot \sum_{k=0}^{j-1} a_k \right), \quad (3.107)$$

was die Gültigkeit der Formel (3.99) nochmals unterstreicht.

xix.) Koagulation zwischen identischen Polymertypen mit einfachem Wachstum (3.55)

Die zeitliche Änderung der Verteilung der Polymerisationsgrade S des Polymers P[] wird beschrieben durch eine leichte Abwandlung der Smoluchovskigleichung:²³

$$\frac{dP(S)}{dt} = \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \left(\frac{1}{2} \sum_{R=1}^{S-2} k_{R,S-R} P(R) P(S-1-R) - k_{S,R} P(S) \sum_{R=1}^{\infty} P(R) \right). \quad (3.108)$$

Mit der Annahme, daß der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient unabhängig vom Polymerisationsgrad ist ($k_{S,R} = k_r$), erhält man durch Einsetzen von (3.108) in Gleichung (3.24) die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ der Verteilung $P(S)$ zunächst zu

$$\begin{aligned} \frac{da_j}{dt} &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \frac{k_r}{\rho^j} \left(\frac{1}{2} \sum_{S=1}^{\infty} l_j(S) \sum_{R=1}^{S-2} P(R) P(S-1-R) - \right. \\ &\quad \left. \sum_{S=1}^{\infty} l_j(S) P(S) \sum_{R=1}^{\infty} P(R) \right). \end{aligned} \quad (3.109)$$

²¹vgl. Gleichung (3.102)

²²vgl. Gleichung (3.63)

²³vgl. Gleichung (3.64)

Für den weiteren Rechenweg wird zusätzlich zur Beziehung (3.26) noch eine weitere Eigenschaft der diskreten Laguerre-Polynome benötigt, um die Beziehung (3.28) anwenden zu können:

$$\sum_{R=1}^{S-2} l_j(R) l_m(S-R) = \begin{cases} 0 & , S = 1, 2, \\ -l_j(S-1)l_m(1) + \sum_{R=1}^{S-1} l_j(R) l_m(S-R) & , S > 2. \end{cases} \quad (3.110)$$

Schließlich erhält man damit die Vorschrift für die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(t)$ der Verteilung $P(S)$

$$\begin{aligned} \frac{da_j}{dt} = & - \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r a_0 a_j + \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \frac{k_r}{2} \left(\frac{1-\rho}{\rho} \right)^2 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_k a_m \\ & + \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \frac{k_r}{2} \left(\sum_{m=0}^j a_{j-m} a_m \frac{1}{\rho} - \sum_{m=0}^{j-1} a_{j-m-1} a_m \frac{1}{\rho^2} \right) \\ & + \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \frac{k_r}{2} \left(\frac{1-\rho}{\rho} \right) \left(\sum_{k=0}^j \sum_{m=j-k+1}^{\infty} a_k a_m - \sum_{k=0}^{j-1} \sum_{m=j-k}^{\infty} a_k a_m \frac{1}{\rho} \right) \\ & - \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \frac{k_r}{2} \left(\frac{1-\rho}{\rho} \right) \left(\sum_{m=0}^{\infty} a_j a_m \rho^{m-1} \right) \\ & - \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \frac{k_r}{2} \left(\frac{1-\rho}{\rho} \right)^2 \left(\sum_{m=0}^{\infty} a_j a_m \sum_{\nu=0}^{m-1} \rho^{\nu} + \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=j+1}^{\infty} a_k a_m \rho^m \right) \\ & - \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \frac{k_r}{2} \left(\frac{1-\rho}{\rho} \right)^3 \left(\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=j+1}^{\infty} a_k a_m \sum_{\nu=0}^{m-1} \rho^{\nu-1} \right). \end{aligned} \quad (3.111)$$

xx.) Koagulation zwischen verschiedenen Polymertypen mit einfachem Wachstum (3.56)

Mit der Annahme, daß der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient unabhängig vom Polymerisationsgrad ist ($k_{S,R} = k_r$), werden die zeitlichen Änderungen der Polymerisationsgradverteilungen $P(S, \rho_P)$ und $Q(S, \rho_Q)$ der beiden Polymere P[] und Q[] beschrieben durch²⁴

$$\begin{aligned} \text{a) } \frac{dP(S, \rho_P)}{dt} &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \left(\sum_{R=1}^{S-2} P(R, \rho_P) Q(S-1-R, \rho_Q) - \right. \\ & \quad \left. P(S, \rho_P) \sum_{R=1}^{\infty} Q(R, \rho_Q) \right) \quad , S \geq 1, \quad (3.112) \\ \text{b) } \frac{dQ(R, \rho_Q)}{dt} &= - \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r Q(R, \rho_Q) \sum_{S=1}^{\infty} P(S, \rho_P) \quad , R \geq 1. \end{aligned}$$

²⁴vgl. Gleichung (3.78)

Man erhält durch Einsetzen von (3.112.a) in Gleichung (3.24) die zeitliche Änderung der Koeffizienten $a_j(\rho_P)$ der Verteilung $P(S, \rho_P)$ zunächst zu

$$\begin{aligned} \frac{da_j(\rho_P)}{dt} &= \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \frac{k_r}{\rho_P^j} \left(\sum_{S=1}^{\infty} l_j(S, \rho_P) \sum_{R=1}^{S-2} P(R, \rho_P) Q(S-1-R, \rho_Q) \right) \\ &- \prod_{a=1}^{a'} [A_a] \frac{k_r}{\rho_P^j} \left(\sum_{S=1}^{\infty} l_j(S, \rho_P) P(S, \rho_P) \sum_{R=1}^{\infty} Q(R, \rho_Q) \right). \end{aligned} \quad (3.113)$$

Die notwendige Transformation der Verteilung $Q(R, \rho_Q)$ in die Darstellung $Q(R, \rho_P)$ erfolgt durch folgende Vorschrift:

$$Q(R, \rho_P) = (1 - \rho_P) \rho_P^{R-1} \sum_{m=0}^n \frac{1}{\rho_P^m} \sum_{l=0}^m b_l(\rho_Q) d^{m,l}(\rho_Q, \rho_P) \rho_Q^l l_m(R, \rho_P). \quad (3.114)$$

Analog zum Fall der Koagulation zwischen identischen Polymertypen erhält man mit den beiden Eigenschaften (3.26) und (3.110) als zeitliche Ableitung der Koeffizienten $a_j(\rho_P)$ der Verteilung $P(S, \rho_P)$

$$\begin{aligned} \frac{da_j(\rho_P)}{dt} &= - \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r b_0 a_j(\rho_P) + \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \left(\frac{1 - \rho_P}{\rho_P} \right)^2 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_k(\rho_P) b_m(\rho_P) \\ &+ \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \left(\sum_{m=0}^j a_{j-m}(\rho_P) b_m(\rho_P) \frac{1}{\rho_P} - \sum_{m=0}^{j-1} a_{j-m-1}(\rho_P) b_m(\rho_P) \frac{1}{\rho_P^2} \right) \\ &+ \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \left(\frac{1 - \rho_P}{\rho_P} \right) \left(\sum_{k=0}^j \sum_{m=j-k+1}^{\infty} a_k(\rho_P) b_m(\rho_P) - \sum_{k=0}^{j-1} \sum_{m=j-k}^{\infty} a_k(\rho_P) b_m(\rho_P) \frac{1}{\rho_P} \right) \\ &- \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \left(\frac{1 - \rho_P}{\rho_P} \right) \left(\sum_{m=0}^{\infty} a_j(\rho_P) b_m(\rho_P) \rho_P^{m-1} \right) \\ &- \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \left(\frac{1 - \rho_P}{\rho_P} \right)^2 \left(\sum_{m=0}^{\infty} a_j(\rho_P) b_m(\rho_P) \sum_{\nu=0}^{m-1} \rho_P^{\nu} + \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=j+1}^{\infty} a_k(\rho_P) b_m(\rho_P) \rho_P^m \right) \\ &- \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r \left(\frac{1 - \rho_P}{\rho_P} \right)^3 \left(\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=j+1}^{\infty} a_k(\rho_P) b_m(\rho_P) \sum_{\nu=0}^{m-1} \rho_P^{\nu-1} \right) \end{aligned} \quad (3.115)$$

mit

$$b_m(\rho_P) = \frac{1}{\rho_P^m} \sum_{l=0}^m b_l(\rho_Q) d^{m,l}(\rho_Q, \rho_P) \rho_Q^l. \quad (3.116)$$

Durch Einsetzen von (3.112.b) in Gleichung (3.24) erhält man die zeitliche Änderung der Koeffizienten $b_i(\rho_Q)$ der Verteilung $Q(R, \rho_Q)$ zu

$$\frac{db_i(\rho_Q)}{dt} = - \prod_{a=1}^{a'} [A_a] k_r a_0 b_i(\rho_Q). \quad (3.117)$$

3.5 Programmpaket MACRON

Das Programmpaket MACRON benötigt als Kommunikation mit dem Benutzer eine Eingabedatei CHEMIN. Diese Datei definiert die Bedingungen, unter denen die Simulation stattfindet. Dazu gehören z. B. die Startbedingungen (Anfangskonzentrationen, Temperatur und Druck), der Reaktionsmechanismus und der thermodynamische Datensatz. Einzelheiten zur genauen Syntax der Eingabedatei sind in der Programmbeschreibung zu finden [Ack90].

Neben der Erweiterung des Satzes an Typen von implementierten Polymerreaktionen²⁵ wurde MACRON im Verlauf dieser Arbeit um diverse Eigenschaften erweitert, von denen die wichtigsten hier beschrieben werden. Eine evtl. davon betroffene Änderung der Syntax der Eingabedatei wird angegeben.

- i.) Ergänzen des vierten Parameters p für Polymerreaktionen.

Aufgrund der Einführung von verallgemeinerten Polymerreaktionen ist die Einführung eines zusätzlichen vierten Parameters zu den schon vorhandenen drei Reaktionskoeffizienten A , E_a und b für Polymerreaktionen notwendig. Es ist darauf zu achten, daß sich die Syntax der eigentlichen Reaktionsgleichung nicht ändert. Die Bildung eines Keimes P[1] bestehend aus z. B. drei kleinsten Polymerisationsgradeinheiten ($S_k=3$) lautet damit:



Der Parameter p ist vom Typ Integer. Voreingestellt für jede Polymerreaktion ist der Wert Null.

- ii.) Ausgabe der Konzentration von ausgewählten Spezies.

Bislang werden die molaren Konzentrationen aller definierten Spezies in jedem Zeitschritt nacheinander in die Datei SOLUTION geschrieben. Es werden nun Ausgabedateien `c_t_xx` erstellt, in denen jeweils bis zu 14 Konzentrationsprofile tabellarisch geschrieben werden, so daß eine weitere Bearbeitung zur graphischen Darstellung mit herkömmlichen Programmen möglich ist. `xx` beschreibt eine laufende Nummer beginnend mit 01. Die Konzentrationen können wahlweise als Molenbruch oder molare Konzentration dargestellt werden. Die Syntax für die Eingabedatei CHEMIN lautet:

```
*C(TIME) OUTPUT          ← Schlüsselzeile
N1 N2                    ← zwei Integerzahlen
```

²⁵vgl. Abschnitt 3.2, Reaktionen xiii) - xviii)

C7H16	← erste Spezies
H2	← zweite Spezies
:	

Die Integerzahl N1 steht für die Zahl der Spezies, die Integerzahl N2 beschreibt die Einheit der Konzentrationsausgabe: N2=0 steht für molare Konzentration [mol/cm³], N2=1 für Molenbruch. Die Spezies werden mit der Speziesliste des Eingabeabschnitts *SPECIES der Eingabedatei CHEMIN verglichen [Ack90]. Die Zahl der maximal auszugebenen Spezieskonzentrationen beträgt 98, so daß maximal sieben Dateien erstellt werden.

- iii.) Überprüfung der Atombilanz für Spezies der Gasphase und für Polymere. Für die ersten drei Elemente der Elementenliste (Schlüsselzeile *ELEMENTS) wird in jedem Zeitschritt eine Kontrolle der Atombilanz durchgeführt. Es wird darauf hingewiesen, daß dabei der Anteil der Atome in den verschiedenen Polymere mit berücksichtigt wird. Analog zur Speziesliste (Schlüsselzeile *SPECIES) muß dem Programm die Stöchiometrie der verschiedenen Polymere mitgeteilt werden. Dieses findet in der unter ii) eingeführten Speziesliste statt. Die Syntax für die Eingabedatei CHEMIN lautet z. B. für ein Polymer P[]:

P[] E10 E1N E20 E2N E30 E3N ← Polymername mit 6 Integerzahlen

Dem Polymernamen folgen sechs Integerzahlen mit der Bedeutung:

E10 = Atomzahl 1. Element im Keim des Polymers,

E1N = Atomzahl 1. Element in der kleinsten Polymerisationsgradeinheit,

E20 = Atomzahl 2. Element im Keim des Polymers,

E2N = Atomzahl 2. Element in der kleinsten Polymerisationsgradeinheit,

E30 = Atomzahl 3. Element im Keim des Polymers,

E3N = Atomzahl 3. Element in der kleinsten Polymerisationsgradeinheit.

Die Elementreihenfolge ergibt sich aus der Reihenfolge der Elemente unter der Elementenliste. Die Ausgabedatei lautet `balance`. In ihr ist zu jedem Zeitpunkt für die maximal drei Elemente die Gesamtkonzentration, die Konzentration in der Gasphase und die Konzentration in den Polymeren dargestellt.

- iv.) Berechnung der Zündverzugszeit.

Die Zündverzugszeit ist im Programm durch den Schnittpunkt der Tangente des steilsten Anstiegs eines Konzentrationsprofil mit der Zeitachse definiert. Soll die Zündverzugszeit einer Spezies berechnet werden, die eine von Null verschiedene Anfangskonzentration besitzt, wird die Tangente des steilsten Abfalls des Konzentrationsprofil zur Berechnung herangezogen.

Falls sich die Zündverzugszeit zu mehr als 90 % der gesamt zu berechnenden Zeit ergibt, wird zusätzlich eine Warnung ausgegeben, um zu vermeiden, daß eine berechnete Zeit als Zündverzugszeit angesehen wird, obwohl der

steilste Anstieg oder Abfall des Konzentrationsprofils noch nicht erreicht worden ist. In der Eingabedatei CHEMIN wird die Spezies, mit der der Zündverzugszeit berechnet werden soll dadurch gekennzeichnet, daß hinter der unter ii) beschriebenen Speziesliste das Kürzel TAU geschrieben wird, z. B. im Fall des Hydroxylradikals:

OH TAU ← Spezies zur Berechnung der Zündverzugszeit

v.) Berechnung charakteristischer Größen der Polymere.

Neben den Größen Teilchenzahldichte N , mittlerem Polymerisationsgrad S_n und mittlerem gewichteten Polymerisationsgrad S_m werden zusätzlich die Größen Volumenanteil F_V , mittlerer Teilchendurchmesser D und Ausbeute Y berechnet.

Für die Gesamtteilchenzahldichte N gilt

$$N = N_A \cdot \sum_{i=1}^{N_P} [P]_i \quad (3.118)$$

mit N_A als Avogadrokonstante und N_P bzw. $[P]_i$ als Anzahl bzw. als molare Konzentration der verschiedenen Polymere P_i .

Für den Volumenanteil F_V gilt

$$F_V = \frac{N_A}{\rho} \cdot \sum_{i=1}^{N_P} [P]_i \cdot (m_{0,i} + (S_{n,i} - 1) \cdot m_{S,i}) \quad (3.119)$$

mit ρ als Massendichte, $m_{0,i}$ als Masse eines Keimes des Polymers P_i , $m_{S,i}$ als Masse einer kleinsten Polymerisationsgradeinheit des Polymers P_i und $S_{n,i}$ als mittlerer Polymerisationsgrad des Polymers P_i .

Für den mittleren Teilchendurchmesser gilt

$$D = \sqrt[3]{\frac{6 F_V}{\pi N}} \quad (3.120)$$

Für die Ausbeute Y an C-Atomen gilt

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^{N_P} [P]_i \cdot (N_{C,0,i} + (S_{n,i} - 1) \cdot N_{C,S,i})}{\sum_{j=1}^{N_{BS}} [BS]_{t_0,j} \cdot N_{C,BS,j}} \quad (3.121)$$

mit $N_{C,0,i}$ als Zahl der C-Atome im Keim des Polymers P_i , $N_{C,S,i}$ als Zahl der C-Atome in der kleinsten Polymerisationsgradeinheit des Polymers P_i , N_{BS} als Zahl der verschiedenen Brennstoffmoleküle, $[BS]_{t_0,j}$ als anfängliche Brennstoffkonzentration und $N_{C,BS,j}$ als Zahl der C-Atome des Brennstoffmoleküls j .

Die Information über die anfängliche Brennstoffkonzentration erhält das

Programm durch eine zusätzliche Schlüsselzeile in der Eingabedatei CHEMIN mit der Syntax:

*FUEL (N1) ← Schlüsselzeile mit einer Integerzahl
 R1 R2 N2 N3 N4 ← zwei reelle Zahlen und drei Integerzahlen

Die Integerzahl N1 definiert die Einheit der folgenden Konzentrationseingabe. N1=0 bedeutet molare Konzentration [mol/cm³] und N1=1 bedeutet Molenbruch. Die reelle Zahl R1 gibt die anfängliche Konzentration des Brennstoffes an, R2 die Zahl der C-Atome im Brennstoffmolekül, die Integerzahlen N2, N3 und N4 geben die Nummer der Elemente C, H und O in der Elementenliste an. Die Liste der verschiedenen Brennstoffmoleküle kann durch das Anhängen einer zusätzlichen Zeile erweitert werden.

- vi.) Einführung von druckabhängigen Reaktionen nach LINDEMANN oder TROE. Druckabhängige Reaktionen, die nach Lindemann- oder nach Troe-Formalismus behandelt werden, sind in der Syntax der Eingabedatei CHEMIN dadurch zu erkennen, daß auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung der dritte Stoßpartner zusammen mit dem Symbol „+“ in runden Klammern gesetzt ist. Es ist darauf zu achten, daß beide Seiten der Reaktionsgleichung nicht mit dem dritten Stoßpartner beginnen. Die drei Reaktionskoeffizienten dieser Zeile beschreiben den Hochdruckgrenzfall k_{∞} nach Gleichung (2.44). Die direkt darauffolgende Zeile muß mit dem Schlüsselwort LOW beginnen und ebenfalls drei Reaktionskoeffizienten enthalten, die den Niederdruckgrenzfall k_0 nach Gleichung (2.43) beschreiben. Eine weitere direkt darauffolgende Zeile muß mit dem Schlüsselwort TROE beginnen und muß die vier Koeffizienten enthalten, die den Übergangsbereich nach den Gleichungen (2.45 - 2.50) beschreiben. Im Fall des Lindemann-Formalismus sind diese vier Koeffizienten zu Null zu setzen. Soll die Reaktionsgleichung nach dem Troe-Formalismus beschrieben werden, definieren diese vier Koeffizienten der Reihe nach die Parameter a , T^{***} , T^* und T^{**} .

Die Syntax für die Eingabedatei CHEMIN lautet z. B. für einen Stoßpartner M1:

A	+	B	(+ M1)	=	C	(+ M1)	(A _∞ , E _{a∞} , b _∞)
							LOW (A ₀ , E _{a0} , b ₀)
							TROE (a, T ^{***} , T [*] , T ^{**})

- vii.) Reaktionsflußanalyse Die Syntax für die Eingabedatei CHEMIN lautet:

*RFA ← Schlüsselzeile
 N1 ← Integerzahl

Die Integerzahl N1 steht für den Typ der Reaktionsflußanalyse: Bei N1=0 wird keine Reaktionsflußanalyse berechnet, bei N1=1 wird der integrierte

Reaktionsfluß zum Ende der Simulation einmal ausgegeben, bei N1=2 wird der integrierte Reaktionsfluß zu jedem Zeitschritt der Simulation ausgegeben, bei N1=3 wird der integrierte Reaktionsfluß zum Ende und der lokale Reaktionsfluß zu jedem Zeitschritt der Simulation ausgegeben, bei N1=4 wird der integrierte Reaktionsfluß und der lokale Reaktionsfluß zu jedem Zeitschritt der Simulation ausgegeben. Falls nur die Schlüsselzeile ohne Integerzahl in der Eingabedatei zu finden ist, wird der voreingestellte Wert N1=1 gewählt.

Stehen im Reaktionsmechanismus Vor- und Rückreaktion direkt hintereinander, wird aus diesen beiden Reaktionsflüssen die Differenz berechnet und diese als Nettoreaktionsfluß tabelliert. Der Reaktionsfluß einer Spezies wird folglich durch Gleichgewichtsreaktionen nicht beeinflusst.

Die Ausgabedatei der Reaktionsflußanalyse lautet `reaflow`. Es werden positive Reaktionsflüsse (Bildung einer Spezies) von negative Reaktionsflüssen (Verbrauch einer Spezies) getrennt behandelt. Die positive bzw. negativen Reaktionsflüsse einer Spezies bezüglich einer Reaktion werden prozentual zum positive bzw. negativen Reaktionsfluß dieser Spezies in allen Reaktionen in jeweils einer Tabelle angegeben. Beträgt der Reaktionsfluß einer Spezies bezüglich einer Reaktion weniger als 0.5 %, ist an der entsprechenden Stelle der Tabelle der Wert „0“ zu finden, nimmt die Spezies an der Reaktion nicht teil, wird zur Unterscheidung das Symbol „-0“ gewählt. Im Anschluß an beide Tabellen werden die positiven bzw. negativen absoluten Reaktionsflüsse aller Spezies angegeben

viii.) Änderung des Referenzdruck.

In allen auszuwählenden Einheitensystemen (Schlüsselzeile `*UNIT SYSTEM`) ist gemäß den JANAF-Tabellen [Cha85] der Standarddruck „1 Atm“ durch „1 bar“ ersetzt worden.

4 Anwendung der diskreten Galerkin-Methode

Nach dem Vorstellen von neu implementierten Typen von Polymerreaktionen und ihrer analytischer Vorbehandlung werden diese neuen Reaktionen im ersten Unterkapitel zunächst an kleinen Testmechanismen überprüft. Die willkürlichen Werte der Reaktionskoeffizienten der an diesen Mechanismen beteiligten Reaktionen werden zu reinen Testzwecken gewählt. Die beiden anschließenden Unterkapitel befassen sich dagegen mit der numerischen Simulation von Experimenten, die in der einschlägigen Literatur diskutiert werden. Sowohl der Prozeß der Kondensation von Eisendampf während des thermischen Zerfalls von Eisenpentacarbonyl (Abschnitt 4.2) [War96, War97] als auch der thermische Zerfall von Kohlenstoffsuboxid (Abschnitt 4.3) unter gleichzeitiger Bildung von rußähnlichen Kohlenstoffclustern hinter reflektierten Stoßwellen [Soj01] führen aber noch zu im Vergleich zur Rußbildung einfachen Modellsystemen, die aber das Zusammenspiel der einzelnen Typen von Polymerreaktionen verdeutlichen.

4.1 Tests

4.1.1 Koagulation

Koagulationsprozesse werden durch die Modellgleichung (3.44) beschrieben. Ihre numerische Lösung über die Smoluchowski-Gleichung führen zu den Vorschriften der zeitlichen Änderung der Konzentration $a_0(t)$ und der Koeffizienten $a_j(t)$ (3.65) der Polymerespezies. Über die Beziehungen (3.18), (3.22) und (3.23) kann die gesuchte Größenverteilung mit ihrem mittleren Polymerisationsgrad S_n berechnet werden.

Auf der anderen Seite existiert für die Smoluchowski-Gleichung (3.64) unter der Voraussetzung ($k_{S,R} = k_r$) eine exakte analytische Lösung [Deu89]:

$$P(S, t) = a_0(t) (1 - \rho(t)) \rho(t)^{S-1} \quad \text{mit} \quad (4.1)$$

$$a_0(t) = \frac{2a_0(t_0)}{a_0(t_0)k_r t + 2} \quad \text{und} \quad \rho(t) = \frac{a_0(t_0)k_r t}{a_0(t_0)k_r t + 2}. \quad (4.2)$$

Für den mittleren Polymerisationsgrad S_n ergibt sich aus der Beziehung (3.23)

$$S_n(t) = 1 + \frac{a_0(t_0)k_r t}{2}. \quad (4.3)$$

An einem Fallbeispiel soll die mit `MACRON` berechnete numerische Lösung (3.65) verglichen werden mit der analytischen Lösung (4.1) - (4.3). Der dazu verwendete Reaktionsmechanismus ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

Die erste Reaktion dient zur anfänglichen Produktion des Polymers $P[1]$ mit einem Polymerisationsgrad $S = 1$ ($p = 1$). Die zweite Reaktion ist die zu testende Koagulationsreaktion. Die Anfangskonzentration von C_2H_2 und damit von $P[1]$ beträgt 1 mol/cm^3 .

Reaktion		A	b	E_a	p
		[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	[-]
C ₂ H ₂	→ P[1]	1.0·10 ³⁰	0.0	0.0	1
P[S] + P[R]	→ P[S+R]	1.0·10 ⁰⁰	0.0	0.0	0

Tabelle 4.1: Reaktionsmechanismus zur Validierung der Koagulationsreaktion (3.44). Die gewählten Reaktionskoeffizienten sind nur als Testbeispiele anzusehen.

Die daraus resultierende zeitliche Entwicklung der Polymerkonzentration $a_0(t)$, des mittleren Polymerisationsgrads $S_n(t)$ sind in der Abbildung 4.1 (links) und die der Größenverteilung $P(S, t)$ ist in der Abbildung 4.1 (rechts) aufgetragen. Man erkennt, daß mit einem Abbruchindex $n = 10$ und mit einer numerischen

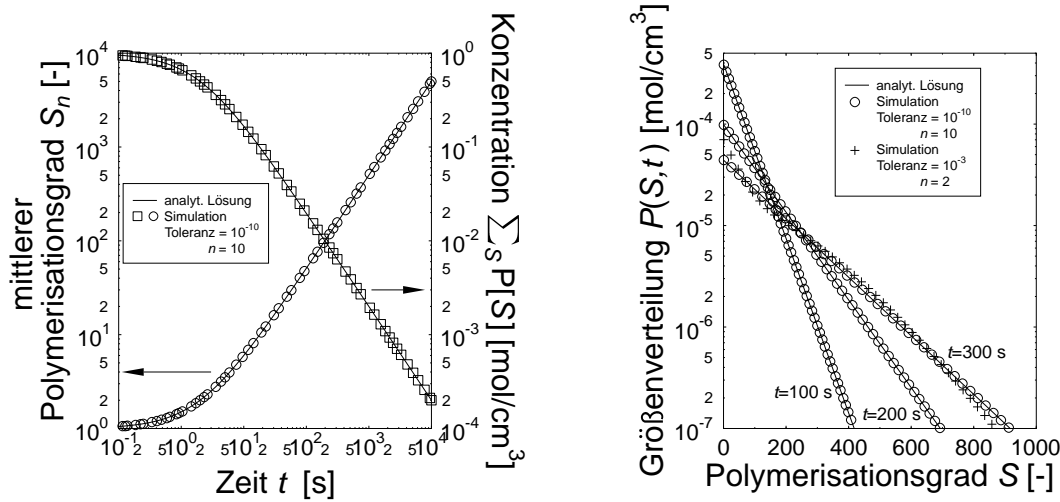


Abbildung 4.1: Vergleich der Zeitabhängigkeit von $a_0(t) = \sum_S P[S]$, $S_n(t)$ (links) und $P(S, t)$ (rechts) nach der analytischen Lösung (—) und einer numerischen Lösung (□, ○) für den Fall einer Koagulationsreaktion nach Tabelle 4.1. Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 10$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt. Für $t = 300$ s wird $P(S, t)$ zusätzlich mit einer unzureichenden Wahl von n und Toleranz dargestellt (+).

Toleranz von 10^{-10} die analytischen Lösungen für die Polymerkonzentration $a_0(t)$, den mittleren Polymerisationsgrad $S_n(t)$ und die Polymergrößenverteilung $P(S, t)$ gut mit den numerischen Lösungen übereinstimmen. Vergleichend wird zusätzlich die Polymergrößenverteilung für den Zeitpunkt $t = 300$ s mit geringeren Werten für Toleranz (10^{-3}) und Abbruchindex ($n = 2$) dargestellt, was zu einer sichtbaren Abweichung des numerischen Ergebnisses von der analytischen Lösung führt. Weiterhin wird untersucht, welchen Einfluß die Wahl des Abbruchindex und der eingestellten Toleranz auf die Qualität der Lösung besitzt. Dazu wird die Abhängigkeit des innerhalb des modellierten Zeitintervalles maximal auftretenden Fehlers ϵ_n nach (3.15) (Abbildung 4.2 links) und die relative Abweichung der numerischen Lösung für den mittleren Polymerisationsgrad S_n^{sim} von der analy-

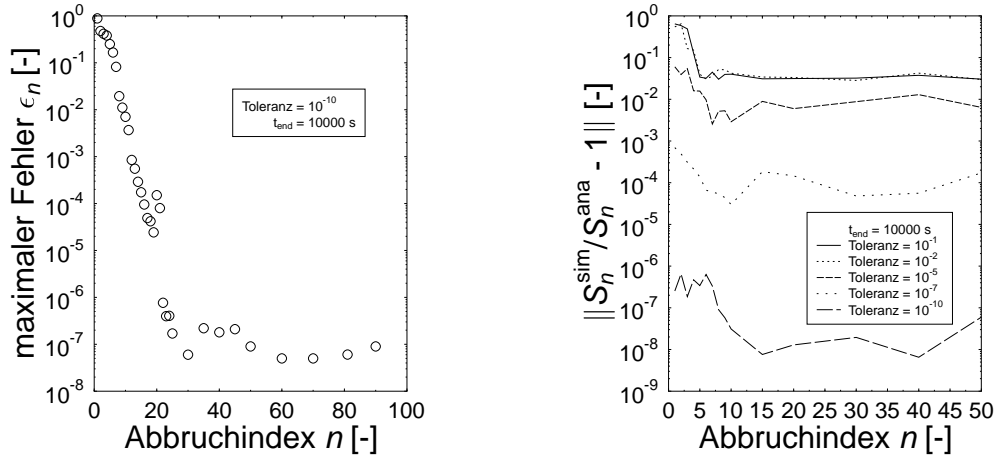


Abbildung 4.2: Abhängigkeit des innerhalb des modellierten Zeitintervalles maximal auftretenden Fehlers ϵ_n (links) und der relativen Abweichung der numerischen Lösung für den mittleren Polymerisationsgrad S_n^{sim} von der analytischen Lösung S_n^{ana} zu einem bestimmten Zeitpunkt $t = 10000 \text{ s}$ (rechts) vom Abbruchindex n für den Fall einer Koagulationsreaktion nach Tabelle 4.1.

tischen Lösung S_n^{ana} zu einem bestimmten Zeitpunkt $t = 10000 \text{ s}$ (Abbildung 4.2 rechts) vom eingestellten Abbruchindex n bestimmt. Man erkennt, daß sowohl ϵ_n als auch die relative Abweichung mit größerem Abbruchindex auf einen relativ konstanten Sockelbetrag abnehmen, welcher sich auf der anderen Seite mit einer geringeren Toleranz weiter reduziert.

4.1.2 Wachstumsprozeß

Wachstumsprozesse eines Polymers durch eine Wachstumsspezies M mit einem Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_r werden zur numerischen Lösung durch die Modellgleichung (3.39) beschrieben. Sie führen zu den Vorschriften der zeitlichen Änderung der Konzentration $a_0(t)$ und der Koeffizienten $a_j(t)$ (3.61) der Polymerspezies. Über die Beziehungen (3.18), (3.22) und (3.23) kann die gesuchte Größenverteilung mit ihrem mittleren Polymerisationsgrad S_n berechnet werden. Auch dieser Wachstumsprozeß kann durch eine analytische Lösung beschrieben werden. Seien M_0 und $a_0(t_0)$ die Anfangskonzentrationen der Wachstumsspezies und des Polymers, dann erhält man als Vorschrift für die Größenverteilung $P(S, t)$ und für den mittleren Polymerisationsgrad [Deu89]

$$P(S, t) = a_0(t) \exp(-\lambda(t)) \frac{\lambda(t)^{S-1}}{(S-1)!} \quad \text{mit} \quad (4.4)$$

$$\lambda(t) = \int_0^t k_r M_0 \exp(-k_r a_0(t_0) \tau) d\tau = \frac{M_0}{a_0(t_0)} (1 - \exp(-k_r a_0(t_0) t)). \quad (4.5)$$

Während die Polymerkonzentration natürlich konstant bleibt, wird die Wachstumsspezies exponentiell abgebaut:

$$[M] = M_0 \exp(-k_r a_0(t_0) t). \quad (4.6)$$

Geht man davon aus, daß zu Beginn der Simulation die Polymere komplett mit dem Polymerisationsgrad $S = 1$ vorliegen ($a_0(t_0) = P[1]$) läßt sich der mittlere Polymerisationsgrad $S_n(t)$ ebenfalls berechnen:

$$S_n(t) = 1 + \lambda(t) = 1 + \frac{M_0}{a_0(t_0)} (1 - \exp(-k_r a_0(t_0) t)). \quad (4.7)$$

Auch für den Wachstumsprozeß wird an einem Fallbeispiel die numerische Lösung (3.61) verglichen mit der analytischen Lösung (4.4) - (4.7). Der dazu verwendete Reaktionsmechanismus ist in Tabelle 4.2 dargestellt.

Reaktion		A	b	E_a	p
		[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	[-]
C ₂ H ₂	→ P[1]	1.0·10 ³⁰	0.0	0.0	1
P[S] + M	→ P[S +1]	1.0·10 ⁰⁰	0.0	0.0	1

Tabelle 4.2: Reaktionsmechanismus zur Validierung der Wachstumsreaktion (3.44) durch eine Wachstumsspezies M. Die gewählten Reaktionskoeffizienten sind nur als Testbeispiele anzusehen.

Die erste Reaktion dient zur anfänglichen Produktion des Polymers P[] mit einem Polymerisationsgrad $S = 1$ ($p = 1$). Reaktion 2 ist die zu testende Wachstumsreaktion ($p = 1$). Die Anfangskonzentration von C₂H₂ und damit von P[1] beträgt 1 mol/cm³, die der Wachstumsspezies beträgt 10⁴ mol/cm³. Die daraus resultierende zeitliche Entwicklung der Polymerkonzentration $a_0(t)$, der Wachstumsspezieskonzentration $[M](t)$ und des mittleren Polymerisationsgrads $S_n(t)$ ist in der Abbildung 4.3 (links) und die der Größenverteilung $P(S, t)$ in der Abbildung 4.3 (rechts) aufgetragen.

Man erkennt, daß mit einem Abbruchindex $n = 10$ und mit einer numerischen Toleranz von 10⁻¹⁰ die analytischen Lösungen für die Konzentrationsprofile des Polymers $a_0(t)$, der Wachstumsspezies $[M](t)$ und des mittleren Polymerisationsgrads $S_n(t)$ gut mit den numerischen Lösungen übereinstimmen. Sichtbare Abweichungen dagegen gibt es bei der Betrachtung der Polymergrößenverteilung $P(S, t)$ selbst bei einem Abbruchindex $n = 99$, was darauf zurückzuführen ist, daß die Größenverteilung, die sich während eines reinen Wachstumsprozesses einstellt, nicht mehr befriedigend durch eine Schulz-Flory-Verteilung angenähert werden kann. Prozesse dieser Art können durch eine Poisson-Verteilung wesentlich besser beschrieben werden [Deu89, Wul90]. Eine Erweiterung des Prozesses der analytischen Vorbehandlung²⁶ um die Poisson-Verteilung ist nicht Aufgabe dieser

²⁶vgl. Abschnitte 3.1.3 und 3.1.4

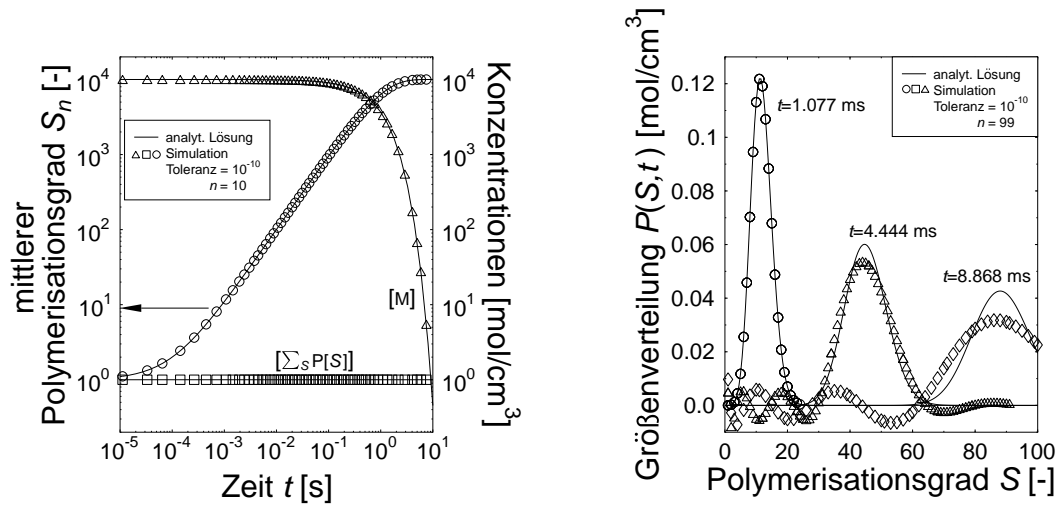


Abbildung 4.3: Vergleich der Zeitabhängigkeit von $a_0(t) = \sum_S P[S]$, $[M](t)$, $S_n(t)$ (links) und $P(S,t)$ (rechts) nach der analytischen Lösung (—) und einer numerischen Lösung (Δ, \square, \circ) für den Fall einer Wachstumsreaktion nach Tabelle 4.1. Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 10$ bzw. $n = 99$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt.

Arbeit, weil davon ausgegangen werden kann, daß es sich bei der Rußbildung um einen komplexen Prozeß unterschiedlichster Reaktionstypen (z. B. auch Koagulation) handelt, der sich deutlich von einem reinen Wachstumsreaktion des hier untersuchten Typs unterscheidet.

Weiterhin wird untersucht, welchen Einfluß die Wahl des Abbruchindex und der eingestellten Toleranz auf die Qualität der Lösung besitzt. In Abbildung 4.4

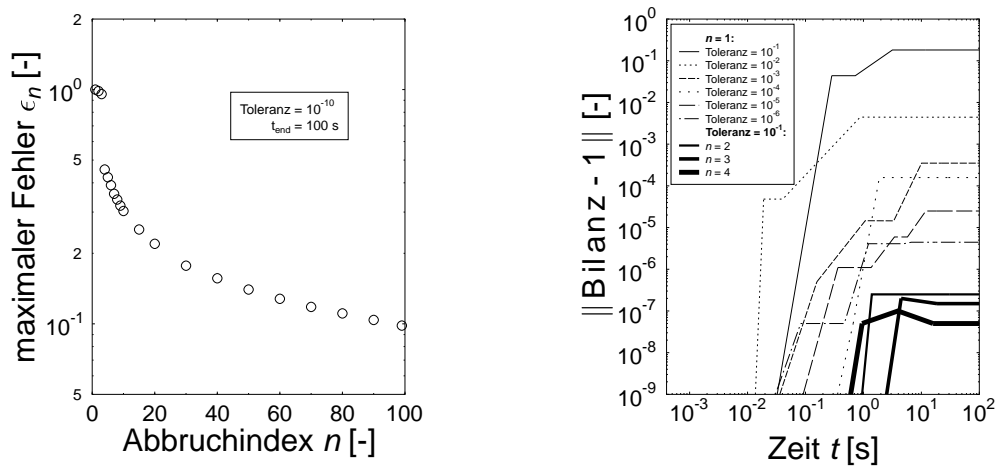


Abbildung 4.4: Abhängigkeit des innerhalb des modellierten Zeitintervalles (100 s) maximal auftretenden Fehlers ϵ_n vom gewählten Abbruchindex n (links) und zeitliche Entwicklung der Atombilanz bei unterschiedlicher Wahl von Toleranz und Abbruchindex (rechts) für den Fall eines Wachstumsprozesses nach Tabelle 4.1.

(links) erkennt man aus der Auftragung des nach Formel (3.15) berechneten Feh-

lers ϵ_n , daß bei einer Toleranz von 10^{-10} mit zunehmendem Abbruchindex die Qualität der berechneten Größenverteilung nur langsam zunimmt. Eine Reduzierung von ϵ_n auf Größenordnungen, wie sie im Fall eines Koagulationsprozesses erzielt werden, ist im Fall eines Wachstumsprozesses mit den hier gewählten Beiträgen für Toleranz und Abbruchindex nicht möglich. Eine deutliche Erhöhung dieser führt dagegen bei der Modellierung komplizierterer Gesamtprozesse mit mehreren Polymertypen und zahlreichen Reaktionen zu nicht mehr praktikablen Rechenzeiten.

In der Abbildung 4.4 (rechts) ist die Abhängigkeit der zeitlichen Entwicklung der Atombilanz bei unterschiedlicher Wahl von Toleranz und Abbruchindex dargestellt. Man erkennt eine deutliche Verbesserung sowohl bei einer Erhöhung der Toleranz als auch des Abbruchindex, so daß auch bei moderaten Werten die Einhaltung der Atombilanz erwartet werden kann.

4.1.3 Degradation

Die Degradationsreaktion eines Polymers stellt den gegenteiligen Prozeß der Koagulation dar, so daß der mittlere Polymerisationsgrad während der Reaktionszeit abnimmt. Die Degradation eines Polymers mit einem Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_r wird zur numerischen Lösung durch die Modellgleichung (3.46) beschrieben. Sie führen zu den Vorschriften der zeitlichen Änderung der Konzentration $a_0(t)$ und der Koeffizienten $a_j(t)$ (3.67) der Polymerspezies. Über die Beziehungen (3.18), (3.22) und (3.23) kann damit die gesuchte Größenverteilung mit ihrem mittleren Polymerisationsgrad S_n berechnet werden.

Es existiert auch für das Degradationsproblem (3.66) unter der Voraussetzung ($k_{S,R} = k_r$) eine exakte analytische Lösung. Seien die Anfangswerte von a_0 und ρ mit $a_0(t_0)$ und ρ_0 bezeichnet, erhält man [Deu89]

$$P(S, t) = a_0(t) (1 - \rho(t)) \rho(t)^{S-1} \quad \text{mit} \quad (4.8)$$

$$a_0(t) = \frac{a_0(t_0)}{1 - \rho_0} (1 - \rho_0 \exp(-k_r t)) \quad \text{und} \quad \rho(t) = \rho_0 \exp(-k_r t). \quad (4.9)$$

Für den mittleren Polymerisationsgrad S_n ergibt sich aus der Beziehung (3.23)

$$S_n(t) = \frac{1}{\rho_0 \exp(-k_r t)}. \quad (4.10)$$

An einem Fallbeispiel soll die numerische Lösung (3.67) verglichen mit der analytischen Lösung (4.8)-(4.10). Der dazu verwendete Reaktionsmechanismus ist in Tabelle 4.3 dargestellt. Als Anfangskonzentration wird $[P[]](t_0) = 1.0 \text{ mol/cm}^3$ mit $\rho(t_0) = 0.9999$ gewählt, was einem anfänglichen mittleren Polymerisationsgrad $S_n = 10^4$ entspricht. Die zeitliche Entwicklung der Polymerkonzentration $a_0(t)$ und des mittleren Polymerisationsgrads $S_n(t)$ sind in der Abbildung 4.5 (links) und die der gewichteten Größenverteilung $S \cdot P(S, t)$ in der Abbildung 4.5

Reaktion	A	b	E_a	p
	[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	[-]
$P[S] \rightarrow P[R] + P[S-R]$	$1.0 \cdot 10^{00}$	0.0	0.0	0

Tabelle 4.3: Reaktionsmechanismus zur Validierung der Koagulationsreaktion (3.45). Die gewählten Reaktionskoeffizienten sind nur als Testbeispiele anzusehen.

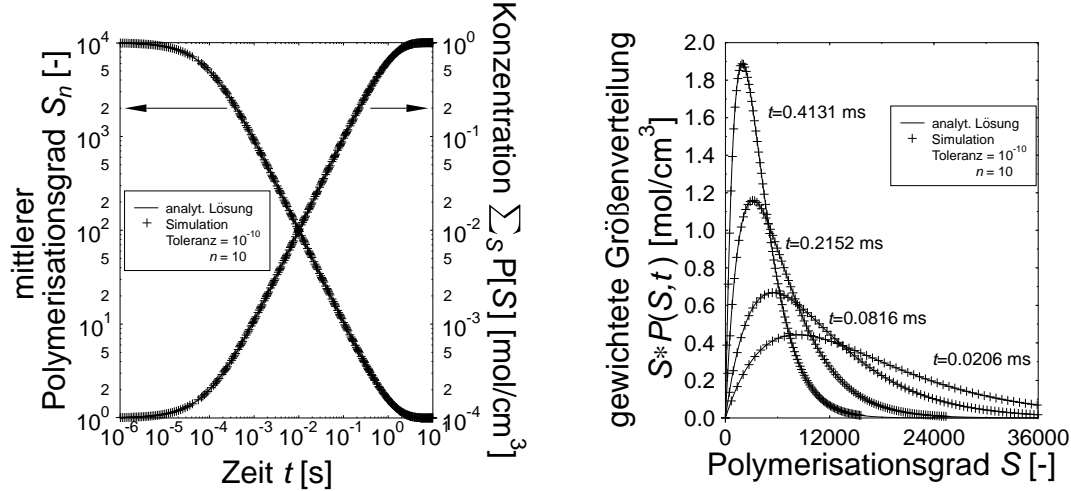


Abbildung 4.5: Vergleich der Zeitabhängigkeit von $a_0(t) = \sum_S P[S]$, $S_n(t)$ (links) und der gewichteten Größenverteilung $S \cdot P(S, t)$ (rechts) nach der analytischen Lösung (—) und einer numerischen Lösung (+) für den Fall der Degradationsreaktion nach Tabelle 4.3. Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 10$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt.

(rechts) dargestellt. Man erkennt, daß mit einem Abbruchindex $n = 10$ und mit einer numerischen Toleranz von 10^{-10} die analytischen Lösungen für die Polymerkonzentration $a_0(t)$, den mittleren Polymerisationsgrad $S_n(t)$ und die gewichtete Polymergrößenverteilung $S \cdot P(S, t)$ gut mit den numerischen Lösungen übereinstimmen.

Weiterhin wird untersucht, welchen Einfluß die Wahl des Abbruchindex und der eingestellten Toleranz auf die Qualität der Lösung besitzt. In Abbildung 4.6 (links) erkennt man aus der Auftragung des nach Formel (3.15) berechneten Fehlers ϵ_n , daß bei einer Toleranz von 10^{-10} mit zunehmendem Abbruchindex die Qualität der berechneten Größenverteilung deutlich zunimmt.

Auch der berechnete relative Fehler der Atombilanz nimmt sowohl bei einer Erhöhung der Toleranz als auch des Abbruchindex signifikant ab und erreicht im modellierten Zeitintervall (10 s) selbst mit $n = 1$ bei einer Toleranz von 10^{-4} sehr gute Werte ($< 10^{-9}$).

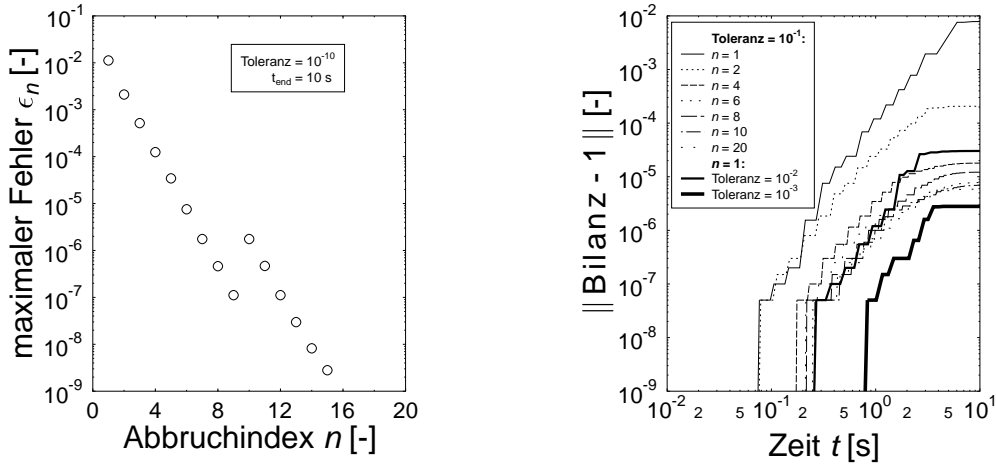


Abbildung 4.6: Abhängigkeit des innerhalb des modellierten Zeitintervalles (10 s) maximal auftretenden Fehlers ϵ_n vom gewählten Abbruchindex n (links) und zeitliche Entwicklung des relativen Fehlers der Atombilanz bei unterschiedlicher Wahl von Toleranz und Abbruchindex (rechts) für den Fall einer Degradationsreaktion nach Tabelle 4.3.

4.1.4 Umkehrung der Keimbildungsreaktion

Die Umkehrung der Keimbildungsreaktion wird durch die Modellgleichung (3.49) beschrieben, die zur Vorschrift der zeitlichen Änderung der Konzentration $a_0(t)$ und der Koeffizienten $a_j(t)$ (3.72) der Polymerspezies führt. Für diesen Reaktionstyp sollen zwei Tests zur Validierung durchgeführt werden.

Zunächst wird der Fall untersucht, in dem die Keimbildungsreaktion (3.37) kombiniert wird mit der Umkehrung der Keimbildungsreaktion (3.49) als Hin- und Rückreaktion (Reaktionen 1 und 2 der Tabelle 4.4). Es wird folgender chemischer Reaktionsmechanismus verwendet:

Reaktion	A [cm ³ , mol, s]	b [-]	E_a [kJ/mol]	p [-]
$\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{P}[1]$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	1
$\text{P}[1] \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	$0.25 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	0
${}^1\text{CH}_2 \rightarrow {}^3\text{CH}_2$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	0
${}^3\text{CH}_2 \rightarrow {}^1\text{CH}_2$	$0.25 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	0

Tabelle 4.4: Reaktionsmechanismus zur Validierung der Umkehrung der Keimbildungsreaktion (3.48) in Kombination mit einer Keimbildungsreaktion (3.37). Die gewählten Reaktionskoeffizienten sind nur als Testbeispiele anzusehen.

Die Reaktionen 3 und 4 der Tabelle 4.4 werden mitberechnet, um einen Vergleich zwischen Polymerreaktion und reiner Gasphasenreaktion zu besitzen. Die gewählten Reaktionskoeffizienten sind nur als Testbeispiele anzusehen. Das Ergebnis der

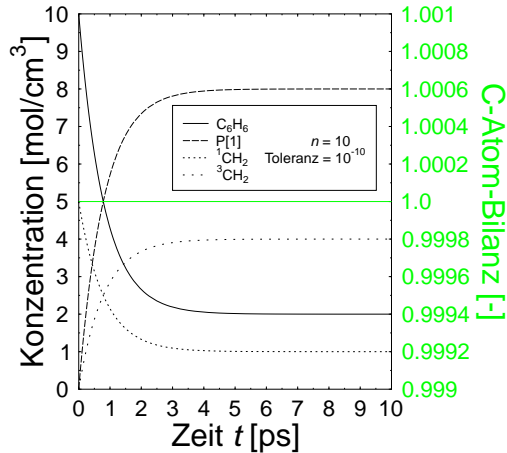


Abbildung 4.7: Auftragung der Konzentrationsprofile der am Reaktionsmechanismus (Tabelle 4.4) beteiligten Spezies und der C-Atom-Bilanz für die Validierung der Umkehrung der Keimbildungsreaktion (3.48). Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 10$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt.

Simulation ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Die Anfangskonzentrationen von C_6H_6 bzw. 1CH_2 sind zu 10 mol/cm^3 bzw. 5 mol/cm^3 gewählt. Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 10$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt. Man erkennt, daß das Verhältnis der an Hin- und Rückreaktion beteiligten Spezies in beiden Fällen sich nach den Gesetzen der Reaktionskinetik [War99] zu 4 ergibt. Ebenfalls in der Abbildung 4.7 erkennt man, daß die aufgetragene Bilanz der C-Atome erfüllt ist.

Weiterhin wird der Fall untersucht, in dem die Degradationsreaktion (3.37) kombiniert wird mit der Umkehrung der Keimbildungsreaktion (3.48). Ein Unterschied zum ersten Fall ist der, daß hier im allgemeinen der mittlere Polymerisationsgrad von $S_n = 1$ verschieden ist, so daß von einer Größenverteilung gesprochen werden kann. Im ersten Fall gab es nur Polymere mit dem Polymerisationsgrad $S = 1$. Es wird folgender chemischer Reaktionsmechanismus verwendet:

Reaktion		A	b	E_a	p
		[$\text{cm}^3, \text{mol}, \text{s}$]	[-]	[kJ/mol]	[-]
$P[S]$	$\rightarrow P[R] + P[S-R]$	$1.0 \cdot 10^x$	0.0	0.0	0
$P[1]$	$\rightarrow C_2H_2$	$1.0 \cdot 10^6$	0.0	0.0	0

Tabelle 4.5: Reaktionsmechanismus zur Validierung der Umkehrung der Keimbildungsreaktion (3.48) in Kombination mit einer Degradationsreaktion (3.46) mit verschiedenen Reaktionskoeffizienten k_d . Die gewählten Reaktionskoeffizienten sind nur als Testbeispiele anzusehen.

Als Anfangskonzentration wird $P[] (t_0) = 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^3$ mit $\rho(t_0) = 0.9999$ gewählt, was einem anfänglichen mittleren Polymerisationsgrad $S_n = 10^4$ entspricht. Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 10$ und die Programm-

toleranz auf 10^{-10} gesetzt. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung

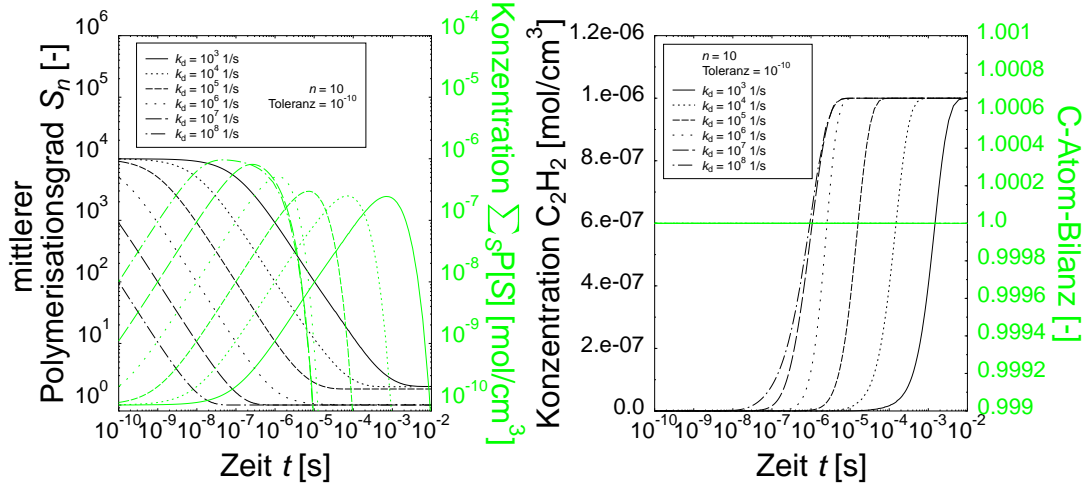


Abbildung 4.8: Auftragung des mittleren Polymerisationsgrads S_n und des Konzentrationsprofils des Polymer P[] (links) und des Konzentrationsprofils von C_2H_2 und der C-Atom-Bilanz (rechts) für die Validierung der Umkehrung der Keimbildungsreaktion (3.48) in Kombination mit einer Degradationsreaktion (3.46) mit verschiedenen Reaktionskoeffizienten k_d nach Tabelle 4.5. Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 10$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt.

4.8 dargestellt. Wie erwartet nimmt mit steigendem Reaktionskoeffizienten k_d für die Degradationsreaktion der mittlere Polymerisationsgrad S_n schneller ab (Abbildung 4.8 (links)). Solange k_d kleiner ist als der Reaktionskoeffizient der Umkehrung der Keimbildung ($k = 1.0 \cdot 10^6$), nimmt S_n für große Zeiten einen nahezu konstanten Wert $S_n = 2$ an. Erst bei größerem k_d werden durch die Degradation mehr Polymere mit dem Polymerisationsgrad $S = 1$ gebildet als durch die Umkehrung der Keimbildung in die Gasphase (C_2H_2) abgebaut, so daß für große Zeiten der mittlere Polymerisationsgrad den Wert $S_n = 1$ annimmt. Aus dem gleichen Grund erreicht bei kleinem k_d die Polymerkonzentration einen geringeren Maximalwert. In der Abbildung 4.8 (rechts) ist das Konzentrationsprofil der Gasphasenspezies C_2H_2 und die C-Atom-Bilanz dargestellt. Letztere kann als erfüllt bezeichnet werden.

4.1.5 Umkehrung des Polymerisationsgradwachstums mit Transfer

Die Umkehrung des Polymerisationsgradwachstums mit Transfer wird durch die Modellgleichung (3.50) beschrieben. Sie führt zu den Vorschriften der zeitlichen Änderung der Konzentrationen $a_0(t)$ und $b_0(t)$ und der Koeffizienten $a_j(t)$ und $b_l(t)$ (3.75) der Polymerspezies. Es wird der Fall untersucht, der die Umkehrung des Polymerisationsgradwachstums mit Transfer (3.50) kombiniert mit einer Degradationsreaktion (3.46). Der verwendete Reaktionsmechanismus ist in Tabelle 4.6 dargestellt. Die erste Reaktion dient zur anfänglichen Produktion des Polymers $R[]$ mit einem Polymerisationsgrad $S = 1$ ($p = 1$). Die zweite Reaktion

Reaktion		A	b	E_a	p
		[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	[-]
C ₂ H ₂	→ R[1]	1.0·10 ³⁰	0.0	0.0	1
P[S+1]	→ R[S] + C ₂ HH	1.0·10 ⁰	0.0	0.0	0
P[S]	→ P[T] + P[S-T]	1.0·10 ⁰	0.0	0.0	0
Q[S]	→ Q[T] + Q[S-T]	1.0·10 ⁰	0.0	0.0	0

Tabelle 4.6: Reaktionsmechanismus zur Validierung der Umkehrung des Polymerisationsgradwachstums mit Transfer (3.50) in Kombination mit einer Degradationsreaktion (3.46). Die gewählten Reaktionskoeffizienten sind nur als Testbeispiele anzusehen.

ist die zu testende Reaktion der Umkehrung des Polymerisationsgradwachstums mit Transfer vom Polymer P[] zum Polymer R[] unter Bildung der Modellspezies C₂HH, die selbst wiederum nicht zum Aufbau von R[] beitragen soll. Die Degradationsreaktion (dritte Reaktion) wird zusätzlich in das Reaktionsschema übernommen, um eine deutliche Änderung des Polymerisationsgrads des Polymeren P[] während des Ablaufes der zweiten Reaktion zu garantieren. Die zweite Degradationsreaktion (vierte Reaktion) des Polymeren Q[] mit im Vergleich zur ersten identischen Koeffizienten wird berechnet, um den Einfluß der untersuchten Transferreaktion auf eine Degradationsreaktion zu verdeutlichen. Für die Polymere P[] und Q[] wird der Startparameter $\rho(t_0) = 0.9$ gewählt, was einem mittlerem Polymerisationsgrad $S_n(t_0) = 10$ entspricht. Die Zahl der Polynomkoeffizienten für alle drei Polymere wird auf $n = 10$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt. Die Anfangskonzentrationen der Spezies C₂H₂ (und damit von R[], P[] und Q[]) wird auf $1.0 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³ gesetzt.

Das Ergebnis der Testsimulation ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Man erkennt (links), daß die Umkehrreaktion des Polymerisationsgradwachstums mit Transfer (3.50) den mittleren Polymerisationsgrad S_n des Polymeren R[] zunächst monoton ansteigen läßt. Zu dem Zeitpunkt, an dem S_n des Polymeren P[] (überwiegend durch die Degradationsreaktion) kleinere Werte annimmt als S_n des Polymeren R[], nimmt auch S_n des Polymeren R[] monoton ab, was dadurch zu begründen ist, daß dann im Mittel nur noch relativ kleine Polymere vom Polymer P[] zum Polymer R[] transferiert werden. Ebenfalls zu sehen ist, daß sich der mittlere Polymerisationsgrad des Polymeren P[] schneller dem Wert $S_n = 1$ nähert als der des Polymeren Q[], das nur eine reine Degradationsreaktion durchläuft. Dies liegt daran, daß durch die untersuchte Transferreaktion (3.50) Polymere P[] mit dem Polymerisationsgrad $S > 1$ unter Reduzierung des Polymerisationsgrads zu Polymeren R[] transformiert werden. Da P[1] nicht transformiert wird²⁷, nimmt der Anteil P[1] des Polymeren P[] immer weiter zu, was sich in einem kleiner werdenden mittleren Polymerisationsgrad S_n bemerkbar macht. Die dargestellten Konzentrationsprofile der drei Polymere und der Gasphasenspezies C₂HH sind monoton

²⁷vgl. Ansatz (3.73)

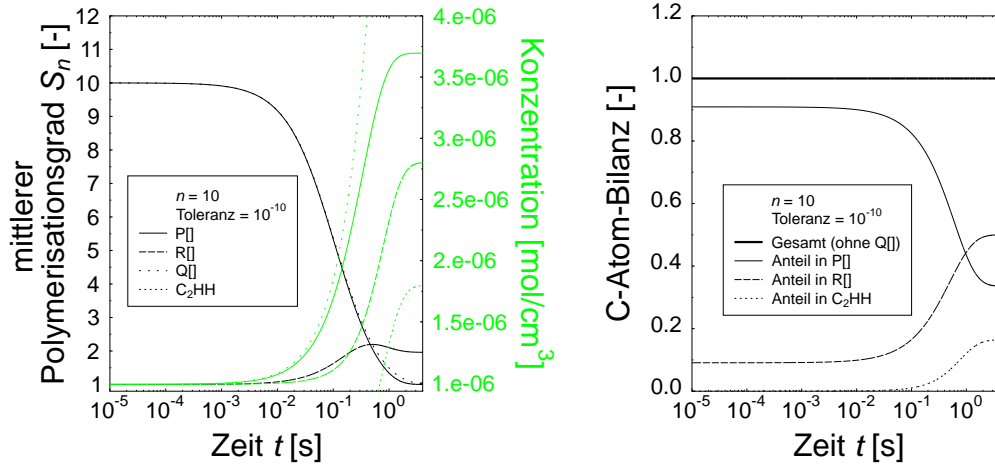


Abbildung 4.9: Auftragung der zeitlichen Verläufe der mittleren Polymerisationsgrade der Polymere $P[]$, $Q[]$ und $R[]$ und der Konzentrationsprofile der am Reaktionsmechanismus (Tabelle 4.6) beteiligten Spezies (links) und der Anteile der C-Atom-Bilanz der beteiligten Spezies (ohne $Q[]$) an der Gesamtbilanz (rechts) für die Validierung der Umkehrung des Polymerisationsgradwachstums mit Transfer (3.50) in Kombination mit einer Degradationsreaktion (3.46). Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 10$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt.

steigend und erreichen alle einen konstanten Endwert, wenn für die beteiligten Polymere $S_n = 1$ gilt. Die Endkonzentration des Polymers $Q[]$ liegt bei $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ entsprechend Gleichung (4.9) und liegt damit im Vergleich zum Polymer $P[]$ deutlich höher, da letzteres durch die untersuchte Transferreaktion (3.50) zum Polymer $R[]$ transformiert wird. Auf die vollständige Darstellung des Konzentrationsprofils des Polymers $Q[]$ in Abbildung 4.9 (links) wird verzichtet, um die Ablesbarkeit der Konzentrationsprofile der übrigen Spezies zu gewährleisten.

In der Abbildung 4.9 (rechts) ist der zeitliche Verlauf der C-Atom-Bilanz dargestellt, der als erfüllt angesehen werden kann. Das Polymer $Q[]$ fließt nicht in die Bilanzierung ein, da es mit keinen weiteren Spezies Reaktionen eingeht. Man erkennt deutlich, daß sich am Ende der Reaktionsphase die C-Atome überwiegend im Polymer $R[]$ befinden.

4.1.6 Koagulation von unterschiedlichen Polymertypen

Die Koagulation von unterschiedlichen Polymertypen wird durch die Modellgleichung (3.51) beschrieben. Sie führt zu den Vorschriften der zeitlichen Änderung der Konzentrationen $a_0(t)$ und $b_0(t)$ und der Koeffizienten $a_j(t)$ und $b_l(t)$ (3.79) und (3.80) der Polymerspezies. Die zu untersuchende Reaktion wird angewandt auf Polymere, die durch Wachstum (3.39) einen mittleren Polymerisationsgrad $S_n > 1$ besitzen. Das Ergebnis wird verglichen mit dem Fall einer reinen Koagulationsreaktion (3.45). Der verwendete Reaktionsmechanismus ist in Tabelle

4.7 dargestellt. Die ersten drei Reaktionen dienen zur anfänglichen Produktion

Reaktion		A	b	E_a	p
		[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	[-]
C ₂ HH	→ P[1]	1.0·10 ³⁰	0.0	0.0	1
C ₂ HH	→ R[1]	1.0·10 ³⁰	0.0	0.0	1
C ₂ HH	→ Q[1]	1.0·10 ³⁰	0.0	0.0	1
P[S] + C ₂ H ₂	→ P[S+1]	1.0·10 ⁶	0.0	0.0	1
R[S] + C ₂ H ₂	→ R[S+1]	1.0·10 ⁶	0.0	0.0	1
Q[S] + C ₂ H ₂	→ Q[S+1]	1.0·10 ⁶	0.0	0.0	1
P[S] + R[T]	→ P[S+T]	1.0·10 ³	0.0	0.0	0
Q[S] + Q[T]	→ Q[S+T]	1.0·10 ³	0.0	0.0	0

Tabelle 4.7: Reaktionsmechanismus zur Validierung der Koagulationsreaktion von verschiedenen Polymertypen (3.51) in Kombination mit Wachstumsreaktionen (3.39) und reinen Koagulationsreaktion (3.45). Die gewählten Reaktionskoeffizienten sind nur als Testbeispiele anzusehen.

der Polymere P[], R[] und Q[] mit einem Polymerisationsgrad $S = 1$ ($p = 1$). Die Reaktionen 4 bis 6 dienen zum Wachstum aller drei Polymere. Die siebte Reaktion ist die zu untersuchende und die achte stellt die vergleichende Koagulationsreaktion dar. Die Zahl der Polynomkoeffizienten für alle drei Polymere wird auf $n = 10$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt. Die Anfangskonzentration der Spezies C₂HH ist so gewählt, daß sie einer Anfangskonzentration der Polymere P[S], R[S] und Q[S] von jeweils 1.0 mol/cm³ entspricht. Die der Wachstumsspezies C₂H₂ wird auf $3.0 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³ gesetzt.

Das Ergebnis der Testsimulation ist in Abbildung 4.10 zu sehen. In der linken Abbildung erkennt man neben dem Verbrauch der Wachstumsspezies, daß die Konzentration des Polymers P[], das während der zu untersuchenden Reaktion erhalten bleibt, wie erwartet konstant bleibt. Eine Abnahme dagegen ist bei der Konzentration des verbrauchten Polymers R[] zu beobachten. Es ist abzulesen, daß der Verbrauch stärker ist im Vergleich zum Polymer Q[], das eine reine Koagulationsreaktion durchläuft.

Die Abbildung 4.10 (rechts) zeigt den zeitlichen Verlauf der mittleren Polymerisationsgrade S_n der Polymere P[], Q[] und R[] und die C-Atom-Bilanz. Man erkennt, daß S_n aller drei Polymere wie erwartet nach dem Anstieg aufgrund des Wachstums bei ca. $2.0 \cdot 10^{-6}$ s ein konstanten Wert annehmen. S_n des in der zu untersuchenden Reaktion verbrauchten Polymers R[] bleibt bis zum Ende des betrachteten Zeitraumes konstant. S_n (P[]) nimmt dagegen durch Koagulation mit R[] weiter zu, solange bis das Polymer R[] nahezu verbraucht ist bei ca. $1.0 \cdot 10^{-2}$ s. Dieser Anstieg ist zunächst stärker als der von S_n (Q[]), dem ein reiner Koagulationsprozeß zugrunde liegt. Die aufgetragene Bilanzierung der C-Atome erfüllt die Erwartungen.

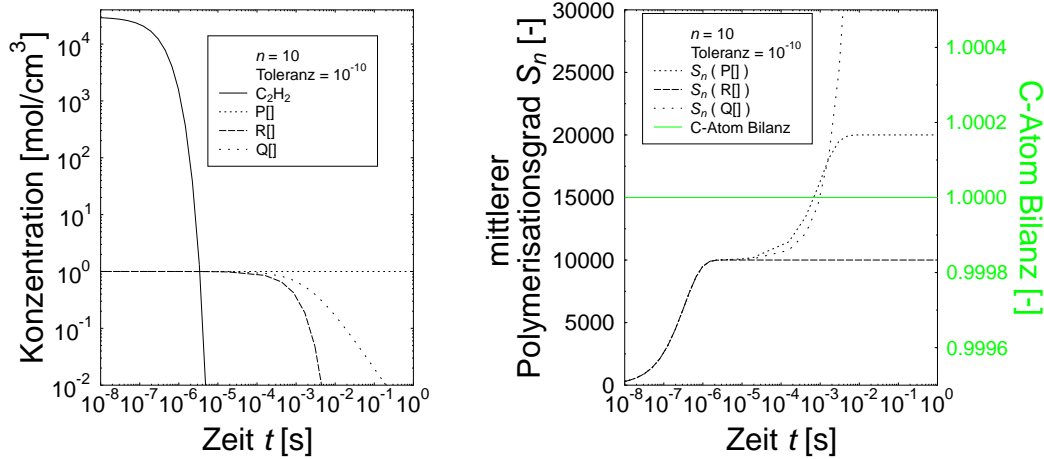


Abbildung 4.10: Konzentrationsprofile der am Reaktionsmechanismus (Tabelle 4.7) beteiligten Spezies (links) und Auftragung der zeitlichen Verläufe der mittleren Polymerisationsgrade der Polymere P[], Q[] und R[] und der C-Atom-Bilanz für die Validierung der Koagulationsreaktion von verschiedenen Polymeren in Kombination mit Wachstumsreaktionen (3.39) und einer reinen Koagulationsreaktion (3.45). Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 10$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt.

4.1.7 Verallgemeinerte Polymerkeimbildung

Die Reaktion der verallgemeinerten Polymerkeimbildung wird durch die Modellgleichung (3.52) beschrieben, die zu den Vorschriften der zeitlichen Änderung der Konzentration $a_0(t)$ und der Koeffizienten $a_j(t)$ (3.82) des Polymers führt. Die zu untersuchende Reaktion wird angewandt auf Polymere, die einen Keim mit einem Polymerisationsgrad von bis zu $S_k = 30$ besitzen. Der verwendete Reaktionsmechanismus ist in Tabelle 4.8 dargestellt. Bei der ersten Reaktion ($p = S_k = 1$)

Reaktion	A [cm ³ , mol, s]	b [-]	E_a [kJ/mol]	p [-]
C ₁ → P[1]	1.0·10 ¹⁰	0.0	0.0	1
C ₂ → P[1]	1.0·10 ¹⁰	0.0	0.0	2
C ₃ → P[1]	1.0·10 ¹⁰	0.0	0.0	3
⋮				
C ₂₉ → P[1]	1.0·10 ¹⁰	0.0	0.0	29
C ₃₀ → P[1]	1.0·10 ¹⁰	0.0	0.0	30

Tabelle 4.8: Reaktionsmechanismus zur Validierung der Reaktion der verallgemeinerten Keimbildung (3.52) bis zu Keimen mit einem Polymerisationsgrad $S_k = 30$. Die gewählten Reaktionskoeffizienten sind nur als Testbeispiele anzusehen.

handelt sich um den schon bekannten Reaktionstyp der einfachen Keimbildung (3.37). Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 10$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt. Die Anfangskonzentration der Spezies C₁ bis C₃₀ wird zu $1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/cm³ gewählt. Das Ergebnis der Testsimulation ist in Abbildung 4.11

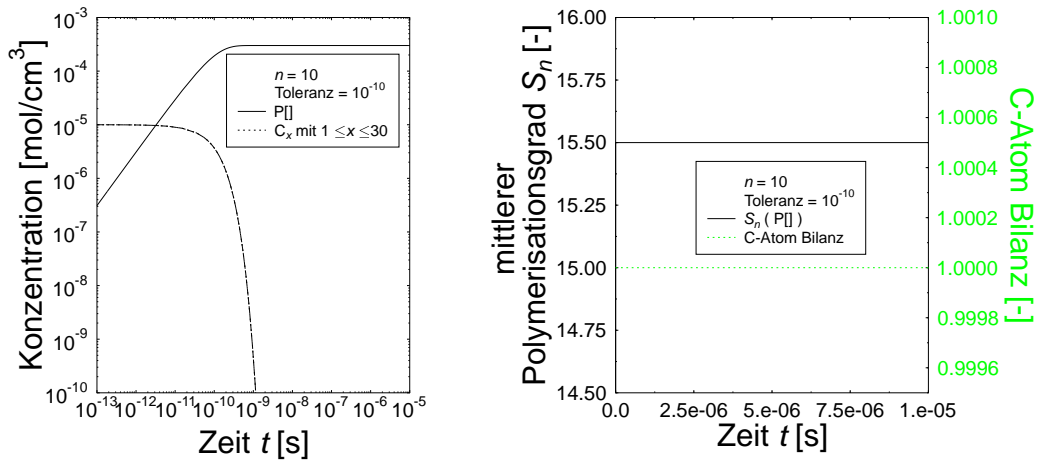


Abbildung 4.11: Konzentrationsprofile der am Reaktionsmechanismus (Tabelle 4.7) beteiligten Spezies (links) und Auftragung der zeitlichen Verläufe des mittleren Polymerisationsgrads des Polymer P[] und der C-Atom-Bilanz für die Validierung der verallgemeinerten Keimbildungsreaktion mit Keimen bis zu einem Polymerisationsgrad $S_k = 30$. Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 10$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt.

zu sehen. In der linken Abbildung erkennt man neben dem identischen Verbrauch der Gasphasenmoleküle (C_x mit $1 \leq x \leq 30$) das entsprechende Anwachsen der Konzentration des Polymeren P[] mit der Zeit auf $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol/cm³.

Die Abbildung 4.11 (rechts) zeigt den wie erwartet zeitlich konstanten Verlauf des mittleren Polymerisationsgrads S_n der Polymeren P[] und die C-Atom-Bilanz, die ebenfalls die Erwartungen erfüllt.

4.1.8 Verallgemeinertes Polymerwachstum ohne Umwandlung des Polymertyp

Die Reaktion des verallgemeinerten S_w -fachen Polymerwachstums ohne Umwandlung des Polymertyp wird durch die Modellgleichung (3.53) beschrieben. Sie führt zu den Vorschriften der zeitlichen Änderung der Konzentration $a_0(t)$ und der Koeffizienten $a_j(t)$ (3.99) des Polymeren. Die zu untersuchende Reaktion wird angewandt auf Polymere, die eine kleinste Polymerisationsgradeinheit bestehend aus zwei Kohlenstoff- und zwei Wasserstoffatomen besitzen. Als Polymerkeim mit $S = 1$ soll hier ein Molekül dienen, daß im folgenden mit C_2HH bezeichnet wird. Der verwendete vollständige Reaktionsmechanismus ist in Tabelle 4.9 dargestellt. Bei der ersten Reaktion ($p = 1$) handelt sich um den schon bekannten Reaktionstyp der einfachen Keimbildung (3.37). Nach Abschluß der Keimbildung beträgt die Konzentration der Polymere $1,0$ mol/cm³, die Anfangskonzentration der Wachstumsspezies beträgt $1,0 \cdot 10^4$ mol/cm³. Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 20$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt.

Das Ergebnis der Testsimulation ist in den Abbildungen 4.12 und 4.13 zu sehen.

Reaktion			A	b	E_a	p
			[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	[-]
C ₂ HH	→	P[1]	1.0·10 ³⁰	0.0	0.0	1
P[S]	+ C _{2S_w} H _{2S_w}	→ P[S+1]	1.0·10 ⁰	0.0	0.0	S _w

Tabelle 4.9: Reaktionsmechanismus zur Validierung der Reaktion des verallgemeinerten S_w -fachen Polymerwachstums ohne Umwandlung des Polymertyp (3.53). Der Parameter $p = S_w$ wird für verschiedene Testläufe unterschiedlich gewählt. Die gewählten Reaktionskoeffizienten sind nur als Testbeispiele anzusehen.

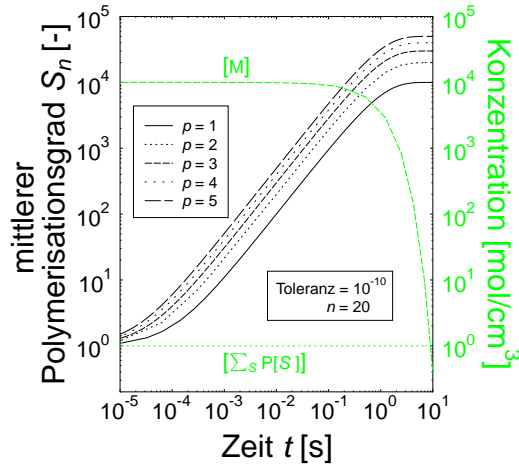


Abbildung 4.12: Auftragung der zeitlichen Verläufe des mittleren Polymerisationsgrads S_n des Polymer P[] und der Konzentrationsprofile der am Reaktionsmechanismus (Tabelle 4.9) beteiligten Spezies für unterschiedliche Parameter $p = S_w$. Die berechneten Konzentrationsprofile sind wie erwartet für alle Parameter identisch. Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 20$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt.

Die erste Abbildung zeigt das Ergebnis der zeitlichen Entwicklung des mittleren Polymerisationsgrads S_n des Polymer P[] und der Konzentrationsprofile der am Reaktionsmechanismus (Tabelle 4.9) beteiligten Spezies für unterschiedliche Parameter $1 \leq p = S_w \leq 5$. Die berechneten Konzentrationsprofile sind für verschiedene Parameter p nicht zu unterscheiden, da sie wie erwartet identisch sind. Der sich am Ende der Simulation eingestellte mittlere Polymerisationsgrad ergibt sich aus der Formel $S_n(t_\infty, p) = S_n(t_\infty, 1) \cdot p$.

Die zweite Abbildung 4.13 zeigt links die Auftragung der Größenverteilung $P(S, t)$ für drei verschiedene Zeiten mit einem gewählten Parameter $S_w = 2$. Neben den Zeitpunkten sind die dazugehörigen entsprechenden mittleren Polymerisationsgrade S_n in die Abbildung eingetragen und zur Orientierung mit einer kleinen Marke gekennzeichnet. Man erkennt, daß das Verteilungsmaximum trotz des geringen Wertes des Abbruchindex n noch gut mit dem berechneten Wert übereinstimmt, so daß die berechnete Verteilungsfunktion nicht stark von der idealen abweichen kann. Bestätigt wird dieses durch die Darstellung der zeitlichen Entwicklung des Fehlers ϵ_n und der Bilanz der C-Atome ebenfalls für den Fall $S_w = 2$

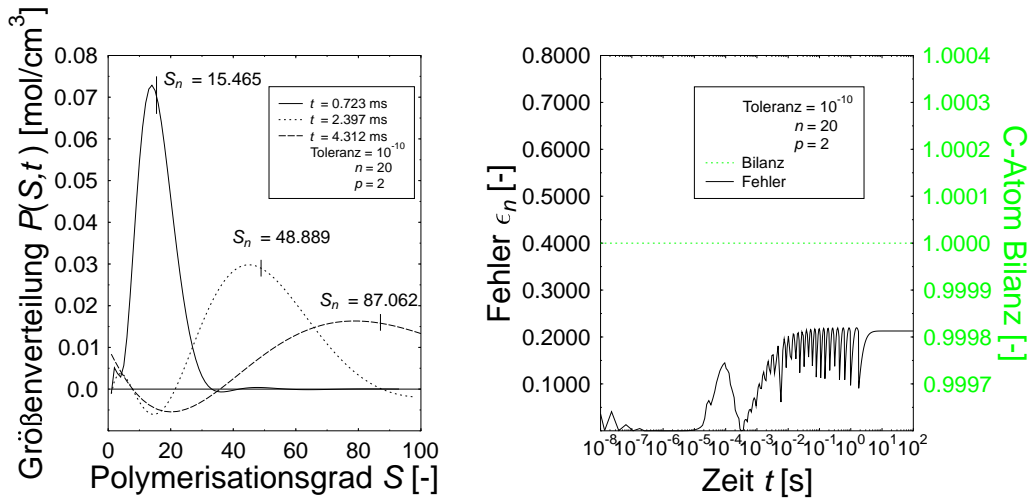


Abbildung 4.13: Auftragung der Größenverteilung $P(S, t)$ für drei verschiedene Zeiten mit einem Parameter $S_w = 2$ (links). Neben den Zeitpunkten sind die dazugehörigen entsprechenden mittleren Polymerisationsgrade S_n in die Abbildung eingetragen und zur Orientierung mit einer kleinen Marke gekennzeichnet. Außerdem aufgetragen ist die zeitliche Entwicklung des Fehlers ϵ_n und der Bilanz der C-Atome für den Fall $S_w = 2$ (rechts). Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 20$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt.

(rechts). ϵ_n liegt mit dem Wert ≈ 0.2 in der Nähe desjenigen Wertes, der auch im Fall $S_w = 1$ berechnet wird (Abbildung 4.4). Die C-Atom-Bilanz erfüllt auch in diesem Testfall die Erwartungen.

4.1.9 Verallgemeinertes Polymerwachstum mit Umwandlung des Polymertyp

Die Reaktion des verallgemeinerten S_w -fachen Polymerwachstums um ein mit Umwandlung des Polymertyp wird durch die Modellgleichung (3.54) beschrieben. Sie führt zu den Vorschriften der zeitlichen Änderung der Konzentrationen $a_0(t)$ und $b_0(t)$ und der Koeffizienten $a_j(t)$ (3.102) und $b_j(t)$ (3.105) der Polymere. Die zu untersuchende Reaktion wird ebenfalls angewandt auf Polymere P[] und Q[], die eine kleinste Polymerisationsgradeinheit bestehend aus zwei Kohlenstoff- und zwei Wasserstoffatomen besitzen. Als Polymerkeim mit $S = 1$ dient wieder das Molekül C_2HH . Der verwendete vollständige Reaktionsmechanismus ist in Tabelle 4.10 dargestellt. Bei den ersten beiden Reaktionen ($p = 1$) handelt sich um den schon bekannten Reaktionstyp der einfachen Keimbildung (3.37). Die an dem zu untersuchenden Reaktionstyp (3.54) teilnehmenden Polymere nehmen zusätzlich noch beide an einer Wachstumsreaktion durch die Wachstumspezies C_2H_2 teil, so daß der mittlere Polymerisationsgrad beider Polymere während des Ablaufes von (3.54) deutlich vom Wert $S_n = 1$ verschieden ist. Nach Abschluß der Keimbildung beträgt die Konzentration der Polymere zunächst 1.0 mol/cm^3 , die Anfangskonzentration der Wachstumspezies beträgt $2.0 \cdot 10^1 \text{ mol/cm}^3$ und ist damit so eingestellt, daß sich zunächst ein mittlerer Polymerisationsgrad für beide Polymere

Reaktion			A	b	E_a	p
			[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	[-]
C ₂ HH	→	P[1]	1.0·10 ³⁰	0.0	0.0	1
C ₂ HH	→	Q[1]	1.0·10 ³⁰	0.0	0.0	1
P[S] + C ₂ H ₂	→	P[S+1]	1.0·10 ¹⁰	0.0	0.0	1
Q[S] + C ₂ H ₂	→	Q[S+1]	1.0·10 ¹⁰	0.0	0.0	1
P[S] + C _{2S_w} H _{2S_w}	→	Q[S+1]	1.0·10 ⁰	0.0	0.0	S _w

Tabelle 4.10: Reaktionsmechanismus zur Validierung der Reaktion des verallgemeinerten S_w -fachen Polymerwachstums mit Umwandlung des Polymertyp (3.54). Der Parameter $p = S_w$ wird für verschiedene Testläufe unterschiedlich gewählt. Die gewählten Reaktionskoeffizienten sind nur als Testbeispiele anzusehen.

von $S_n = 11$ einstellt. Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 20$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt. Das Ergebnis der Testsimulation ist in

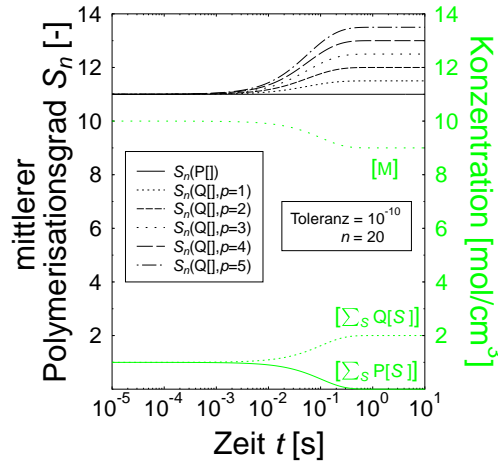


Abbildung 4.14: Auftragung der zeitlichen Verläufe des mittleren Polymerisationsgrads S_n der Polymere P[] und Q[] und der Konzentrationsprofile der am Reaktionsmechanismus (Tabelle 4.10) beteiligten Spezies für unterschiedliche Parameter $p = S_w$. Die berechneten Konzentrationsprofile sind wie erwartet für alle Parameter identisch. Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 20$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt.

den Abbildungen 4.14 und 4.15 zu sehen. Die erste Abbildung zeigt das Ergebnis der zeitlichen Entwicklung des mittleren Polymerisationsgrads S_n der Polymere P[] und Q[] und der Konzentrationsprofile der am Reaktionsmechanismus (Tabelle 4.9) beteiligten Spezies für unterschiedliche Parameter $1 \leq p = S_w \leq 5$. Die berechneten Konzentrationsprofile sind für verschiedene Parameter p nicht zu unterscheiden, da sie wie erwartet identisch sind. Der sich nach der vollständigen Transformation des Polymers P[] zum Polymer Q[] einstellende Anstieg des Polymerisationsgrads des Polymers Q[] ergibt sich aus der Formel

$$\Delta S_n(t_\infty, p) = \Delta S_n(t_\infty, 1) \cdot p \quad \text{mit } \Delta S_n(t_\infty, 1) = 0.5. \quad (4.11)$$

Der Polymerisationsgrad des Polymers $P[]$ bleibt wie erwartet während des Ablaufes der Testreaktion konstant, während der von $Q[]$ der Gleichung (4.11) entsprechend zunimmt bis auf einen konstanten Wert. Deutlich erkennbar ist die Verdoppelung der Konzentration von $Q[]$ durch die Testreaktion und die gleichzeitige Abnahme der Konzentration von $P[]$ auf den Wert Null. Ebenfalls abnimmt die Konzentration der an der Testreaktion beteiligten Wachstumspezies M ($C_{2S_w}H_{2S_w}$), solange ein deutlicher Reaktionsfluß von $P[]$ zu $Q[]$ existiert.

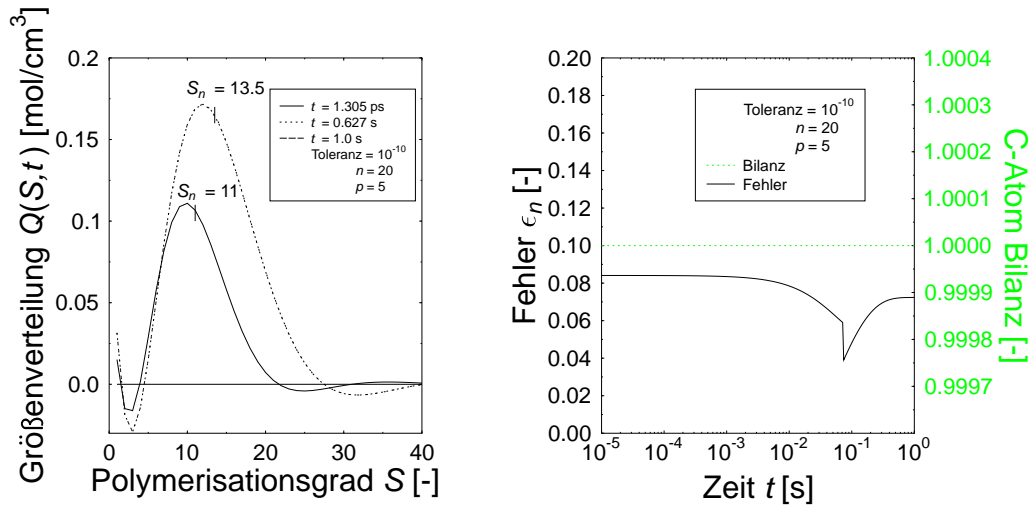


Abbildung 4.15: Auftragung der Größenverteilung $Q(S, t)$ für drei verschiedene Zeiten mit einem Parameter $S_w = 5$ (links). Neben den Zeitpunkten sind die dazugehörigen entsprechenden mittleren Polymerisationsgrade S_n des Polymers $Q[]$ in die Abbildung eingetragen und zur Orientierung mit einer kleinen Marke gekennzeichnet. Die Verteilungen für die beiden letzten Zeiten liegen übereinander. Eine Auflösung ist kaum möglich. Außerdem aufgetragen ist die zeitliche Entwicklung des Fehlers ϵ_n und der Bilanz der C-Atome für den Fall $S_w = 5$ (rechts). Die Zahl der Polynomkoeffizienten wird auf $n = 20$ und die Programmtoleranz auf 10^{-10} gesetzt.

Die zweite Abbildung 4.15 zeigt links die Auftragung der Größenverteilung $Q(S, t)$ für drei verschiedene Zeiten mit einem gewählten Parameter $S_w = 5$. Neben den Zeitpunkten sind die dazugehörigen entsprechenden mittleren Polymerisationsgrade S_n des Polymers $Q[]$ in die Abbildung eingetragen und zur Orientierung mit einer kleinen Marke gekennzeichnet. Die Verteilungen für die beiden letzten Zeiten liegen übereinander, so daß eine Auflösung kaum möglich ist. Man erkennt, daß das Verteilungsmaximum trotz des geringen Wertes des Abbruchindex n noch gut mit dem berechneten Wert übereinstimmt, so daß die berechnete Verteilungsfunktion nicht stark von der idealen abweichen kann. Bestätigt wird dieses durch die Darstellung der zeitlichen Entwicklung des Fehlers ϵ_n und der Bilanz der C-Atome ebenfalls für den Fall $S_w = 5$ (rechts). Die C-Atom-Bilanz erfüllt auch in diesem Testfall die Erwartungen.

4.2 Thermischer Zerfall von Eisenpentacarbonyl

Als erstes umfangreiches Testsystem wird der thermische Zerfall von Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) unter Bildung von Eisenclustern unterschiedlicher Größe untersucht. Der Einsatz von metallhaltigen Brennstoffen ist ein effektiver Weg, um den Bildungsprozeß von Rußteilchen in Verbrennungssystemen zu beeinflussen. Ein Hinderungsgrund zum weiten Einsatz dieser Additive als Rußvermeider ist ihr unbekannter Funktionsmechanismus [How80]. Unterschiedliche Additive zeigen unter bestimmten Bedingungen eine signifikante Reduzierung der Rußemission. Bestimmte Metalladditive scheinen dabei eine besondere Bedeutung einzunehmen. Von den in der Literatur bekannten Metallen nehmen Eisen, Magnesium und Barium eine herausragenden Stellung ein [Hah92].

Eisen ist schon lange als rußmindernd bekannt [Fra59] und hat zudem den Vorteil im Vergleich zu den anderen aufgeführten Metallen den geringsten schädigenden Einfluß auf die Umwelt zu besitzen. Dennoch gilt auch der Mechanismus der Eisenbeimischung zur Reduzierung der Rußbildung als nicht verstanden: Während auf der einen Seite Eisen in einigen technischen Systemen eine mindernde Wirkung auf die Rußbildung besitzt [Bon91], zeigen Experimente auf Laborebene sowohl einen rußfördernden [Hah92, Rit87, Fei93] als auch einen rußmindernden Einfluß [Mit91, Bon91], abhängig von den Flammenbedingungen.

Das Programmpaket **MACRON** wird eingesetzt zur Modellierung der Kondensation von Eisendampf während des thermischen Zerfalls von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Stoßwellenrohrversuchen. Es bilden sich Eisencluster in einem weiten Größenspektrum. Abbildung 4.16 zeigt das Ergebnis einer berechneten Größenverteilung von Eisenclustern nach dem thermischen Zerfall von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in einem Stoßwellenrohr. Der Reaktionsmechanismus beinhaltet neben dem thermischen Zerfall von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und dem Aufbau von kleinsten Eisenmolekülen in der Gasphase Reaktionen der Keimbildung von Eisenclustern, des Wachstums, des thermischen Zerfalls und der Koagulation. Weitere Einzelheiten der Simulation, insbesondere der Berücksichtigung der Größenabhängigkeit der Reaktionskoeffizienten von Reaktionen kleinster Eisenmoleküle, sind veröffentlicht [War96, War97]. Die gewählten Anfangsbedingungen sind $[\text{Fe}(\text{CO})_5]_0 = 1.55 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^3$, $[\text{Ar}_0] = 3.63 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ mit der Gastemperatur $T_g = 1380 \text{ K}$.

Man erkennt, daß nach der Bildungsphase von Eisenclustern insbesondere die Koagulation von Eisenclustern die Größenverteilung und damit den mittleren Polymerisationsgrad hin zu größeren Werten verschiebt. Das Integral der dargestellten Funktion über den Polymerisationsgrad S ergibt die Gesamtkonzentration aller zu einem bestimmten Zeitpunkt existierenden Teilchen von Eisenclustern. Eine deutliche Abnahme dieser Teilchenzahl aufgrund der Koagulationsprozesse ist zu beobachten. Eine genaue Kenntnis der Größenverteilung von Eisenclustern ist notwendig, um die Keimbildungswirkung dieser für Rußteilchen zu untersuchen.

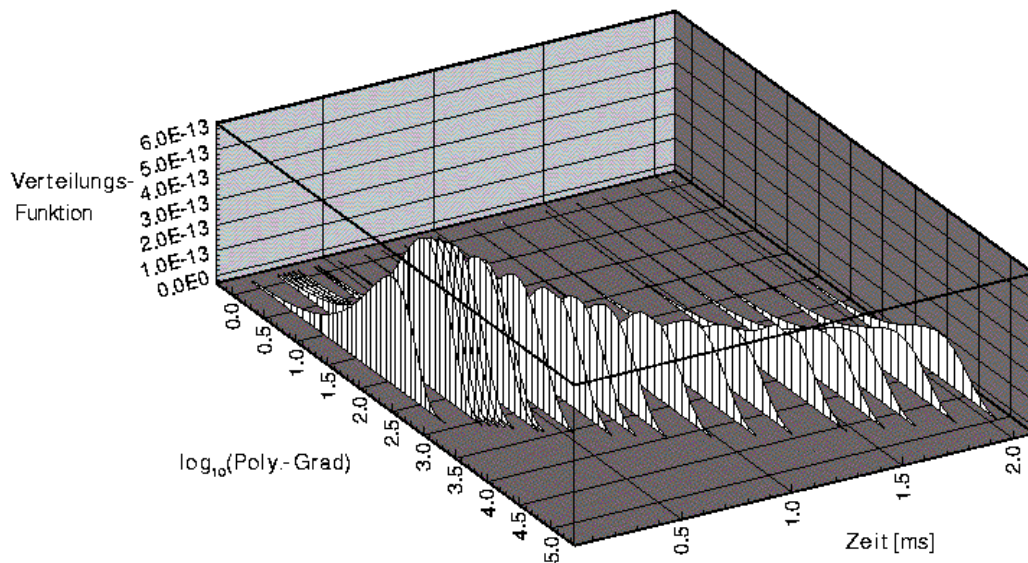


Abbildung 4.16: Auftragung der zeitlichen Entwicklung der berechneten Größenverteilung $Fe(S, t)$ von Eisenclustern. Die Anfangsbedingungen sind $[Fe(CO)_5]_0 = 1.55 \cdot 10^{-9}$ mol/cm³, $[Ar_0] = 3.63 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³ mit der Gastemperatur $T_g = 1380$ K.

4.3 Thermischer Zerfall von Kohlenstoffsuboxid

Das Programmpaket MACRON mit den im Abschnitt 3.2 vorgestellten Reaktionstypen soll nun an einem weiteren Reaktionssystem getestet werden. Zusätzlich dazu soll diese Modellierung noch an die Problematiken der Simulation der Rußbildung heranführen. Bei dem eingesetzten Modellbrennstoff Kohlenstoffsuboxid (C_3O_2 , 1,2-Propadien-1,3-dion) handelt es sich um einen in der Literatur bekanntermaßen geeigneten Stoff zum Studium von Kohlenstoffmolekülen und Kohlenstoffclustern mit rußähnlichen Festkörpereigenschaften [Dea91, Kru99, Dep99]. Es sind experimentelle Untersuchungen in unterschiedlichen Temperaturbereichen bekannt [Pal62, Kij69]. Weiterhin sind mit der Temperaturabhängigkeit der Induktionszeit, des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten und der Ausbeute der im Stoßwellenrohr gebildeten Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften die charakteristischen Größen gemessen worden [Dö99], die auch zur Beschreibung der Rußbildung in der Literatur herangezogen werden.

4.3.1 Reaktionen der Gasphase

Es soll zunächst zusammengefaßt werden, welche Informationen über Kohlenstoffmoleküle in der Literatur existieren. Die Bildung von Kohlenstoffmolekülen aus elementarem Kohlenstoff wird in den letzten zehn Jahren intensiv untersucht [Sma89, Kro88, Cur88]. Erst kürzlich wird die Reaktivität von Kohlenstoffmolekülen mit molekulardynamischen Methoden erforscht [Yam98, Mar98]. Die Autoren stellten fest, daß sich als typische Struktur von Kohlenstoffmolekülen C_n eine Kette für $n < 10$, eine Ringstruktur für $10 < n < 20$, eine verwickelte

polyzyklische Struktur für $20 < n < 30$ und eine zufällig angeordnete Struktur für $n > 30$ ergibt. Weiterhin stellten die Autoren eine höhlenartige Struktur im Temperaturbereich von 2500 K bis 3000 K fest, während sich für niedrigere Temperaturen eine graphitähnliche flache Struktur ergab. Diese Analyse wird von anderen unterstützt und erweitert um die Beobachtung von fullerenartigen Zellstrukturen ab einer Molekülgröße C_{30} [Kre98]. Fullerene werden normalerweise durch Verdampfung von Graphit durch Laserbestrahlung, elektrischen Bogenentladungen [Pie93] oder in Niederdruckflammen [Pop93] erzeugt. Einige Eigenschaften der Chemie der Fullerenenerzeugung in Flammen können auch für andere Kohlenstoffsysteme sachdienlich sein [Pop93]. Aufbauend auf dem, aufgrund von experimentellen Untersuchungen von FRIEDRICHS und WAGNER [Fri98] vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zur Beschreibung des thermischen Zerfalls von Kohlenstoffsuboxid, werden zusätzlich verschiedene Kanäle von C_3O_2 -, CCO- und C_2 -Reaktionen in das Modell aufgenommen (Tabelle 4.11).

Reaktion	A ($\text{cm}^3, \text{mol}, \text{s}$)	b	E_a (kJ/mol)
$C_3O_2 + M \rightarrow CCO + CO + M$	$1.5 \cdot 10^{15}$	0.0	245.0 (R1)
$CCO + M \rightarrow C_1 + CO + M$	$1.5 \cdot 10^{17}$	0.0	245.0 (R2)
$C_1 + C_3O_2 \rightarrow C_2 + CO + CO$	$3.6 \cdot 10^{14}$	0.0	23.0 (R3)
$C_1 + CCO \rightarrow C_2 + CO$	$4.5 \cdot 10^{11}$	0.5	0.0 (R4)
$C_1 + C_1 \rightarrow C_2$	$4.5 \cdot 10^{11}$	0.5	0.0 (R5)
$CCO + CCO \rightarrow C_2 + CO + CO$	$6.0 \cdot 10^{12}$	0.0	23.0 (R6)

Tabelle 4.11: Reaktionen des thermischer Zerfalls von C_3O_2 aufbauend auf dem von FRIEDRICHS und WAGNER [Fri98] vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus.

Die Reaktionen (R1)-(R3) werden direkt aus [Fri98] übernommen. Der Reaktionskoeffizient der Reaktionen (R4) und (R5) besitzt eine ähnliche Struktur wie der von Wachstumsreaktionen kleiner Kohlenstoffmoleküle und hat einen absoluten Wert, der in der Größenordnung des in [Fri98] verwendeten Wertes liegt. Der Reaktionskoeffizient der Reaktion (R6) besitzt eine ähnliche Struktur wie der der Reaktion (4) aus [Fri98] mit reduziertem präexponentiellem Faktor.

Die durch den thermischen Zerfall des C_3O_2 entstandenen freien C-Atome können durch verschiedene Reaktionen wachsen (Tabelle 4.12):

Reaktion	A ($\text{cm}^3, \text{mol}, \text{s}$)	b	E_a (kJ/mol)
$C_n + CCO \rightarrow C_{n+1} + CO$	$4.5 \cdot 10^{11}$	0.5	0.0 (R7)
$C_n + C_3O_2 \rightarrow C_{n+1} + CO + CO$	$4.5 \cdot 10^{11}$	0.5	85.0 (R8)
$C_n + C_1 \rightarrow C_{n+1}$	$4.5 \cdot 10^{11}$	0.5	0.0 (R9)

Tabelle 4.12: Wachstumsreaktionen von Kohlenstoffmolekülen ($2 \leq n \leq 29$).

Dabei werden sowohl der Ausgangsstoff C_3O_2 als auch ein unmittelbares Folgeprodukt des thermischen Zerfalls als Wachstumsspezies berücksichtigt. Einzelne C-Atome tragen ebenfalls zum Wachstum der Kohlenstoffmoleküle bei. Die präexponentielle Faktoren dieser Reaktionen werden aus den Reaktionen (R4) und (R5) übernommen. Die Anregungsenergie aus Reaktion (R8) ist ein für Molekül-Radikal-Reaktionen üblicher Wert [Fri98].

Reaktionen des thermischen Zerfalls von Kohlenstoffmolekülen werden ebenfalls berücksichtigt in der Form [Kre98]



Die Reaktionskoeffizienten werden berechnet aus den Geschwindigkeitskoeffizienten von Hinreaktion und dem Gleichgewichtswert mit Hilfe von thermodynamischen Daten. Thermische Zerfallsreaktionen von Kohlenstoffmolekülen mit $n > 10$ werden nicht berücksichtigt, da für sie keine Daten in der Literatur gefunden werden konnten.

Die Koagulationsreaktionen werden entsprechend Tabelle 4.13 in den gesamten Reaktionsmechanismus implementiert. Der Reaktionskoeffizient werde nach KRESTININ gewählt [Kre91].

Reaktion	A ($\text{cm}^3, \text{mol}, \text{s}$)	b	E_a (kJ/mol)
$C_n + C_m \rightarrow C_{n+m}$	$4.5 \cdot 10^{12}$	0.5	0.0

(R11)

Tabelle 4.13: Koagulationsreaktionen von Kohlenstoffmolekülen ($2 \leq n, m$ und $n+m \leq 30$).

Aufgrund der oben geschilderten Bedeutung des Index 30 der Kohlenstoffmoleküle C_n für die Strukturbildung wird der verwendete chemische Reaktionsmechanismus der Gasphase nur bis zu Kohlenstoffmoleküle der Größe C_{30} ausgedehnt. Größere Kohlenstoffmoleküle werden mit der Galerkin-Methode behandelt und im folgenden zur Unterscheidung als Kohlenstoffcluster bezeichnet. Koagulationsreaktionen, die in der Gasphase stattfinden und die zu Kohlenstoffclustern führen, die größer sind als C_{30} , werden aus diesem Grund als Reaktionsart der verallgemeinerten Keimbildung nach den Gleichungen (3.52) und dementsprechend mit Hilfe der Galerkin-Methode beschrieben.

4.3.2 Reaktionen der Kohlenstoffcluster

Zur Simulation des Übergangs von Kohlenstoffmolekülen C_n ($n < 31$) zu Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften $C[n]^{28}$ ($n > 30$) wird das mathemati-

²⁸Zur zusätzlichen Verdeutlichung der Unterscheidung zu den Kohlenstoffmolekülen der Gasphase und entsprechend der in den vorherigen Kapiteln gewählten Nomenklatur, werden die Kohlenstoffcluster mit eckigen Klammern dargestellt

sche Konzept der diskreten Galerkin-Methode verwendet. Es werden drei verschiedene Arten von Kohlenstoffclustern als Polymere definiert. Typ C[n] als Vorläufer von Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften bildet sich direkt aus den Kohlenstoffmolekülen der Gasphase C_n ($n < 31$) und stellt damit eine Vorstufe zu den experimentell detektierbaren Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften dar. Die beiden weiteren Typen von Kohlenstoffclustern S[n] und F[n] sind größer als Typ C[n] und sollen als kleinste Rußteilchen und als Fullerene erste Festkörpereigenschaften besitzen. Sie entstehen bei weiterem Wachstum von C[n] durch Transferreaktionen, wenn der mittlere Polymerisationsgrad von C[n] einen gewissen Schwellenwert erreicht. Die Transferreaktionen besitzen dabei eine stark unterschiedliche Temperaturabhängigkeit, so daß Typ S[n] als rußähnliche Molekülart nur bei Temperaturen $T < \approx 1800$ K entsteht. Bei höheren Temperaturen überwiegt dagegen als Konkurrenzreaktion die Bildung vom Typ F[n], der sich in den optischen Eigenschaften deutlich vom Typ S[n] unterscheidet. Diese Unterscheidung ist motiviert durch den um zwei Größenordnungen kleineren Absorptionskoeffizienten von Fullerenen C₆₀ und C₇₀ im Vergleich zu Rußteilchen bei der zur Detektierung von Rußteilchen üblicherweise verwendeten Laserwellenlänge von $\lambda = 632.8$ nm [Kat93, Pie93].

Der Reaktionsmechanismus der Kohlenstoffcluster mit den Typen C[n], S[n] und F[n] ist in Tabelle 4.14 dargestellt mit den Reaktionskoeffizienten A , b , E_a und p für Reaktionen, die mit der Galerkin-Methode behandelt werden. Die Reaktionskoeffizienten der Reaktionen (R12)-(R22) werden nach KRESTININ *et al.* gewählt [Kre91, Kre98]. Bei der Reaktion (R12) handelt es sich um die verallgemeinerte Keimbildungsreaktion des Vorläufers von Clustern mit Festkörpereigenschaften nach der Gleichung (3.52). Der Parameter p ist entsprechend der Summe der beiden Indizes n und m gewählt. Die Reaktionen (R13)-(R15) beschreiben das einfache ($p = 1$) bzw. das zweifache ($p = 2$) Wachstum der Kohlenstoffcluster vom Typ C[n] nach den Modellgleichungen (3.39) bzw. (3.53). Bei der Reaktion (R16) handelt es sich um eine herkömmliche Koagulationsreaktion nach der Modellgleichung (3.45). Die Reaktionen (R17) bzw. (R18) beschreiben beide den Transfer vom Kohlenstoffcluster Typ ohne Festkörpereigenschaften C[n] zu den Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften F[n] und S[n] nach der Modellgleichung (3.40). Beide Reaktionen werden allerdings besonders behandelt, da im vorliegenden Fall die Reaktionskoeffizienten von (R17) und (R18) beide vom mittleren Polymerisationsgrad abhängig sind. Die Transferreaktion (R17) von C[n] zu fulleränenähnlichen Kohlenstoffclustern F[n] ist insofern vom mittleren Polymerisationsgrad S_n abhängig, daß ein signifikanter Reaktionsfluß nur dann existiert, wenn $S_n(C[n])$ im Bereich von 60 liegt, einem Wert, der durch die Zahl der C-Atome in einem typischen Fulleren gegeben ist. Liegt $S_n(C[n])$ deutlich höher oder niedriger, kann der Transfer vernachlässigt werden. Wie weiter oben angesprochen, besitzt diese Reaktion zusätzlich eine starke Temperaturabhängigkeit, die dafür sorgt, daß der Transfer nur bei hohen Temperaturen zustandekommt. Die Transferreaktion (R18) von C[n] zu rußähnlichen Kohlenstoffclustern S[n]

Reaktion	A ($\text{cm}^3, \text{mol}, \text{s}$)	b	E_a (kJ/mol)	p
Bildung der Vorläufer von Clustern mit Festkörpereigenschaften $C[n]$				
$C_n + C_m \rightarrow C[1]$	$4.5 \cdot 10^{12}$	0.5	0.0	$n+m$ (R12) (a)
Wachstum der Vorläufer von Clustern mit Festkörpereigenschaften $C[n]$				
$C[n] + C \rightarrow C[n+1]$	$4.5 \cdot 10^{12}$	0.5	0.0	1 (R13) (b)
$C[n] + \text{CCO} \rightarrow C[n+1] + \text{CO}$	$4.5 \cdot 10^{12}$	0.5	0.0	1 (R14) (a)
$C[n] + C_2 \rightarrow C[n+1]$	$4.5 \cdot 10^{12}$	0.5	0.0	2 (R15) (a)
Koagulation der Vorläufer von Clustern mit Festkörpereigenschaften $C[n]$				
$C[n] + C[m] \rightarrow C[n+m]$	$1.0 \cdot 10^{12}$	0.5	0.0	0 (R16) (c)
Transformation von Vorläufern in fullerenähnliche Kohlenstoffcluster $F[n]$				
$C[n] \rightarrow F[n]$	$3.0 \cdot 10^{13}$	0.0	300.0	0 (R17) (b)
Transformation von Vorläufern in rußähnliche Kohlenstoffcluster $S[n]$				
$C[n] \rightarrow S[n]$	$1.0 \cdot 10^{06}$	0.0	0.0	0 (R18) s. Text
Wachstum von rußähnlichen Kohlenstoffclustern $S[n]$				
$S[n] + C \rightarrow S[n+1]$	$4.5 \cdot 10^{12}$	0.5	0.0	1 (R19) (b)
$S[n] + \text{CCO} \rightarrow S[n+1] + \text{CO}$	$4.5 \cdot 10^{12}$	0.5	0.0	1 (R20) (a)
$S[n] + C_2 \rightarrow S[n+1]$	$4.5 \cdot 10^{12}$	0.5	0.0	2 (R21) (a)
Koagulation von rußähnlichen Kohlenstoffclustern $S[n]$				
$S[n] + S[m] \rightarrow S[n+m]$	$1.0 \cdot 10^{12}$	0.5	0.0	0 (R22) (c)

Tabelle 4.14: Reaktionsmechanismus der Kohlenstoffcluster. (a) Reaktionskoeffizient wird analog zu dem der Wachstumsreaktion von C-Atomen in KRESTRIN *et al.* [Kre98]. (b) [Kre98]. (c) Reaktionskoeffizient der Koagulation wird entsprechend KRESTRIN *et al.* [Kre91] gewählt.

ist insofern vom mittleren Polymerisationsgrad S_n abhängig, daß ein signifikanter Reaktionsfluß nur dann existiert, wenn $S_n(C[n])$ größere Werte als den Wert 84 annimmt. Liegt $S_n(C[n])$ deutlich niedriger, kann der Transfer vernachlässigt werden. Der Wert 84 ergibt sich aus der Annahme, daß die kleinsten mit Transmissionselektronenmikroskopen detektierbaren Rußteilchen einen Teilchendurchmesser von ca. 1 nm besitzen [Ish97], was einer Zahl von ca. 84 C-Atomen entspricht. Diese Interpretation bedeutet auf der anderen Seite aber auch, daß in der von den Experimentatoren verwendeten Meßapparatur Rußvorläufer mit kleinerem Durchmesser nicht detektierbar sind. Der Reaktionskoeffizient der Reaktion (R18) wird so gewählt, daß der sich ergebende Reaktionsfluß dieser Reaktion dem Fluß von Wachstum und Koagulation entspricht. Außerdem ergaben sich mit den gewählten Reaktionskoeffizienten die besten Übereinstimmungen von experimentellen und simulierten Ergebnissen für Teilchenzahl, Ausbeute und dem Wachstumskoeffizient der rußähnlichen Kohlenstoffcluster mit Festkörpereigenschaft. Die Wachstums- und Koagulationsreaktionen (R19)-(R22) von $S[n]$ sind entsprechend denen des Typ $C[n]$ gewählt.

4.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Mit diesen Ansätzen werden die von DÖRGE *et al.* [Dö99] experimentell bestimmten Temperaturabhängigkeiten der charakteristischen Meßgrößen Induktionszeit, Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient und Ausbeute der gebildeten rußähnlichen Partikel verglichen mit den numerisch berechneten Lösungen.

Dazu sind zunächst die Zeitabhängigkeiten der Konzentrationen von C_3O_2 , CCO, CO, anderen Kohlenstoffmolekülen, dem Vorläufer von Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften $C[n]$, dem rußähnlichen Kohlenstoffclustern $S[n]$ und den fullerenartigen Kohlenstoffclustern $F[n]$ in den Abbildungen 4.17 - 4.19 für die unterschiedlichen Temperaturen 1400 K, 1673 K, und 2200 K dargestellt. Modelliert wird eine Mischung von 0.33 % C_3O_2 in Argon unter einem Druck von 5.0 MPa. Man kann erkennen, daß der thermische Zerfall von C_3O_2 stark von der Anfangstemperatur abhängt. Die Form und die absoluten Werte der Konzentrationsprofile der verschiedenen Kohlenstoffmoleküle werden stark durch die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten beeinflusst. Generell kann gesagt werden, daß die Kinetik der Bildung von Kohlenstoffmolekülen dafür sorgt, daß größere Moleküle nach dem Entstehen von kleineren gebildet werden, entsprechend den Wachstums- und Koagulationsreaktionen (Tabellen 4.12 und 4.13). Die Kinetik der Gasphase mündet schließlich in der Bildung von Vorläufern von Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften, aus denen die rußähnlichen $S[n]$ und die fullerenartigen Kohlenstoffcluster $F[n]$ entstehen. Deutlich zu sehen ist aus diesen Grafiken schon die Temperaturabhängigkeit der Bildungsperiode der Kohlenstoffclustern $C[n]$, $S[n]$ und $F[n]$. Das Konzentrationsprofil von $C[n]$ startet früher als die Bildung der größten Kohlenstoffcluster aus der Gasphase aufgrund der zahlreichen Keimbildungsreaktionen unter Teilnahme von Kohlenstoffmolekülen aus der

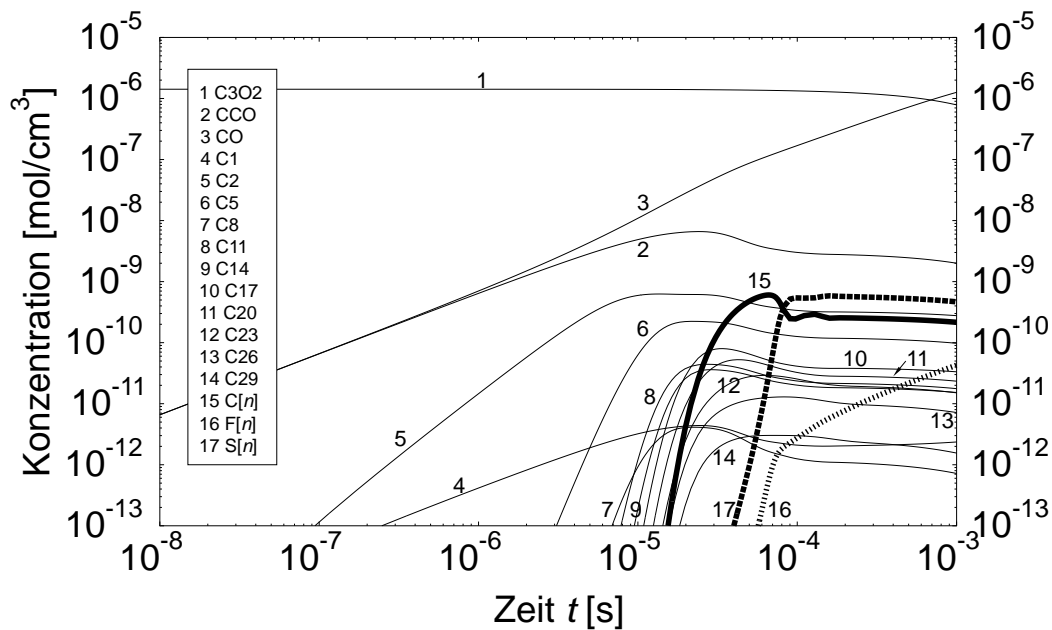


Abbildung 4.17: Berechnete Konzentrationsprofile von C_3O_2 , CCO , CO , Kohlenstoffmolekülen, Vorläufern von Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften $C[n]$, rußähnlichen Kohlenstoffclustern $S[n]$ und fullerenartigen Kohlenstoffclustern $S[n]$ nach dem thermischen Zerfall von 0.33 % C_3O_2 in Argon in einem Stoßwellenrohr unter einem Druck von 5.0 MPa und einer Anfangstemperatur von $T = 1400$ K.

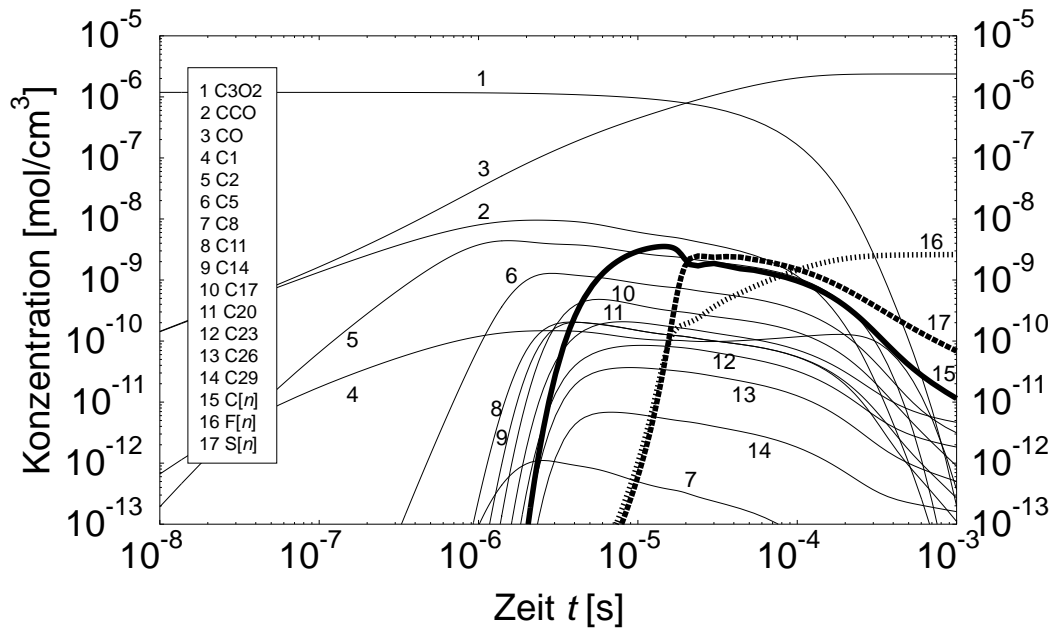


Abbildung 4.18: Berechnete Konzentrationsprofile von C_3O_2 , CCO , CO , Kohlenstoffmolekülen, Vorläufern von Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften $C[n]$, rußähnlichen Kohlenstoffclustern $S[n]$ und fullerenartigen Kohlenstoffclustern $S[n]$ nach dem thermischen Zerfall von 0.33 % C_3O_2 in Argon in einem Stoßwellenrohr unter einem Druck von 5.0 MPa und einer Anfangstemperatur von $T = 1673$ K.

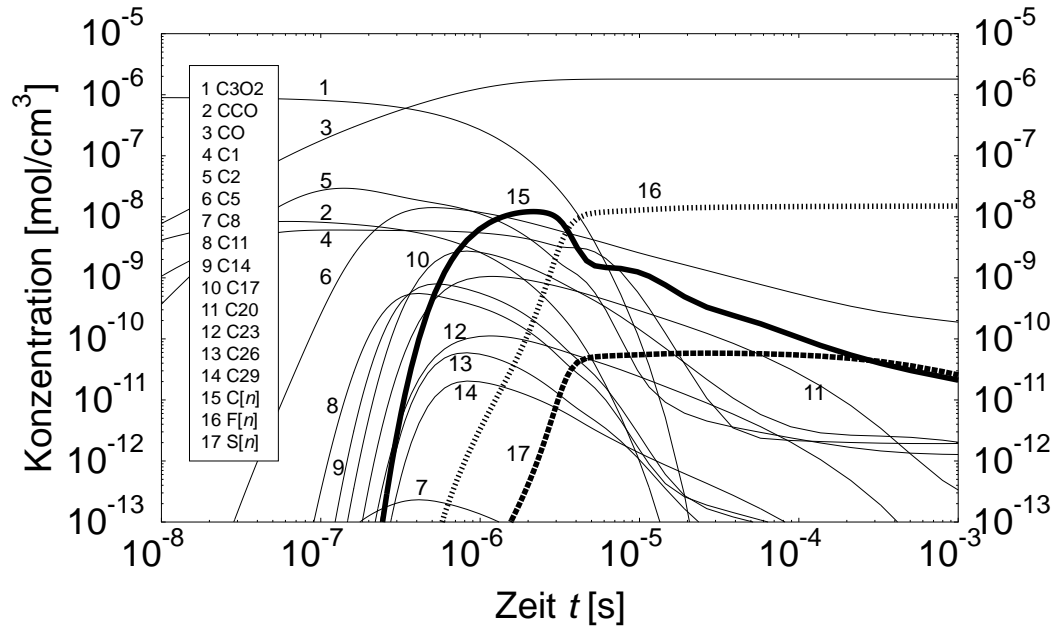


Abbildung 4.19: Berechnete Konzentrationsprofile von C_3O_2 , CCO , CO , Kohlenstoffmolekülen, Vorläufern von Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften $C[n]$, rußähnlichen Kohlenstoffclustern $S[n]$ und fullerenartigen Kohlenstoffclustern $S[n]$ nach dem thermischen Zerfall von 0.33 % C_3O_2 in Argon in einem Stoßwellenrohr unter einem Druck von 5.0 MPa und einer Anfangstemperatur von $T = 2200$ K.

Gasphase (Tabelle 4.14). Während der verschiedenen Modellierungen wird kontrolliert, daß die Bilanz der Kohlenstoff- und der Sauerstoffatome in jedem Zeitschritt gewährleistet ist. Wie außerdem aus den drei Grafiken zu erkennen ist, entstehen bei niedrigen Temperaturen aus den Kohlenstoffclustern $C[n]$ überwiegend rußähnliche Kohlenstoffcluster mit Festkörpereigenschaften $S[n]$. Mit steigender Temperatur wächst auch die Konzentration der fullerenartigen Kohlenstoffcluster $F[n]$ bis sie sogar eindeutig die Konzentration von $S[n]$ übersteigt. Aufgrund der Koagulationsreaktionen nehmen die Konzentrationen von $C[n]$ und $S[n]$ mit der Zeit nach dem Erreichen eines Maximalwertes ab.

In den Abbildungen 4.20 - 4.22 werden die von dem Programmpaket **MACRON** berechneten für die Rußbildung charakteristischen Größen wie Induktionszeit τ , Ausbeute Y und Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_{OW} dargestellt und verglichen mit den experimentellen Werten [Dö99]. Um die numerischen Ergebnisse des Modells zu analysieren, ist es notwendig, sich vorher mit der experimentellen Prozedur auseinanderzusetzen, auf welche Art und Weise die charakteristischen Größen bestimmt werden.

Die Bildung von makromolekularen rußähnlichen Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften wird beobachtet experimentell durch Laserstrahlabschwächung bei zwei verschiedenen Wellenlängen ($\lambda = 632.8$ und 1064 nm). Die Extinktionsprofile werden mit Hilfe des Beerschen Gesetzes in die Ausbeute an Kohlen-

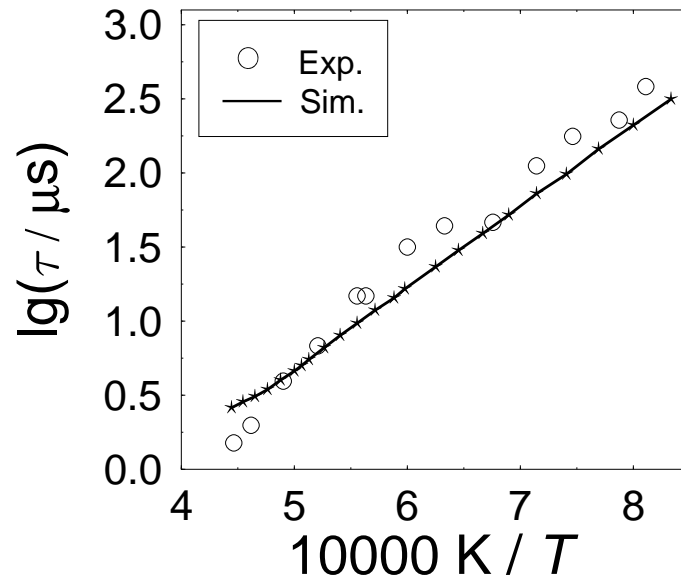


Abbildung 4.20: Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Induktionszeit τ von Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften nach dem thermischen Zerfall von 0.33 % C_3O_2 in Argon in einem Stoßwellenrohr unter einem Druck von 5.0 MPa. nach dem Zerfall von C_3O_2 hinter einer reflektierten Stoßwelle.

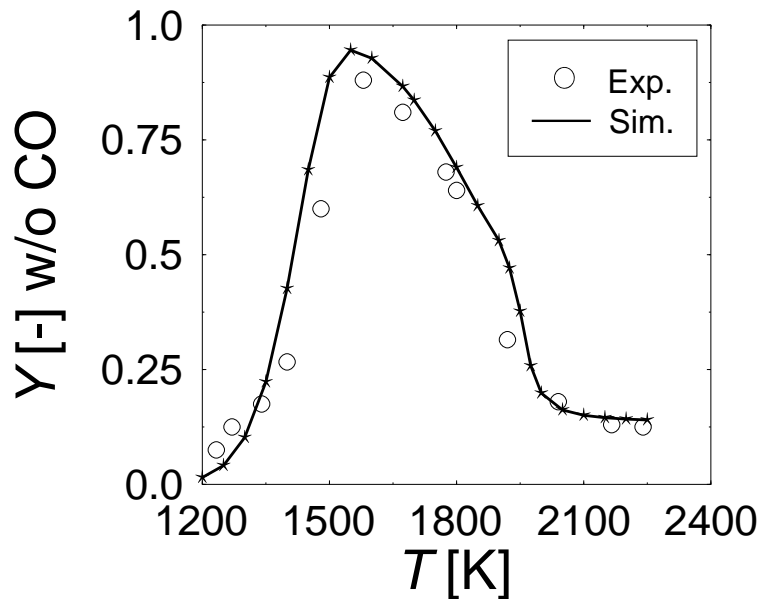


Abbildung 4.21: Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Ausbeute Y von Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften nach dem thermischen Zerfall von 0.33 % C_3O_2 in Argon in einem Stoßwellenrohr unter einem Druck von 5.0 MPa zur Zeit von $t = 1 \text{ ms}$. nach dem Zerfall von C_3O_2 hinter einer reflektierten Stoßwelle.

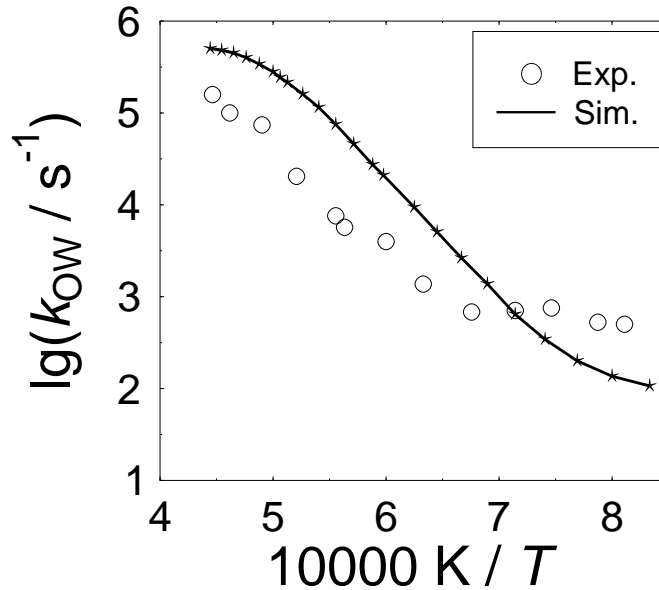


Abbildung 4.22: Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit k_{OW} von Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften nach dem thermischen Zerfall von 0.33 % C_3O_2 in Argon in einem Stoßwellenrohr unter einem Druck von 5.0 MPa. nach dem Zerfall von C_3O_2 hinter einer reflektierten Stoßwelle.

stoffteilchen umgerechnet. Der Absorptionskoeffizient für alle Experimente wird gewählt zu $100 \text{ m}^2/\text{mol}$ ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) und $60 \text{ m}^2/\text{mol}$ ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) unter der Nebenbedingung, daß die berechnete Ausbeute an Kohlenstoffteilchen nicht 100 % überschreitet. Das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten muß nach der Mietheory für sphärische absorbierende Teilchen unter Berücksichtigung der Rayleighnäherung proportional sein zu λ^{-1} für einen konstanten Brechungsindex [Hul57, Boh83, Jon99]. Nach LEE *et al.* [Lee81] ist die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge im Sichtbaren und im nahen Infrarotbereich gering. In der Arbeit von DÖRGE *et al.* [Dö99] wird diese Annahme eines konstanten Brechungsindex $m = 1.57 - 1.4i$ übernommen. Außerdem wird angenommen, daß die Dichte der detektierten Kohlenstoffteilchen übereinstimmt mit der Dichte von Rußteilchen ($\rho_s = 1860 \text{ kg/m}^3$).

Unter diesen Annahmen sollte das Verhältnis des für verschiedene Wellenlängen gemessenen optischen Absorptionssignals konstant sein und das Verhältnis der entsprechenden Ausbeute an Kohlenstoffteilchen sollte Eins sein, wenn nur eine Art von absorbierenden Teilchen mit einem bestimmten Brechungsindex im Experiment gebildet wird. In den Experimenten [Dö99] wird dagegen festgestellt, daß für Temperaturen größer als 2000 K die Ausbeute an rußähnlichen Kohlenstoffteilchen eindeutig kleiner war als für geringere Temperaturen und daß die C-Atome in nichtidentifizierten Produkten eingelagert sind. Diese Produkte sollten einen sehr geringen Absorptionskoeffizient bei den eingesetzten Wellenlängen

besitzen. Bei hohen Temperaturen können fullerenartige Strukturen bis hin zu reinen Fullerenen C_{60} and C_{70} vielleicht gebildet werden. Es ist bekannt, daß die Absorption von C_{60} and C_{70} um zwei Größenordnungen kleiner ist als die von festen Kohlenstoffteilchen [Kat93, Dai94, Moc98, Pie93].

Dieses war der Hauptgrund, einen fullerenartigen Kohlenstoffclustertyp in das Reaktionsschema aufzunehmen, dessen optischen Eigenschaften sich von denen von rußähnlichen Kohlenstoffteilchen deutlich unterscheidet. Ein weiterer Grund war das praktisch konstante Niveau der gemessenen Ausbeute Y (siehe Abbildung 4.21) für Temperaturen größer als 2100 K. Als mögliche Erklärung für diesen Effekt bietet sich Folgendes an: Mit steigender Temperatur beginnt neben der Bildung von rußähnlichen Kohlenstoffteilchen die Bildung der fullerenartigen Kohlenstoffteilchen mit einem relativ geringen Absorptionskoeffizient. Ab der Temperatur von ca. 2100 K befinden sich nahezu 100 % der C-Atome in den fullerenartigen Kohlenstoffteilchen. Eine weitere Temperaturerhöhung kann die Teilchenausbeute Y nicht mehr beeinflussen, sondern kann nur die Induktionszeit τ und die Wachstumsgeschwindigkeit k_{OW} von Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften ändern. Der eindeutige Unterschied von der maximal gemessenen Teilchenausbeute bei moderaten Temperaturen ($T = 1673$ K) zu der bei hohen Temperaturen ($T > 2100$ K) kann durch die Differenz der Absorptionskoeffizienten von rußähnlichen und von fullerenartigen Kohlenstoffclustern erklärt werden. Die Berechnung des Verhältnisses der unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten verläuft analog zu DÖRGE *et al.* [Dö99] als Verhältnis aus der maximal gemessenen Teilchenausbeute, bei der angenommen wird, daß nahezu alle C-Atome in rußähnlichen Teilchen sitzen, und dem Plateauniveau, bei dem angenommen wird, daß sich nahezu alle C-Atome in fullerenartigen Strukturen befinden.

Die experimentelle Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit k_{OW} der Teilchen geschieht im allgemeinen folgendermaßen: Nach einer kurzen Induktionszeit beginnt die gemessene Teilchenausbeute plötzlich signifikant zu steigen, um sich danach einem konstanten Endwert zu nähern. Das Kurvenprofil wird üblicherweise mit einer Vorschrift erster Ordnung approximiert mit den beiden Fitparametern Wachstumsgeschwindigkeit k_{OW} und Induktionszeit t_0 [Hay81a]:

$$Y(t) = Y_{\infty} \cdot \{1 - \exp[-k_{OW} \cdot (t - t_0)]\}. \quad (4.12)$$

Zur Auswertung der Simulation wird die Induktionszeit analog zu DÖRGE *et al.* als Schnittpunkt der Zeitachse mit der Tangente am steilsten Anstiegspunkt der Ausbeutekurve definiert. Die Bestimmung von k_{OW} aus experimentell bestimmten und aus berechneten Profilen ist insbesondere bei hohen und niedrigen Temperaturen mit Schwierigkeiten verbunden. Im ersten Fall wächst das Profil von Y wie eine Stufenfunktion innerhalb sehr kurzer Zeit sofort auf seinen Endwert, so daß man schnell an die Auflösungsgrenze der Meßapparatur bezüglich der Zeit gelangt. Das Fitten einer Stufenfunktion ist ebenfalls mit großen Unsicherheiten verbunden. Im zweiten Fall wächst das Profil von Y fast linear mit der Zeit und

erreicht innerhalb des ausmeßbaren Zeitfensters nicht seinen Endwert, was auch das Fitten ebenfalls erschwert.

In der Abbildung 4.20 ist die modellierte und gemessene Induktionszeit τ der Kohlenstoffcluster mit Festkörpereigenschaften $S[n]$ and $F[n]$ über der reziproken Temperatur aufgetragen für eine Mischung von 0.33 % C_3O_2 in Argon. Man kann feststellen, daß die modellierten Werte von τ in guter Übereinstimmung liegen mit den gemessenen. Nur für die höchsten gemessenen Temperaturen existiert eine gewisse Abweichung zwischen dem modellierten und dem experimentellen Ergebnis. Sie liegt aber noch innerhalb des von Dörge *et al.* [Dö99] angegebenen experimentellen Fehler von einer μs .

Die Ausbeute Y der Kohlenstoffcluster mit Festkörpereigenschaften $S[n]$ and $F[n]$ zum Zeitpunkt $t = 1$ ms ist als Funktion der Temperatur aufgetragen in der Abbildung 4.21. Analog zu DÖRGE *et al.* [Dö99] wird die Ausbeute berechnet ohne dem Beitrag der inerten CO Moleküle. Die Kurve zeigt den erwarteten Verlauf einer Glockenkurve, der auch für die Rußbildung charakteristisch ist [Hay81a]. Auch hier kann von einer guten Übereinstimmung von modellierten Werten von Y und den experimentell bestimmten innerhalb des gesamten durchgemessenen Temperaturbereichs gesprochen werden. Dabei muß jedoch betont werden, daß diese Übereinstimmung nur durch die Einführung der beiden Transferreaktionen (R17) und (R18) und durch die Berücksichtigung von unterschiedlichen optischen Eigenschaften erzielt werden konnte.

Die experimentell gemessenen [Dö99] und modellierten Werte der Wachstumsgeschwindigkeit k_{OW} sind in der Abbildung 4.22 über der reziproken Temperatur aufgetragen. Der experimentelle Kurvenverlauf konnte nur qualitativ wiedergegeben werden. Ursachen dafür können vor allem in der unzureichenden Information des Bildungsprozesses von fullerenartigen Kohlenstoffclustern und in Unsicherheiten des verwendeten Reaktionsschemas liegen.

Ebenfalls aufgetragen (Abbildung 4.23) wird die Temperaturabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrads S_n der drei Polymere $C[n]$, $F[n]$ und $S[n]$ für die Mischung von 0.33 % C_3O_2 in Argon für einen Druck von 5.0 MPa zur einem Zeitpunkt $t = 1$ ms. Man kann feststellen, daß S_n der fullerenartigen Kohlenstoffcluster im gesamten Temperaturbereich wie erwartet nahezu konstant den Wert 60 annimmt. S_n der rußähnlichen Kohlenstoffcluster erreicht einen Maximalwert von über $1.5 \cdot 10^4$ bei einer Temperatur von $T \approx 1700$ K. Der daraus berechnete Teilchendurchmesser ergibt sich mit einer Dichte von $\rho_s = 1860$ kg/m³ zu sieben nm, einem für kleine Rußteilchen typischen Wert.

Wie aus den Abbildungen 4.20 bis 4.22 zu sehen ist, kann das verwendete kinetische Modell die charakteristischen Eigenschaften der Meßergebnisse der Bildung von Kohlenstoffclustern mit Festkörpereigenschaften nach dem thermischen Zerfall von C_3O_2 in einem Stoßwellenrohr wiedergeben.

Zusammen mit den Testergebnissen am Anfang dieses Kapitels kann somit davon ausgehen, daß das um diverse Reaktionsarten erweiterte Programmpaket MACRON in der Lage ist, komplexe Reaktionsvorgänge, bestehend z. B. aus einem mit

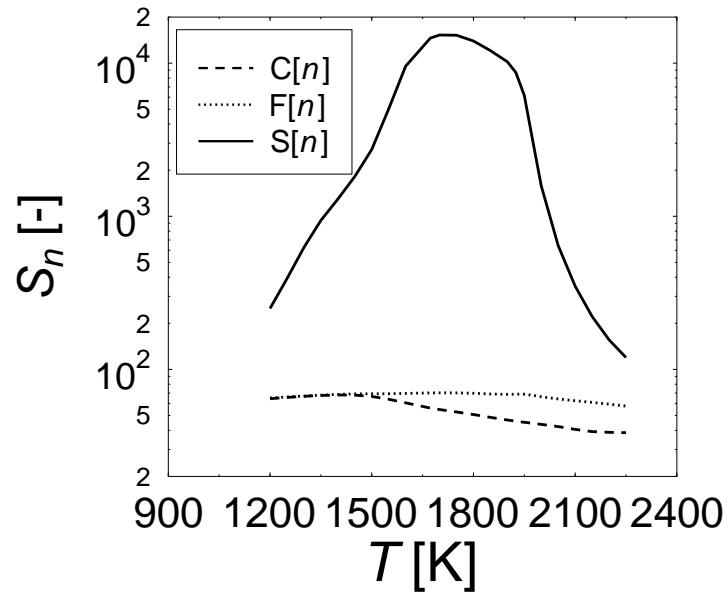


Abbildung 4.23: Auftragung der Temperaturabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrads S_n der verschiedenen makromolekularen Kohlenstoffcluster $C[n]$, $F[n]$ und $S[n]$ nach dem thermischen Zerfall von 0.33 % C_3O_2 in Argon in einem Stoßwellenrohr unter einem Druck von 5.0 MPa zur Zeit von $t = 1$ ms. nach dem Zerfall von C_3O_2 hinter einer reflektierten Stoßwelle.

der Gasphase gekoppelten chemischen Mechanismus von Polymeren, korrekt zu simulieren.

5 Rußbildung

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, daß die diskrete Galerkin-Methode ein geeignetes mathematisches Konzept darstellt zur numerischen Simulation von Modellen, die sich durch die Beteiligung großer Polymere auszeichnen. In diesem Kapitel wird die Methode auf einen chemischen Reaktionsmechanismus angewendet, der die komplexen Prozesse der Bildung und des Abbaus von Rußpartikeln unter homogenen Verbrennungsbedingungen beschreibt.

Das Entwickeln eines Reaktionsmechanismus zur Modellierung dieser Prozesse erfordert einen Reaktionsmechanismus der Gasphase, der nicht nur den Abbau eines Brennstoffes sondern zusätzlich noch die Bildung von PAK als Rußvorläufer mit Hilfe von Elementarreaktionen beschreibt. Auf die Simulation der Bildung von kleinen PAK durch die diskrete Galerkin-Methode wird deshalb bewußt verzichtet, da sie stark von der Größe des Polymers abhängige Reaktionskoeffizienten besitzen können. Gründe dafür liegen in den unterschiedlichen Oberflächenstrukturen der einzelnen PAK [Fre96b].

Als größter noch mit Hilfe von Elementarreaktionen beschriebener PAK wird in dieser Arbeit u. a. das Molekül Pyren ($C_{16}H_{10}$) gewählt. Es besteht aus vier aromatischen Ringen und zeichnet sich durch eine abgeschlossene kompakte Ringstruktur aus. In der Literatur ist Pyren bekannt als Schlüsselspezies innerhalb der Gruppe der PAK [Ste85].

Die Verschiebung der Definition des kleinsten Rußkeimes hin zu größeren PAK²⁹ hat unmittelbare Folgen für die Verwendbarkeit der diskreten Galerkin-Methode. Insbesondere bei der Behandlung der Größe Polymerisationsgrad S und dessen kleinste Einheit muß Sorgfalt geboten sein, damit eine korrekte Bilanzkontrolle der verschiedenen Atomsorten möglich ist. So ist z. B. zu beachten, daß der Polymerisationsgrad des kleinsten Rußkeimes Pyren nicht zwingend aus nur einer Polymerisationsgradeinheit besteht ($S_k > 1$). Diese ist im allgemeinen von der Wahl des zyklischen Wachstumsmechanismus abhängig. Auch die Vergrößerung des Polymerisationsgrads eines Polymers aufgrund eines Wachstumszyklus kann vom Wert $S_w = 1$ verschieden sein³⁰. Aus diesen Gründen ist es notwendig, den Satz von Polymerreaktionen um verallgemeinerte Reaktionstypen zu erweitern³¹. Die Chemie der Rußbildung erfordert ebenfalls eine Erweiterung der Reaktionstypenliste, so daß bestimmte Reaktionen der Oxidation (Reaktionen 1 und 6 der Tabelle 5.4) und der Koagulation (Reaktionen 5 und 10 der Tabelle 5.5) erst jetzt korrekt mit der diskreten Galerkin-Methode behandelbar sind.

Im ersten Unterkapitel wird der aus Elementarreaktionen bestehende Reaktionsmechanismus der Gasphase bis zur Bildung der PAK beschrieben. In Kombination mit einem Satz von thermodynamischen Daten wird der Mechanismus im Abschnitt 5.2 an unterschiedlichen Modellbrennstoffen validiert.

²⁹ vgl. [EG95]

³⁰ vgl. Abschnitt 4.3 Reaktion (R21) in Tabelle 4.14

³¹ vgl. Abschnitt 3.2

Anschließend werden im Abschnitt 5.3 Einzelheiten des aus Polymerreaktionen bestehenden Mechanismus für Bildung und Abbau von Rußteilchen vorgestellt. Das Gesamtsystem aus Mechanismus der Gasphase und der Rußteilchen wird abschließend im Abschnitt 5.4 an einem Stoßwellenrohrexperiment getestet und die Ergebnisse diskutiert.

5.1 Reaktionsmechanismus der Gasphase

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Reaktionsmechanismus der Gasphase zur Simulation der Rußvorläufer PAK ist aus drei Teilmechanismen zusammengesetzt: Erstens aus einem von NEHSE entwickelten C₁-C₄-Mechanismus [Neh00], zweitens aus Teilen eines im Jahre 1996 von MARINOV *et al.* veröffentlichten Mechanismus, der die Bildung des ersten aromatischen Ringes und der PAK beschreibt [Mar96] und drittens aus einzelnen Reaktionen, die den Wachstumsprozeß HACA beschreiben [Wan97].

Alternativ zu diesem Vorgehen ist eine komplette Übernahme des Reaktionsmechanismus nach MARINOV *et al.* [Mar96] vorstellbar in Kombination mit Wachstumsreaktionen nach dem HACA-Mechanismus [Wan97]. Davon wird deswegen abgesehen, da sich gezeigt hat, daß der Mechanismus nach MARINOV *et al.* [Mar96] Schwächen bei der Oxidation von Brennstoffen besitzt [Dem98]. Weiterhin ist es das Ziel dieser Arbeit, die bislang mit dem C₁-C₄-Mechanismus erzielten Ergebnisse für homogene Verbrennungssysteme [Kar97, Neh00] auch mit dem hier neu entwickelten Reaktionsmechanismus möglichst genau wiederzugeben.

In den Tabellen B.1 bis B.5 des Anhangs B ist eine Übersicht der verwendeten Spezies zu finden mit der Bezeichnung, die innerhalb des im Anhang C dargestellten Reaktionsmechanismus verwendet wird. Zusätzlich ist die Summenformel und die für die einzelnen Spezies verwendete Thermodynamik aufgelistet.

5.1.1 Thermodynamik

Die Kombination von verschiedenen thermodynamischen Datensätzen ist dann problematisch, wenn sie für identische Moleküle unterschiedliche Daten verwenden. Aus diesem Grund müssen die zu den drei verwendeten Teilmechanismen gehörenden unterschiedlichen thermodynamischen Datensätze miteinander verglichen werden.

Zunächst werden die Daten der Moleküle miteinander verglichen, die sowohl im C₁-C₄-Mechanismus [Neh00] als auch im kompletten Reaktionsmechanismus nach MARINOV *et al.* [Mar96] existieren. Bei den meisten Molekülen ergeben sich keine Unterschiede in den berechneten Temperaturabhängigkeiten der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck C_P^0 , der molaren Entropie S^0 und der molaren Bildungsenthalpie $H^0-H_{298}^0$. Signifikante Abweichungen sind dagegen bei den Molekülen ¹CH₂, ³CH₂, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₃, i-C₃H₇, n-C₃H₇ und C₄H₇, sowie bei den Isomeren von C₃H₄, C₃H₅ und C₄H₆ festzustellen. Für diese Moleküle sind die

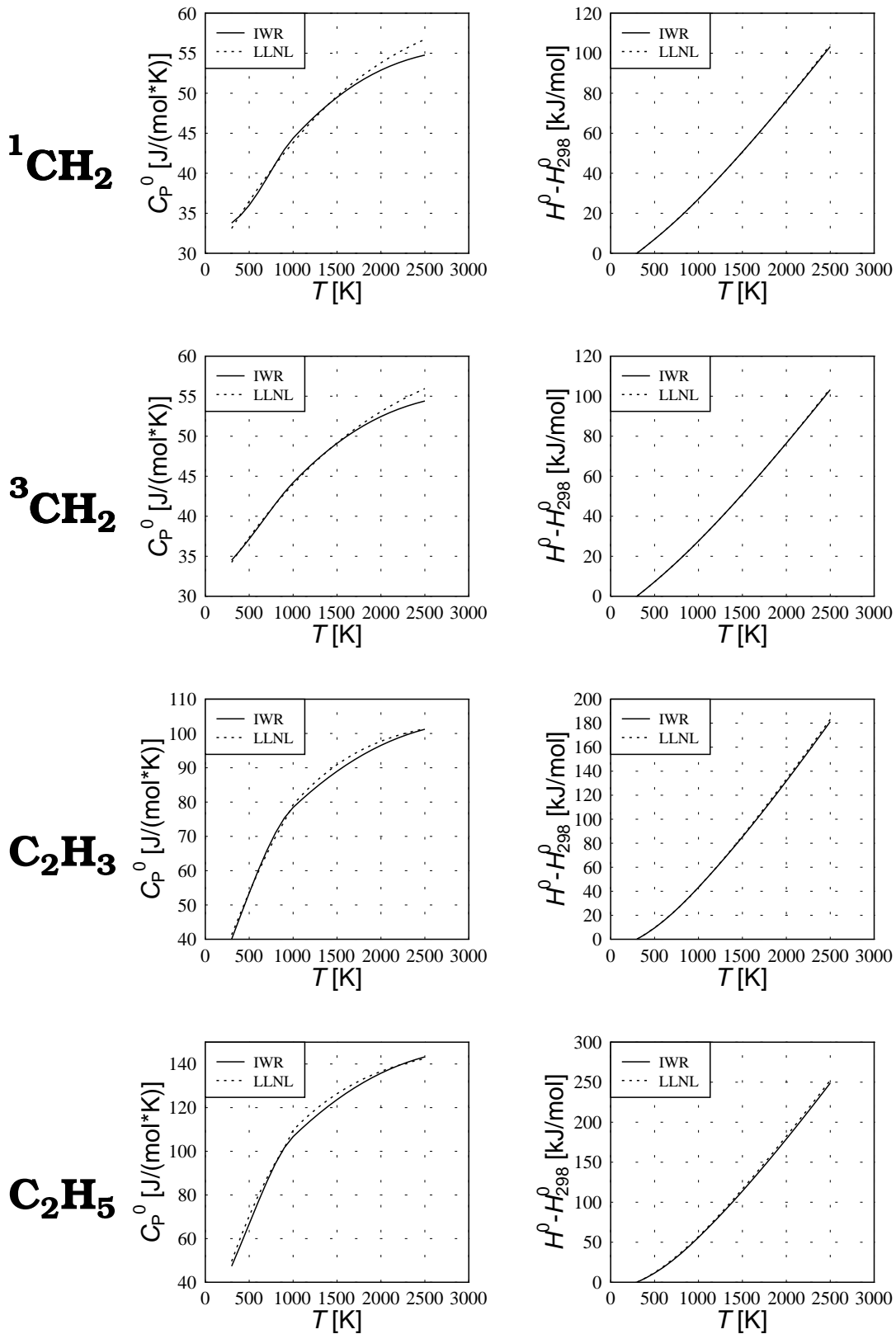


Abbildung 5.1: Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität C_p^0 und der Bildungsenthalpie $H^0 - H_{298}^0$ für die thermodynamischen Datensätze IWR [Neh00] und LLNL [Mar96] verschiedener Spezies.

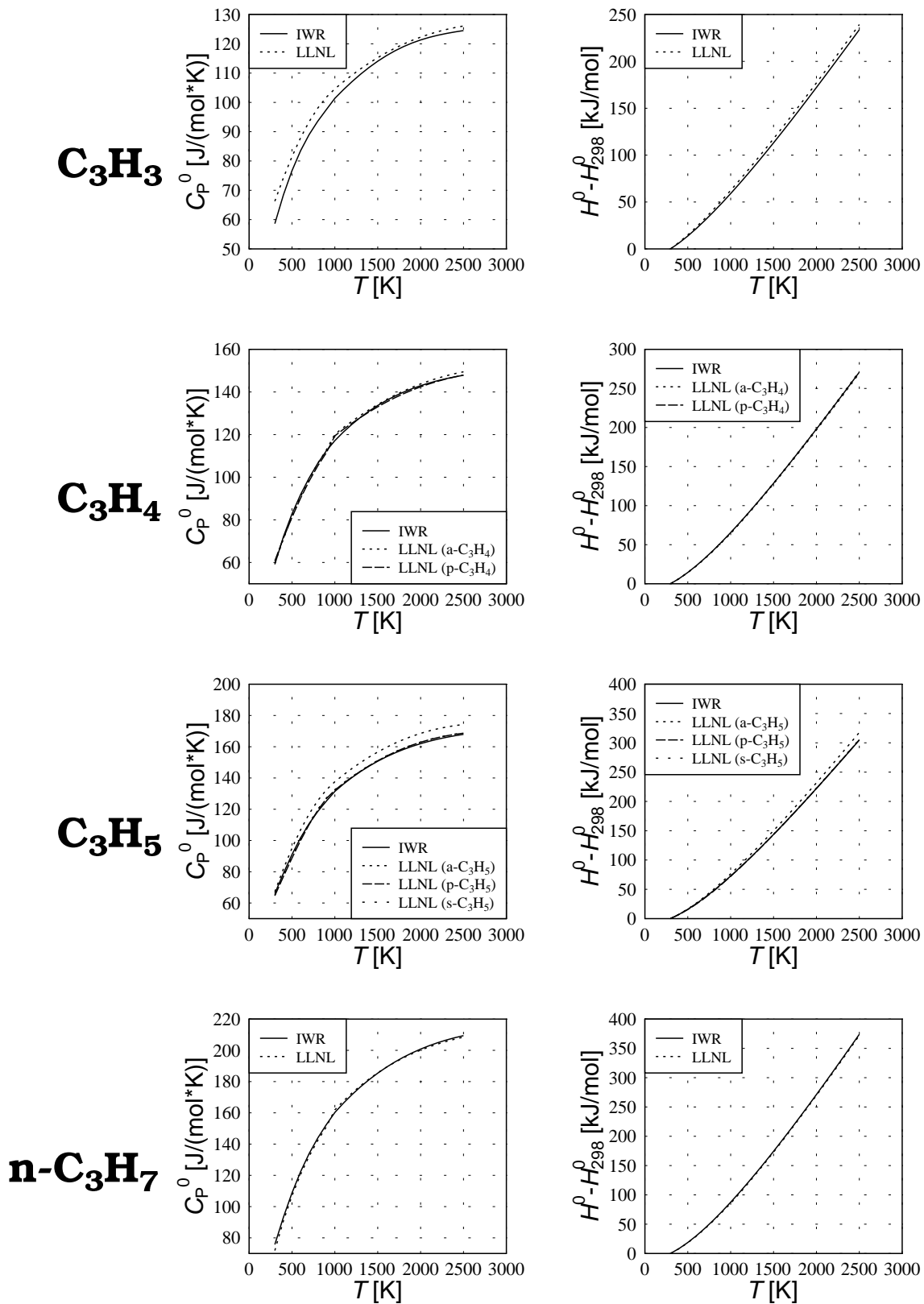


Abbildung 5.2: Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität C_p^0 und der Bildungsenthalpie $H^0 - H_{298}^0$ für die thermodynamischen Datensätze IWR [Neh00] und LLNL [Mar96] verschiedener Spezies.

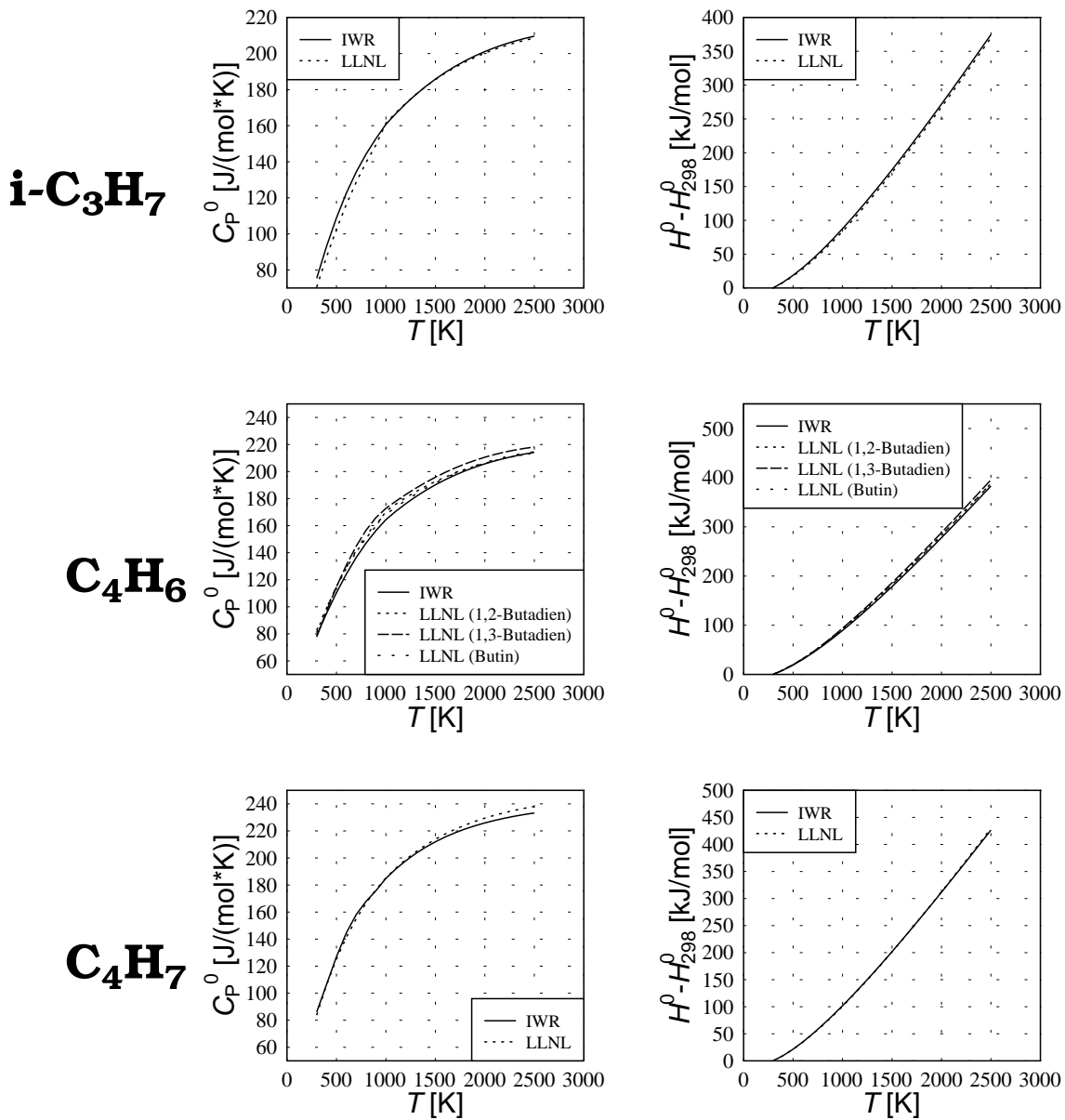


Abbildung 5.3: Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität C_p^0 und der Bildungsenthalpie $H^0 - H_{298}^0$ für die thermodynamischen Datensätze IWR [Neh00] und LLNL [Mar96] verschiedener Spezies.

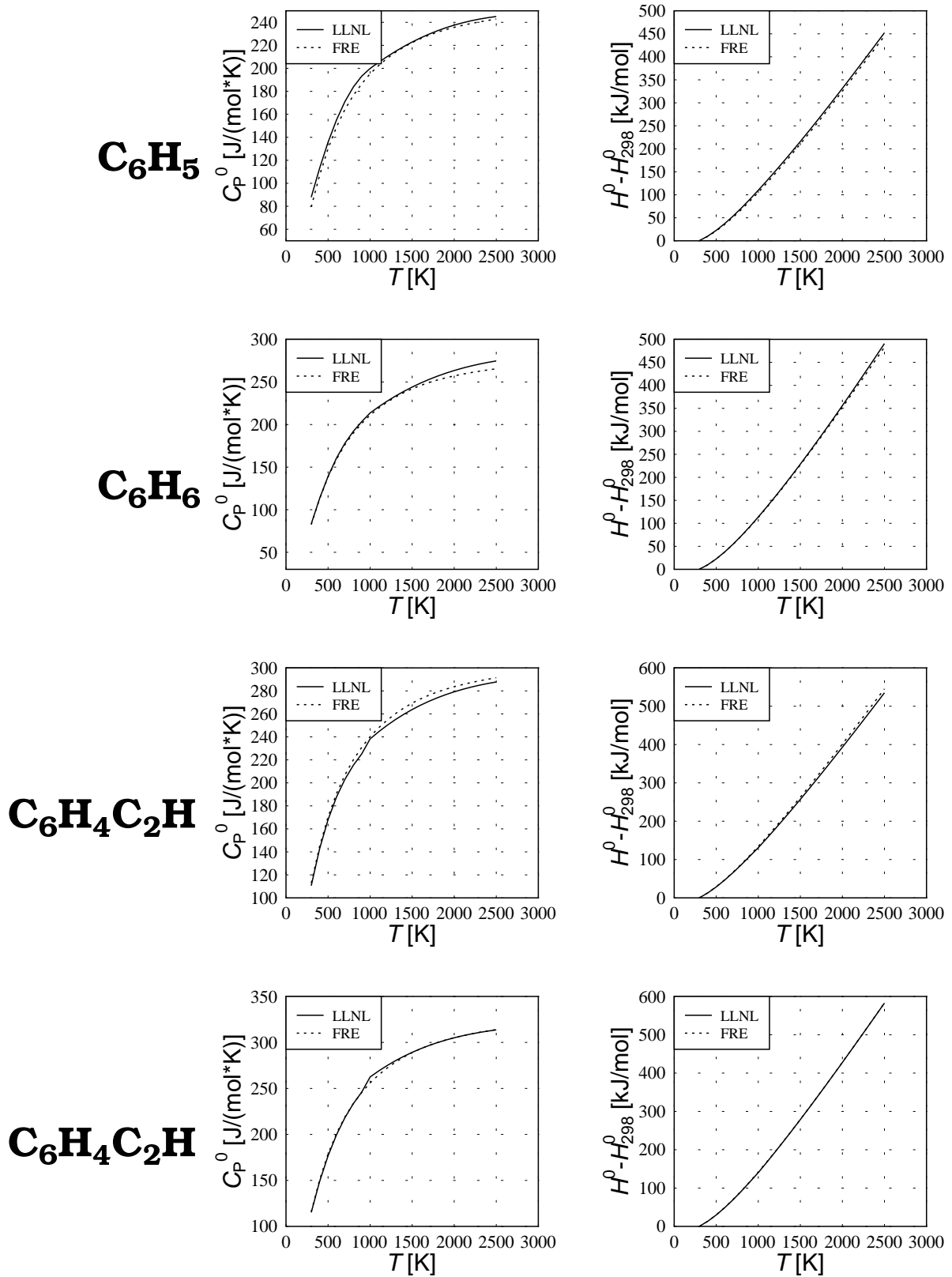


Abbildung 5.4: Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität C_p^0 und der Bildungsenthalpie $H^0 - H^0_{298}$ für die thermodynamischen Datensätze LLNL [Mar96] und FRE [Fre96a] verschiedener Spezies, die an den HACA-Wachstumsreaktionen teilnehmen.

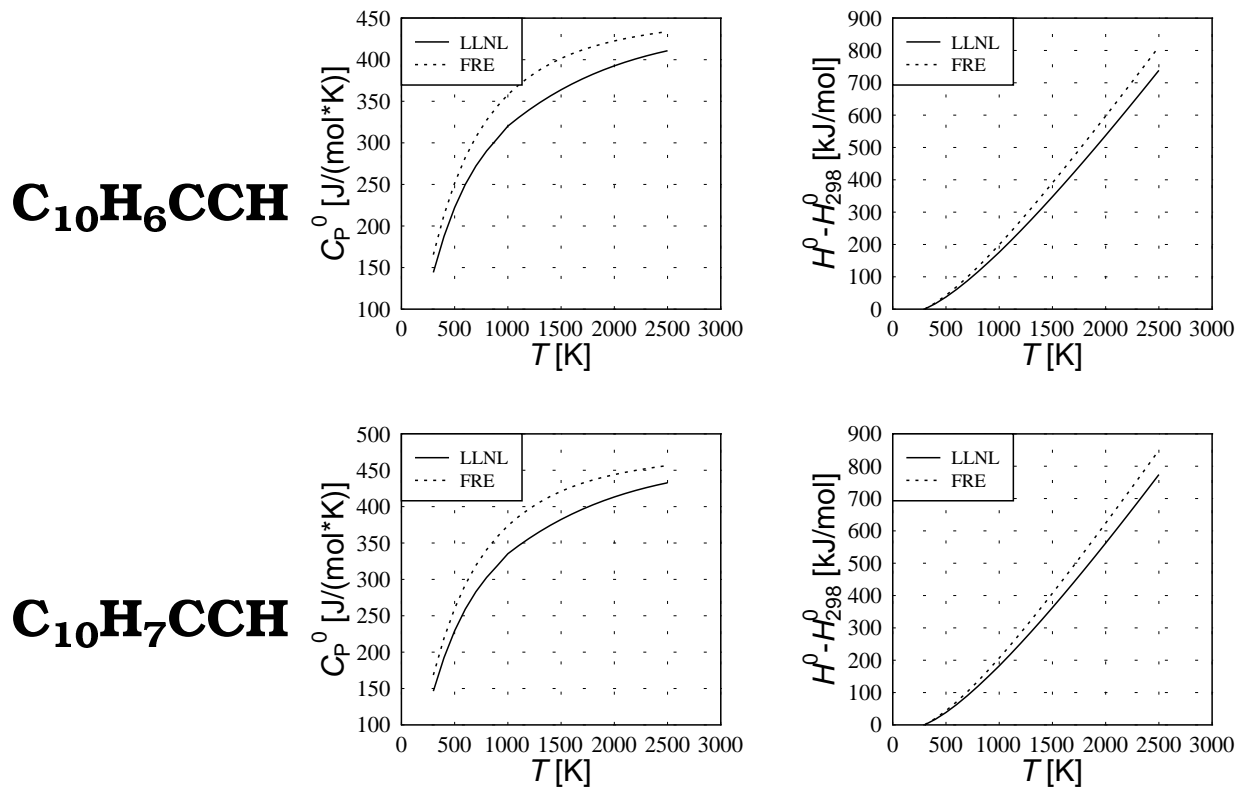


Abbildung 5.5: Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität C_p^0 und der Bildungsenthalpie $H^0 - H_{298}^0$ für die thermodynamischen Datensätze LLNL [Mar96] und FRE [Fre96a] verschiedener Spezies, die an den HACA-Wachstumsreaktionen teilnehmen.

unterschiedlichen Ergebnisse für die Wärmekapazität C_P^0 und für die Bildungsenthalpie $H^0-H_{298}^0$ in den Abbildungen 5.1 bis 5.3 dargestellt. Auf die Darstellung des Ergebnisses der Entropie S^0 wird aus Platzgründen verzichtet, da sich ihre Diskrepanzen als vergleichbar mit denen von C_P^0 und $H^0-H_{298}^0$ ergeben haben.

Im neuen Mechanismus ist im allgemeinen für eine bestimmte Spezies diejenige Thermodynamik ausgewählt worden, die zu dem Teilmechanismus mitgeliefert wird, dessen Mitglied diese Spezies ist und die in den neuen Gesamtmechanismus übernommen wird. Z. B. gehört zu den CH_2 -Isomeren, die Mitglieder des n-Butan-Mechanismus sind, die von NEHSE dazu ausgewählte Thermodynamik (IWR). Einzelheiten sind den Tabellen B.1 bis B.5 zu entnehmen.

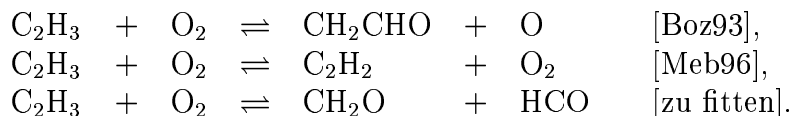
Weiterhin werden analoge Vergleiche für die Spezies angestellt, die an Wachstumsreaktionen nach dem HACA-Mechanismus teilnehmen. Für diese Spezies wird der zum PAK-Mechanismus [Mar96] gehörende thermodynamische Datensatz mit dem von FRENKLACH [Fre96a] verglichen. Es stellt sich heraus, daß Unterschiede in der Thermodynamik dieser Spezies nur für größere Moleküle (C_6H_5 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}$, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CCH}$, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{CCH}$) auftreten. Sie sind in den Abbildungen 5.4 und 5.5 dargestellt. Die Unterschiede bei den Spezies H, H_2 , OH, H_2O und C_2H_2 sind dagegen vernachlässigbar. Die Abweichungen der übrigen Moleküle, die an HACA-Wachstumsreaktionen (C_{10}H_7 , C_{10}H_8 , Acenaphtalen, Phenanthren, (1-8)-Phenanthryl und Pyren) teilnehmen, beschränken sich auf den Temperaturübergangsbereich ($T = 1000 \text{ K}$). Der Grad der Abweichung ist vergleichbar mit dem von $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}$ (siehe Abbildung 5.4). Die jeweilige Auswahl des thermodynamischen Datensatzes geschieht ebenfalls durch obiges Auswahlkriterium. Auch hier sei auf die Tabellen B.1 bis B.5 verwiesen.

5.1.2 Einzelheiten des Reaktionsmechanismus

Bei der Entwicklung des neuen Mechanismus wird möglichst wenig in die einzelnen Teilmechanismen eingegriffen. Trotzdem sind an verschiedenen Stellen des n-Butan-Mechanismus [Neh00] Veränderung unumgänglich. Sie ergeben sich entweder aus rein formalen Gründen oder deswegen, weil der neu aufgebaute Reaktionsmechanismus gewisse zusätzliche Reaktionen beinhalten muß, um auch brennstoffreiche Verbrennungsbedingungen zu modellieren. Die Änderungen sind im folgenden aufgelistet.

- i.) Ersetzen eines negativen Frequenzfaktors durch einen Fit.

Die Reaktion des Vinylradikals mit einem Sauerstoffmolekül besitzt drei Produktkanäle [Bau94]:



Der im n-Butan-Mechanismus [Neh00] durch eine Doppelreaktion dargestellte dritte Kanal enthält einen negativen Frequenzfaktor als Bestandteil

des Reaktionskoeffizienten. Da das Programmpaket **MACRON** keine negativen Frequenzfaktoren verarbeiten kann, wird die Doppelreaktion ersetzt durch einen einzigen Fit des Reaktionskoeffizienten unter der Nebenbedingung, daß die Summe der drei Produktkanäle einem experimentell bekannten Reaktionskoeffizienten entspricht, der den Gesamtverbrauch der Reaktionseprodukte beschreibt [Bau94]. Aus der Abbildung 5.6 ist zu erkennen, daß diese Summe (Kurve 4) gut mit dem experimentellen Wert (Kurve 0) übereinstimmt. Die Abweichung beider Kurven ist im betrachteten Temperaturbereich stets kleiner als 5 %. In der Literatur [Bau94] wird der maximale Fehler des Reaktionskoeffizienten (Kurve 0) im Bereich von 600 – 2000 K zu $\Delta \log(k) = 0.5$ und im Bereich von 300 - 600 K zu $\Delta \log(k) = 0.3$ angegeben, so daß der durch den Fit erzeugte maximale Fehler kleiner ist als die Genauigkeit in der Literaturstelle.

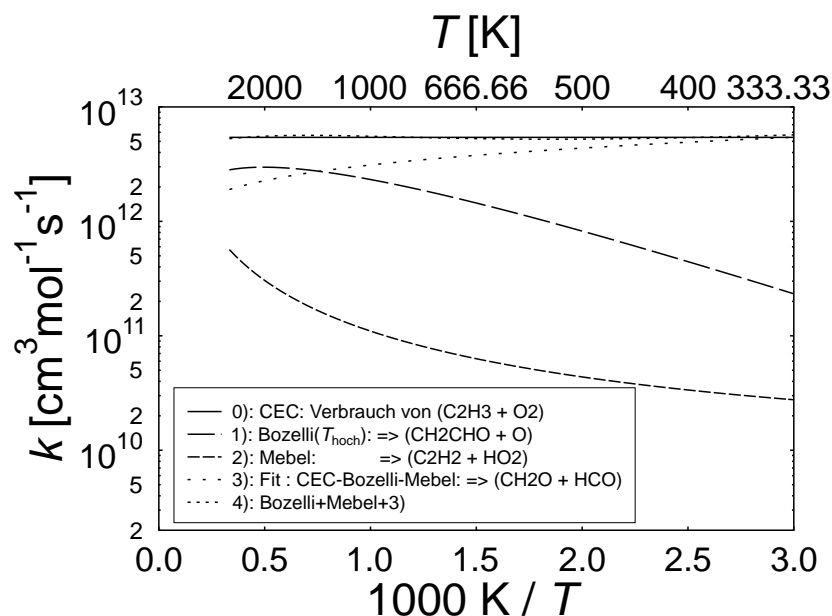
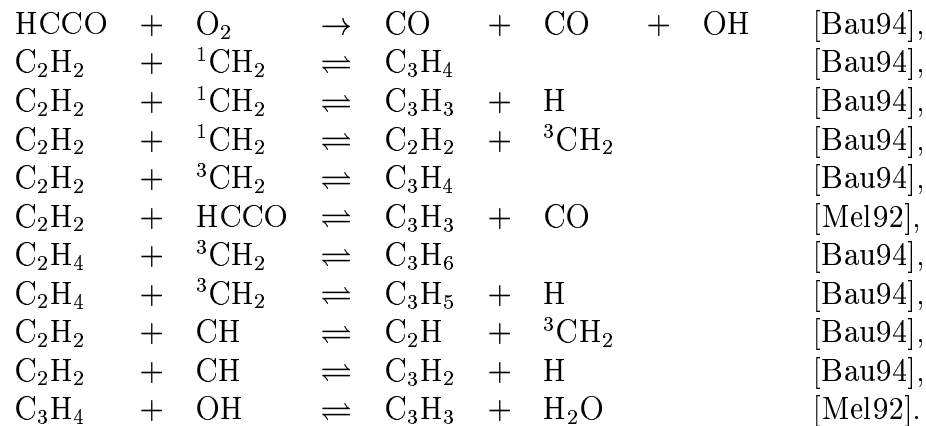


Abbildung 5.6: Auftragung der Temperaturabhängigkeit des Reaktionskoeffizienten k der verschiedenen Produktkanäle der Reaktion $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Produkte}$ [Bau94]. Produktkanal 1: $\text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}$ [Boz93], Produktkanal 2: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$ [Meb96], Produktkanal 3: $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$ (Fit). Vergleich der Summe der Produktkanäle 1 bis 3 (Kurve 4) mit dem Gesamtwert (Kurve 0) aus der CEC-Datenbank [Bau94].

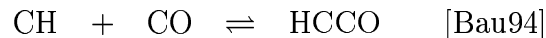
ii.) Ersetzen von C_4H_6 durch das Isomer 1,3-Butadien.

Im neu entwickelten Reaktionsmechanismus werden drei Isomere der Summenformel C_4H_6 (1,3-Butadien, 1,2-Butadien und 1-Butin) unterschieden. Im n-Butan-Mechanismus wird dazu in den Bildungsreaktionen von C_4H_6 die Spezies C_4H_6 komplett durch das Isomer 1,3-Butadien ersetzt. Auf eine anteilige Aufspaltung in die drei Isomere wird verzichtet, da durch die Reaktionen, die Moleküle der Summenformel C_4H_6 erzeugen, nur das Isomer 1,3-Butadien gebildet wird [Mar96].

- iii.) Einfügen von Abbaureaktionen verschiedener C_4 -Moleküle.
Dem n-Butan-Mechanismus werden Verbrauchsreaktionen der drei C_4H_6 -Isomere (1,3-Butadien, 1,2-Butadien und 1-Butin), der vier C_4H_5 -Isomere (1,3-Butadien-1-yl, 1,3-Butadien-2-yl, 1,2-Butadien-1-yl und 1,2-Butadien-3-yl), der beiden C_4H_4 -Isomere (Vinylacetylen und 1-Buten-3-in), der beiden C_4H_3 -Isomere (1-Buten-3-in und 1-Buten-3-in-1-yl) und von 1-Oxybuta-1-en-3-in (H_2C_4O) aus dem PAK-Reaktionsmechanismus [Mar96] hinzugefügt.
- iv.) Ersetzen der Abbaureaktionen von C_4H_2 .
Die beiden im n-Butan-Mechanismus aufgelisteten Abbaureaktionen von C_4H_2 werden ersetzt durch die beiden im PAK-Mechanismus verwendeten [Mar96].
- v.) Ersetzen der Abbaureaktionen von C_3H_3 und C_3H_2 .
Da im n-Butan-Mechanismus C_3H_3 und C_3H_2 nur oxidativ abgebaut werden, es sich aber gezeigt hat, daß C_3H_3 z. B. durch eine Kombinationsreaktion zur Bildung von Benzen und Phenyl [Alk89] beitragen kann, werden alle Abbaureaktionen dieser beiden Moleküle durch die des PAK-Reaktionsmechanismus [Mar96] ersetzt.
- vi.) Einfügen von verschiedenen unter brennstoffreichen Bedingungen relevanten Aufbaureaktionen.
Da durch den entstehenden Reaktionsmechanismus brennstoffreiche Bedingungen modelliert werden sollen, wird der n-Butan-Mechanismus ergänzt durch Reaktionen, die unter diesen Bedingungen relevant werden können. Im einzelnen sind das die Reaktionen:



- vii.) Streichen einer Reaktion.
Die im n-Butan-Mechanismus hinzugefügte Reaktion [Neh00]:



wird wieder herausgenommen, da sich mit ihr eine korrekte Modellierung der Zündverzugszeit eines Stoßwellenrohrversuchs mit dem Brennstoff C_2H_2 [Hom72] (siehe Abbildung 5.9 (links)) nicht mehr durchführen läßt. Unter Beibehaltung dieser Reaktion ergeben sich berechnete Zündverzugszeiten, die deutlich (Faktor Zwei)³² von den experimentellen Werten abweichen.

viii.) Ergänzen der Abbaureaktionen von Molekülen mit mehr als vier Kohlenstoffatomen.

Zum Aufbau von PAK unter brennstoffreichen Bedingungen werden Abbaureaktionen von Molekülen aus dem PAK-Reaktionsmechanismus [Mar96] ergänzt, die Moleküle mit fünf bis 16 (z. B. Pyren) Kohlenstoffatome besitzen. Die Änderungen im PAK-Reaktionsmechanismus [Mar96] beschränken sich auf drei Punkte:

- (a) Ersetzen der Reaktionen, die an Wachstumsreaktionen der PAK durch Wasserstoffabstraktion und Acetylenanlagerung (HACA-Mechanismus) teilnehmen [Wan97]. Als Beispiel sei hier das Wachstum vom Phenylradikal über die Moleküle Ethylbenzen und 2-Vinylphenylradikal zum Naphtylradikal genannt. Analoge Reaktionen sind die Reaktionspfade vom Naphtylradikal zum Phenanthrylradikal und von dort zum Pyren.
- (b) Ergänzung der Spezies 2-Dehydro-Biphenylradikal, die durch Wasserstoffabstraktion des Biphenyl entsteht. Damit existiert mit Hilfe einer Acetylenanlagerung ein direkter Weg zum Phenanthren [Wan97].
- (c) Ergänzung eines Reaktionspfades vom Acenaphten über die Moleküle Acenaphtenylradikal, Ethinylacenaphten, Ethinylacenaphtenylradikal zum Acephenanthren [Fre96a].

Der gesamte Mechanismus besteht aus 164 Spezies, die insgesamt 1413 Reaktionen (Hin- und Rückreaktionen einzeln gezählt) eingehen. 68 Reaktionen sind druckabhängig, wovon zwölf nach dem Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus und 20 nach dem Troe-Mechanismus formuliert sind³³. Es sind vier verschiedene Typen von Stoßpartnern (M1 bis M4) definiert [Neh00]. Sie sind in der Tabelle

Spezies	H ₂	H ₂ O	O ₂	Ar	CO	CO ₂	Brennstoff
η_{M1}	1.0	6.5	0.4	0.35	0.75	1.5	3.0
η_{M2}	1.0	6.5	0.4	0.15	0.75	1.5	3.0
η_{M3}	1.0	6.5	0.4	0.29	0.75	1.5	3.0
η_{M4}	1.0	6.5	0.4	0.35	0.75	1.5	0.66

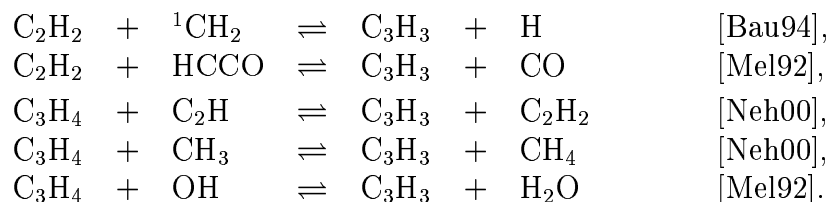
Tabelle 5.1: Die Stoßeffectivitäten der vier Stoßpartner M1 bis M4.

³²in der Abbildung 5.9 (links) als (o) gekennzeichnet

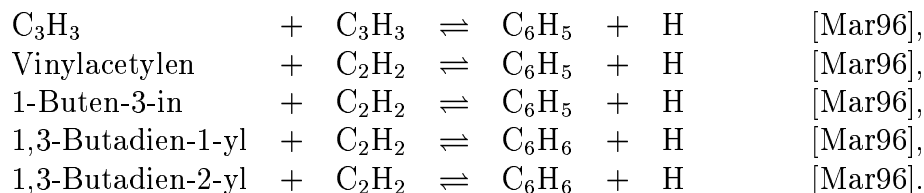
³³vgl. Abschnitt 2.4.4

5.1 dargestellt. Ihre effektiven Konzentrationen berechnen sich nach Gleichung (2.41).

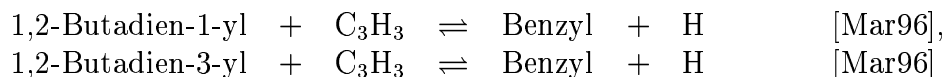
Im folgenden sollen die charakteristischen Schritte des Reaktionsmechanismus der Gasphase kurz beschrieben werden. Das für die Bildung des ersten aromatischen Ringes wichtige resonanzstabilisierte C_3H_3 [Mel92] gebildet durch Reaktionen von C_2H_2 mit 1CH_2 oder mit HCCO und durch sukzessive Wasserstoffabspaltung vom C_3H_6 über C_3H_5 und C_3H_4 :



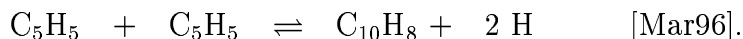
Der erste aromatische Ring (C_6H_6 und C_6H_5) wird entweder durch die Kombinationsreaktion zweier C_3H_3 oder durch Reaktion der C_4H_3 -Isomere (Vinylacetylen und 1-Buten-3-in) und der C_4H_5 -Isomere (1,3-Butadien-1-yl und 1,3-Butadien-2-yl) jeweils mit C_2H_2 gebildet:



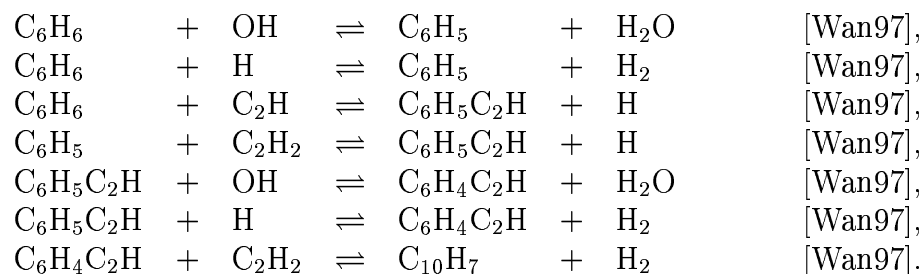
Weitere Reaktionen, die zur Ringbildung führen, sind die Reaktionen der C_4H_5 -Isomere 1,2-Butadien-1-yl und 1,2-Butadien-3-yl mit C_3H_3 unter Bildung von Benzyl:



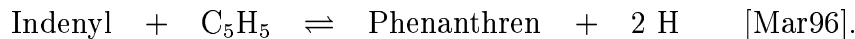
und die Kombinationsreaktion zweier Cyclopentadienylradikal unter Bildung von $C_{10}H_8$:



Das weitere Wachstum der aromatischen Moleküle läuft über zwei verschiedene Wachstumsmechanismen. Der erste ist der HACA-Mechanismus nach FRENKLACH [Wan97]. Er ist hier am Beispiel des Wachstums von Benzol zu $C_{10}H_7$ dargestellt:



Der zweite ist ein Reaktionspfad, der Kombinationsreaktionen mit dem resonanzstabilisierten Cyclopentadienylradikal beinhaltet [Mar96, Cas96]:



Die größten mit diesem Reaktionsmechanismus erfaßten PAK sind die aus vier Ringen bestehenden Moleküle Pyren und Acephenanthren. Durch Wasserstoffabstrahlung reagieren sie im später beschriebenen Rußmodell zu Rußkeimen.

5.2 Validierung des Reaktionsmechanismus der Gasphase

Bei den thermodynamischen Betrachtungen treten für die Größen Wärmekapazität C_p , Entropie S^0 und Bildungsenthalpie $H^0 - H_{298}^0$ für mehrere Moleküle je nach verwendetem thermodynamischen Datensatz nicht zu vernachlässigende Abweichungen auf. Diese haben direkte Auswirkungen auf die Berechnung der Reaktionskoeffizienten der Rückreaktion, so daß sich das Verhalten des Gesamtsystems grundsätzlich unterscheiden wird. Es ist damit notwendig, den neu zusammengesetzten Gesamtmechanismus an bekannten Standardexperimenten [Kar97, Neh00] zu validieren.

Ein weiterer Grund, der für die Durchführung dieser Tests spricht, ist der, daß der dem neuen Gesamtmechanismus zugrundeliegende n-Butan-Mechanismus mit einem Softwarepaket [Neh00] entwickelt wurde, das ein zu MACRON unterschiedliches Verfahren einsetzt, um den Reaktionskoeffizienten der Rückreaktion zu berechnen: In MACRON wird für jede sich neu einstellende Temperatur der Reaktionskoeffizient der Rückreaktion nach Gleichung (2.38) neu berechnet, während das oben erwähnte Softwarepaket die Temperaturabhängigkeit des Reaktionskoeffizienten der Rückreaktion mit Hilfe einer Fitfunktion darstellt. Abweichungen können sich insbesondere am Rand des gefitteten Temperaturbereiches ergeben, so daß sich bei vorhandenen sensitiven Reaktionen mit einer starken Temperaturabhängigkeit das Verhältnis der Endprodukte oder der Betrag der Zündverzugszeit unterscheiden können.

Der Einfluß von unterschiedlichen thermodynamischen Datensätzen auf den Betrag des Reaktionskoeffizienten der Rückreaktion kann zu Abweichungen führen, die mehr als eine Größenordnung betragen können [Kar97].

In den Abbildungen 5.7 bis 5.11 sind Vergleiche von gemessenen und mit dem oben beschriebenen Reaktionsmechanismus simulierten Zündverzugszeiten τ für die verschiedenen Brennstoffe Methan [Coo71], Methanol [Tsu81], Ethan [Coo71], Ethen [Bak72], Ethin [Hom72], Propan [Bur71a], Propen [Hom72], n-Butan [Bur71b] und n-Heptan [Bur81] in Sauerstoff-Argon-Mischungen unterschiedlicher Konzentration in Stoßwellenrohren dargestellt. Druck und Temperatur nach der reflektierten Stoßwelle variieren zwischen den Versuchen ebenfalls deutlich. Im Experiment ist die Zündverzugszeit definiert als der Zeitraum zwischen dem Temperaturanstieg im Stoßwellenrohr aufgrund der reflektierten Stoßwelle [Pra69]

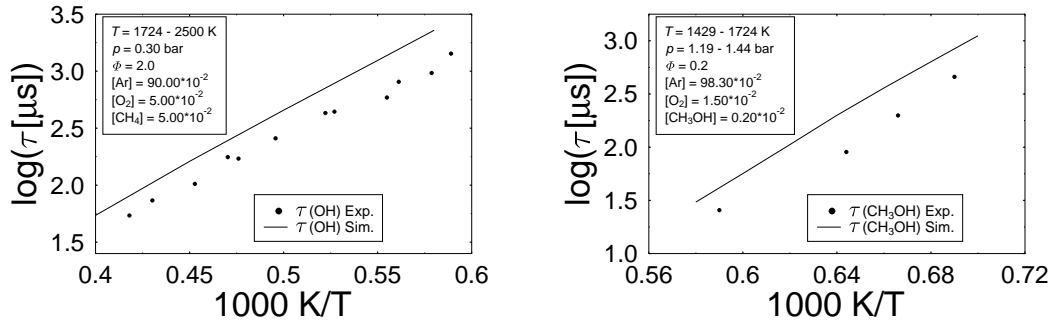


Abbildung 5.7: Vergleich der gemessenen und numerisch bestimmten Zündverzugszeiten einer Methan-Sauerstoff-Argon-Mischung [Coo71] (links) und einer Methanol-Sauerstoff-Argon-Mischung [Tsu81] (rechts) in einem Stoßwellenrohr.

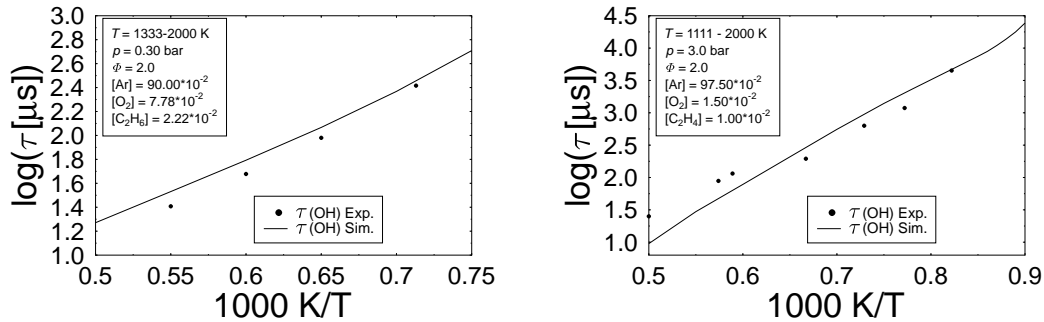


Abbildung 5.8: Vergleich der gemessenen und numerisch bestimmten Zündverzugszeiten einer Ethan-Sauerstoff-Argon-Mischung [Coo71] (links) und einer Ethen-Sauerstoff-Argon-Mischung [Bak72] (rechts) in einem Stoßwellenrohr.

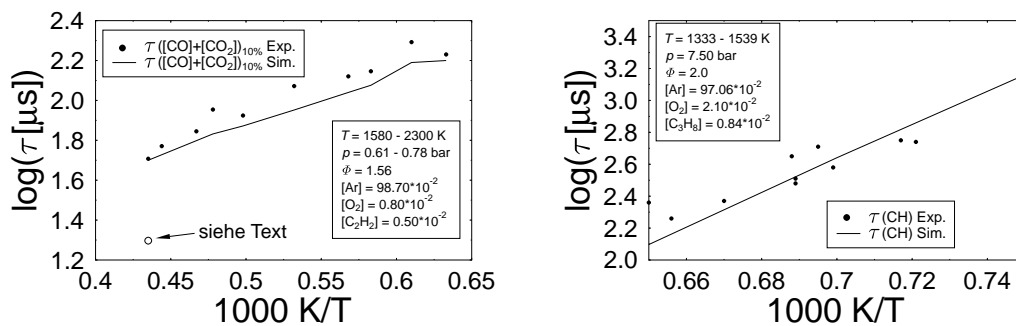


Abbildung 5.9: Vergleich der gemessenen und numerisch bestimmten Zündverzugszeiten einer Ethin-Sauerstoff-Argon-Mischung [Hom72] (links) und einer Propan-Sauerstoff-Argon-Mischung [Bur71a] (rechts) in einem Stoßwellenrohr. In der linken Abbildung ist zusätzlich noch die Auswirkung der Reaktion $\text{CH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{HCCO}$ [Neh00] durch einen Marker (o) dargestellt (vgl. Fußnote 32).

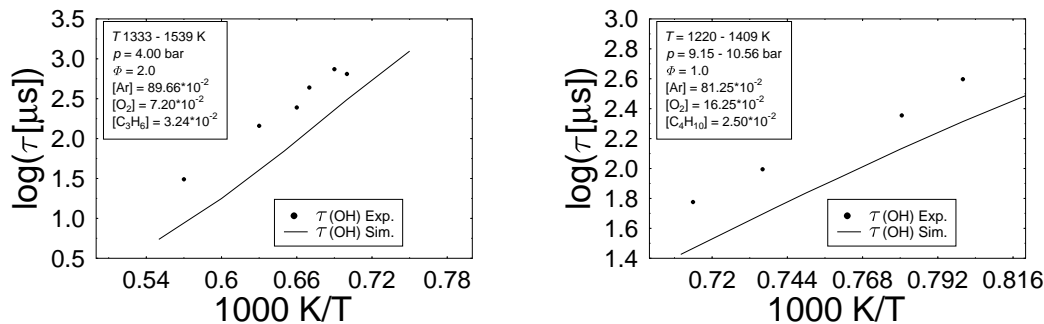


Abbildung 5.10: Vergleich der gemessenen und numerisch bestimmten Zündverzugszeiten einer Propen-Sauerstoff-Argon-Mischung [Hom72] (links) und einer n-Butan-Sauerstoff-Argon-Mischung [Bur71b] (rechts) in einem Stoßwellenrohr.

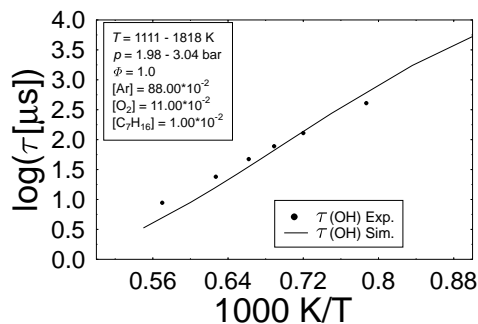


Abbildung 5.11: Vergleich der gemessenen und numerisch bestimmten Zündverzugszeiten einer n-Heptan-Sauerstoff-Argon-Mischung [Bur81] in einem Stoßwellenrohr.

und dem Zünden des Reaktanden. Messungen von Konzentrationsprofilen werden ebenfalls häufig zur Zeitbestimmung herangezogen [Rot84]. Numerisch wird die Zündverzugszeit dagegen definiert durch den Schnittpunkt der Tangente des steilsten An- bzw. Abstiegs an ein Konzentrationsprofil mit der Zeitachse. Im allgemeinen wird dabei das Hydroxylradikal als Schlüsselspezies herangezogen. Eine Ausnahme bildet hier der Versuch mit Methanol als Brennstoff (siehe Abbildung 5.7 rechts), bei dem das Konzentrationsprofil des Brennstoffes selbst zur Bestimmung der Zündverzugszeit herangezogen wird. Im Versuch von HOMER *et al.* (siehe Abbildung 5.9 links) wird die Zündverzugszeit dadurch definiert, daß die Summe der Konzentrationen von CO und CO₂ auf 10 % ihres späteren Endwertes angestiegen ist. In beiden Fällen wird in dieser Arbeit die numerische Bestimmung von τ der experimentellen angepaßt.

Insgesamt kann die Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation in den betrachteten Fällen als gut bezeichnet werden. Es ergibt sich insbesondere keine deutliche Veränderung im Vergleich zu den Ergebnissen älterer Arbeiten, die diesen Satz an Experimenten simuliert haben [Kar97, Neh00], so daß davon ausgegangen werden kann, daß mit dem entwickelten Reaktionsmechanismus auch weiterhin eine erfolgreiche Modellierung von Zündverzugszeiten möglich ist. Auf

die Problematik der Modellierung des Stoßwellenrohr-experiments von HOMER *et al.* [Hom72] wurde bereits hingewiesen (vgl. Fußnote 32). Da sich die vorliegende Arbeit auf homogene Versuchsbedingungen beschränkt, wird auf die Überprüfung von laminaren Flammgeschwindigkeiten nicht eingegangen.

5.3 Reaktionsmechanismus der Rußteilchen

Wie im Abschnitt 3.5 beschrieben, benötigen einige Polymerreaktionen neben den drei kinetischen Reaktionskoeffizienten A , E_a und b noch einen vierten Parameter p , der die Größen³⁴ S_k und S_w der verallgemeinerten Keimbildungs- und Wachstumsreaktionen definiert. Der im folgenden vorgestellte Reaktionsmechanismus der Rußteilchen beruht auf einer kleinsten Polymerisationsgradeinheit mit der Summenformel C_6H_2 ³⁵ d. h. pro Wachstumszyklus wächst das Rußteilchen um sechs Kohlenstoff- und um zwei Wasserstoffatome. Der Parameter p ist dementsprechend gewählt.

5.3.1 Keimbildung

Die ersten Rußkeime bilden sich durch Wasserstoffabstraktion aus Molekülen der Gasphase, die aus vier Ringen bestehen (Pyren, Acephenanthren). Ein weiterer Reaktionspfad ist die ringbildende C_2H_2 -Addition an das Radikal Ethynylacephenaphtenyl. Die Reaktionen der Keimbildung sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Die Keimbildungsreaktionen werden als irreversibel angesehen, weil davon

Reaktion	A [cm ³ ,mol,s]	b [-]	E_a [kJ/mol]	p [-]	
Pyren + H → P[1] + H ₂	2.50·10 ¹⁴	0.00	66.90	2	(a)
Pyren + OH → P[1] + H ₂ O	1.63·10 ⁸	1.42	6.09	2	(b)
Ethynylacephenaphtenyl + C ₂ H ₂ → A[1]	1.10·10 ⁶²	-14.56	33.10	2	(c)
Acephenanthren + H → A[1] + H ₂	2.50·10 ¹⁴	0.00	66.90	2	(a)
Acephenanthren + OH → A[1] + H ₂ O	1.63·10 ⁸	1.42	6.09	2	(b)

Tabelle 5.2: Polymerreaktionen, die zur Keimbildung von Rußteilchen beitragen. (a) [Kie85], (b) [Bau94], (c) [Fre96a].

ausgegangen wird, daß einmal gebildete Rußkeime als solche erhalten bleiben und nur durch Oxidation wieder abgebaut werden können [App99]. Bei der Keimbildung wird unterschieden zwischen Typ P[] und Typ A[], damit sowohl der zum Pyren als auch der zum Acephenanthren führende Reaktionspfad zur Rußbildung beitragen kann. Acephenanthren besitzt einen Fünfring, so daß in Zukunft verfeinerte Mechanismen, die auch eine Modellierung von nichtplanaren fullerenartigen Strukturen ermöglichen, an diesem Punkt ansetzen können.

³⁴vgl. Kapitel 3.2 Reaktionstypen xvi.) - xviii.)

³⁵vgl. Kapitel 5.3.2

5.3.2 Oberflächenwachstum

Als zyklischer Wachstumsmechanismus wird ein modifizierter HACA-Mechanismus verwendet, der am Beispiel der Teilchentyps P[] in der Abbildung 5.12 dargestellt ist. Der Reaktionszyklus startet, indem der Teilchentyp P[] durch Acety-

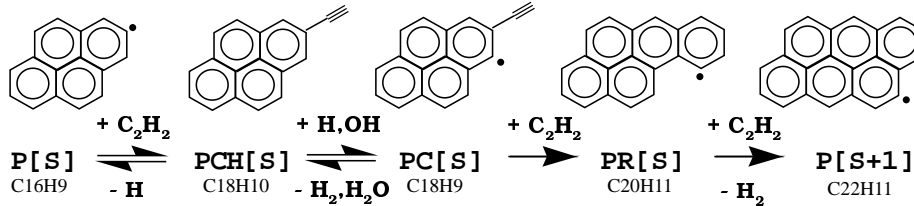


Abbildung 5.12: Zyklischer Wachstumsmechanismus um ein Monomer mit der Summenformel C_6H_2 . Für die einzelnen Teilchentypen sind für das Beispiel $S = 2$ die Summenformeln angegeben.

lenanlagerung zu Typ PCH[] wächst. Dieser kann durch Reaktionen mit H und OH zum Teilchentyp PC[] reagieren. PC[] besitzt eine Radikalstelle, so daß eine

Reaktion		A	b	E_a	p
		[$\text{cm}^3, \text{mol}, \text{s}$]	[-]	[kJ/mol]	[-]
$\text{P}[S] + \text{C}_2\text{H}_2$	$\rightarrow \text{PCH}[S] + \text{H}$	$4.00 \cdot 10^{13}$	0.0	42.30	0 (a)
$\text{PCH}[S] + \text{H}$	$\rightarrow \text{P}[S] + \text{C}_2\text{H}_2$	$2.50 \cdot 10^{15}$	0.0	60.53	0 (b)
$\text{PCH}[S] + \text{H}$	$\rightarrow \text{PC}[S] + \text{H}_2$	$8.00 \cdot 10^{16}$	0.0	30.12	0 (c)
$\text{PC}[S] + \text{H}_2$	$\rightarrow \text{PCH}[S] + \text{H}$	$1.25 \cdot 10^{13}$	0.0	3.01	0 (b)
$\text{PCH}[S] + \text{OH}$	$\rightarrow \text{PC}[S] + \text{H}_2\text{O}$	$2.10 \cdot 10^{13}$	0.0	19.12	0 (d)
$\text{PC}[S] + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{PCH}[S] + \text{OH}$	$2.92 \cdot 10^{12}$	0.0	55.62	0 (b)
$\text{PC}[S] + \text{C}_2\text{H}_2$	$\rightarrow \text{PR}[S]$	$4.00 \cdot 10^{13}$	0.0	42.30	0 (a)
$\text{PR}[S] + \text{C}_2\text{H}_2$	$\rightarrow \text{P}[S+1]$	$4.00 \cdot 10^{13}$	0.0	42.30	1 (a)
$\text{A}[S] + \text{C}_2\text{H}_2$	$\rightarrow \text{ACH}[S] + \text{H}$	$4.00 \cdot 10^{13}$	0.0	42.30	0 (a)
$\text{PCH}[S] + \text{H}$	$\rightarrow \text{A}[S] + \text{C}_2\text{H}_2$	$2.50 \cdot 10^{15}$	0.0	60.53	0 (b)
$\text{ACH}[S] + \text{H}$	$\rightarrow \text{AC}[S] + \text{H}_2$	$8.00 \cdot 10^{16}$	0.0	30.12	0 (c)
$\text{AC}[S] + \text{H}_2$	$\rightarrow \text{ACH}[S] + \text{H}$	$1.25 \cdot 10^{13}$	0.0	3.01	0 (b)
$\text{ACH}[S] + \text{OH}$	$\rightarrow \text{AC}[S] + \text{H}_2\text{O}$	$2.10 \cdot 10^{13}$	0.0	19.12	0 (d)
$\text{AC}[S] + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{ACH}[S] + \text{OH}$	$2.92 \cdot 10^{12}$	0.0	55.62	0 (b)
$\text{AC}[S] + \text{C}_2\text{H}_2$	$\rightarrow \text{AR}[S]$	$4.00 \cdot 10^{13}$	0.0	42.30	0 (a)
$\text{AR}[S] + \text{C}_2\text{H}_2$	$\rightarrow \text{A}[S+1]$	$4.00 \cdot 10^{13}$	0.0	42.30	1 (a)

Tabelle 5.3: Polymerreaktionen, die zum Oberflächenwachstum von Rußteilchen beitragen. (a) [Fah88], (b) Rückreaktion aus Gleichgewichtsreaktionskoeffizientem berechnet, (c) [Asa71] $\times 200$, (d) [Fel85].

erneute Acetylenanlagerung den ersten Ringschluß innerhalb des Zyklus bewirkt. Der entstandene Teilchentyp PR[] besitzt erneut eine Radikalposition und kann durch Reaktion mit Acetylen einen zweiten aromatischen Ring aufbauen. Beim letzten Reaktionsschritt wird angenommen, daß das durch die Acetylenanlagerung freigesetzte Wasserstoffatom in unmittelbarer Nachbarschaft sofort wieder

eine Wasserstoffabstraktion durchführt. Reaktionsprodukt ist der Teilchentyp P[], so daß der Zyklus geschlossen ist. Die beiden verwendeten Ringschlußreaktionen werden, wie in der Literatur üblich [Kaz95, App99], für Rußteilchen als irreversibel angenommen. Man erkennt, daß die Rußoberfläche während eines Zyklus um zwei aromatische Ringe wächst. Teilchen der Typen A[], ACH[], AC[] und AR[] nehmen an analogen Reaktionen teil. Die durch den geschilderten Wachstumsmechanismus definierte kleinste Polymerisationsgradeinheit besitzt die Summenformel C₆H₂. Er ist in der Tabelle 5.3 detailliert beschrieben.

5.3.3 Oberflächenoxidation

Für die Oxidation der Rußteilchen werden Reaktionen mit den Spezies OH, O und O₂ berücksichtigt. Sie führen auf der Oberfläche der Rußteilchen unter Freisetzung von verschiedenen sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen zum Aufbruch von aromatischen Ringen. Tabelle 5.4 beinhaltet die Polymerreaktionen, die zur Oberflächenoxidation von Rußteilchen beitragen.

Reaktion		<i>A</i>	<i>b</i>	<i>E_a</i>	<i>p</i>	
		[cm ³ ,mol,s]	[-]	[kJ/mol]	[-]	
P[S+1] + O ₂	→ PR[S] + CO + CO	2.10·10 ¹²	0.0	31.22	0	(a)
PCH[S] + OH	→ P[S] + CH ₂ CO	2.18·10 ⁻⁴	4.5	-4.18	0	(b)
PCH[S] + O	→ P[S] + HCCO	2.04·10 ⁷	2.0	7.94	0	(c)
PC[S] + O ₂	→ P[S] + CO + CO	2.18·10 ⁻⁴	4.5	-4.18	0	(d)
PR[S] + O ₂	→ P[S] + CHO + CO	2.10·10 ¹²	0.0	31.22	0	(e)
A[S+1] + O ₂	→ AR[S] + CO + CO	2.10·10 ¹²	0.0	31.22	0	(a)
ACH[S] + OH	→ A[S] + CH ₂ CO	2.18·10 ⁻⁴	4.5	-4.18	0	(b)
ACH[S] + O	→ A[S] + HCCO	2.04·10 ⁷	2.0	7.94	0	(c)
AC[S] + O ₂	→ A[S] + CO + CO	2.18·10 ⁻⁴	4.5	-4.18	0	(d)
AR[S] + O ₂	→ A[S] + CHO + CO	2.10·10 ¹²	0.0	31.22	0	(e)

Tabelle 5.4: Polymerreaktionen, die zur Oberflächenoxidation von Rußteilchen beitragen. (a) [Wan97] Reaktion (527), (b) [Wan97] Reaktion (485), (c) [Wan97] Reaktion (501), (d) [Wan97] ähnlich Reaktion (518), (e) [Wan97] Reaktion (521).

5.3.4 Koagulation

Als letzten Teilmechanismus enthält der Rußmechanismus Koagulationsreaktionen. Sie sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Bei acht verschiedenen Polymertypen sind allein 64 Koagulationsreaktionen möglich, wenn man sich auf die Reaktionstypen³⁶ ix.) und xv.) beschränkt. Da Koagulationsreaktionen dicht besetzte Jacobi-Matrizen bewirken, was eine Erhöhung der Rechenzeit zur Folge hat, muß

³⁶vgl. Abschnitt 3.2

Reaktion		A	b	E_a	p
		[cm ³ ,mol,s]	[-]	[kJ/mol]	[-]
P[S] + P[R]	→ P[S+R] + C ₂ H ₂ + C ₂ H ₃	1.0·10 ¹⁴	0.5	0.0	0 (a)
PCH[S] + PCH[R]	→ PCH[S+R] + C ₆ H ₅ + H	1.0·10 ¹⁴	0.5	0.0	0 (a)
PC[S] + PC[R]	→ PC[S+R] + C ₆ H ₅	1.0·10 ¹⁴	0.5	0.0	0 (a)
PR[S] + PR[R]	→ PR[S+R] + C ₆ H ₅ + C ₂ H ₃	1.0·10 ¹⁴	0.5	0.0	0 (a)
P[S] + A[R]	→ P[S+R] + C ₂ H ₂ + C ₂ H ₃	1.0·10 ¹⁴	0.5	0.0	0 (a)
A[S] + A[R]	→ A[S+R] + C ₂ H ₂ + C ₂ H ₃	1.0·10 ¹⁴	0.5	0.0	0 (a)
ACH[S] + ACH[R]	→ ACH[S+R] + C ₆ H ₅ + H	1.0·10 ¹⁴	0.5	0.0	0 (a)
AC[S] + AC[R]	→ AC[S+R] + C ₆ H ₅	1.0·10 ¹⁴	0.5	0.0	0 (a)
AR[S] + AR[R]	→ AR[S+R] + C ₆ H ₅ + C ₂ H ₃	1.0·10 ¹⁴	0.5	0.0	0 (a)
A[S] + P[R]	→ A[S+R] + C ₂ H ₂ + C ₂ H ₃	1.0·10 ¹⁴	0.0	0.5	0 (a)

Tabelle 5.5: Polymerreaktionen, die zur Koagulation von Rußteilchen beitragen. (a) [EG95].

die Zahl der Koagulationsreaktionen auf einen moderateren Wert reduziert werden. Durch die Auswahl von Koagulationsreaktionen zwischen identischen Polymeren (Typ ix.) ergeben sich acht Reaktionen. Zusätzlich werden noch zwei Reaktionen aufgenommen (Typ xv.), die eine Wechselwirkung zwischen den Polymeren der Typengruppe P[], PCH[], PC[] und PR[] und denen der Typengruppe A[], ACH[], AC[] und AR[] gewährleisten, so daß der Rußmechanismus aus insgesamt zehn Koagulationsreaktionen besteht. Wechselwirkungen innerhalb einer Typengruppe sind durch die Oberflächenreaktionen gewährleistet.

Die in der Tabelle 5.5 neben dem koagulierten Polymer als Reaktionsprodukt auftretenden Spezies der Gasphase werden in den Reaktionsmechanismus der Koagulation mit aufgenommen, um eine korrekte Atombilanzierung zu garantieren.

5.4 Ergebnisse und Diskussion

Der Reaktionsmechanismus der Gasphase kombiniert mit dem der Rußteilchen wird an einem Stoßwellenrohrversuch nach KELLERER *et al.* [Kel96] angewandt, das sich durch ein hohes Äquivalenzverhältnis ($\Phi = 5$) auszeichnet. Temperatur bzw. Druck betragen nach Durchlauf der reflektierten Stoßwelle $T = 1750$ K bzw. $p = 25.0$ bar. Die Anfangskonzentrationen betragen $[\text{Ar}]_{t_0} = 97.90\%$, $[\text{O}_2]_{t_0} = 1.44\%$ und $[\text{C}_7\text{H}_{16}]_{t_0} = 0.66\%$.

Zunächst soll das Ergebnis der integralen Reaktionsflußanalyse am Ende des simulierten Meßzeitraumes (3 ms) vorgestellt werden (Abbildung 5.13). Dargestellt sind die Reaktionspfade der einzelnen PAK von der Bildung des ersten aromatischen Ringes bis zu den großen Molekülen der Gasphase (Pyren und Acephenanthren). Die Analyse zeigt die unterschiedliche Bedeutung der einzelnen Reaktionskanäle, die zum Aufbau des ersten aromatischen Ringes beitragen.

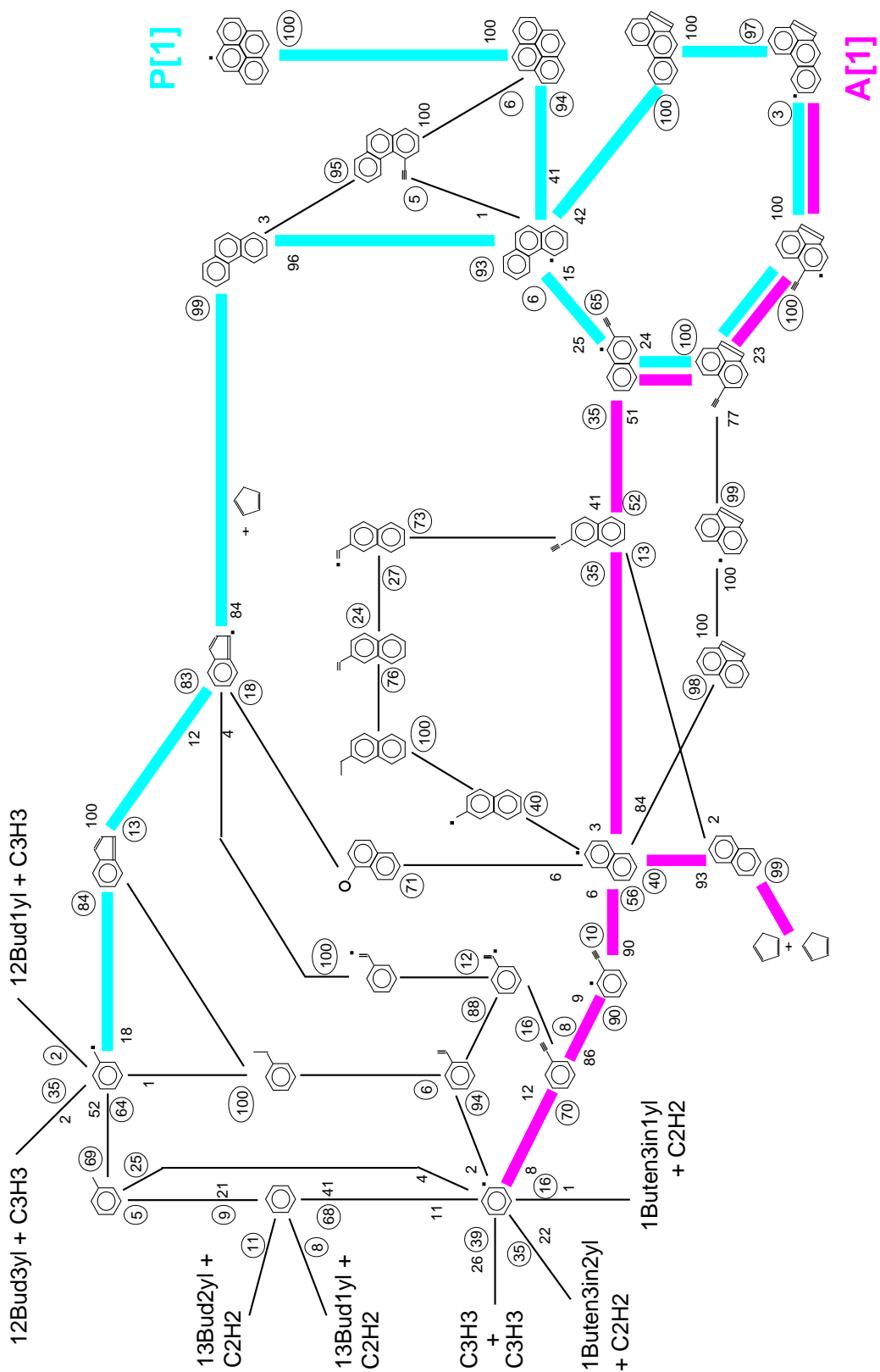


Abbildung 5.13: Integrale Reaktionsflußanalyse des an einem Stoßwellenrohrversuch [Kel96] getesteten Mechanismus für $t = 3$ ms. Die Zahlen zu Beginn und am Ende eines gezeichneten Reaktionspfades kennzeichnen den prozentualen Verbrauch einer Spezies durch diesen Pfad bzw. ihre Bildung (eingekreiste Zahl).

Phenyl wird größtenteils durch Kombinationsreaktion des C_3H_3 gebildet (39 %) und durch die Reaktion der beiden C_4H_3 -Isomere mit Acetylen (35 % und 16 %). Benzen bildet sich zu 68 % durch Wasserstoffanlagerung aus dem Phenylradikal und nur zu knapp 19 % aus Reaktionen von Acetylen mit den beiden C_4H_5 -Isomeren 1,3-Butadien-1-yl und 1,3-Butadien-2-yl. Die Produktion des Benzylradikals aus aliphatischen Molekülen läuft über die Reaktion des resonanzstabilisierten C_3H_3 mit den beiden C_4H_5 -Isomeren 1,2-Butadien-3-yl (35 %) und 1,2-Butadien-1-yl (2 %) ab.

Vor der Analyse des weiteren Wachstums soll die in der Abbildung 5.13 nicht dargestellte Produktion des C_3H_3 -Moleküls beschrieben werden. Es bildet sich aus Reaktionen von Acetylen mit HCCO (10 %) und 1CH_2 (9 %), zu 9 % aus 1,3-Butadien-2-yl und zu 64 % aus der Wasserstoffabstraktion von C_3H_4 . Letzteres wird selbst wiederum durch Wasserstoffabstraktion aus C_3H_5 erzeugt und aus Reaktionen von Acetylen mit 1CH_2 (36 %), 3CH_2 (18 %) und CH_3 (10 %). Die Relevanz der dem n-Butan-Mechanismus ergänzten Reaktionen³⁷ hat sich damit bestätigt.

Die Analyse zeigt weiterhin, daß sich zwei Hauptpfade herauskristallisieren, die das Wachstum der PAK bestimmen. Ein Pfad verläuft über Inden bzw. über das Indenylradikal, das mit dem Cyclopentadienylradikal C_5H_5 unter Bildung von Phenanthren reagiert. Das Inden selbst wird fast ausschließlich aufgebaut aus der Reaktion von Benzyl mit Acetylen. Aus Phenanthren entsteht durch Wasserstoffabstraktion 93 % des Phenanthrylradikals, das entweder zum Pyren oder zum Acephenanthren weiterreagiert.

Der zweite Reaktionspfad (HACA) läßt die PAK ausgehend vom Phenylradikal durch wiederholte Wasserstoffabstraktion mit anschließender Acetylenanlagerung wachsen zum Naphtylradikal (56 %). Weitere 40 % der Produktion von Naphtyl stammen aus der Wasserstoffabstraktion des Naphtalen, das zu fast 100 % aus der Kombinationsreaktion zweier Cyclopentadienylradikale gebildet wird. Der Reaktionspfad verläuft weiter über Ethinylnaphtalen zum Phenanthrylradikal, wo er auf den ersten Pfad stößt, und zum Acephenanthrylradikal.

Die Reaktionsflußanalyse deckt eine Sonderstellung des Acenaphten und des Acenaphtenylradikals auf. Man erkennt, daß Acenaphten zu fast 100 % durch Acetylenanlagerung an Naphtyl gebildet wird. Das Acenaphtenylradikal dagegen wird nicht wie erwartet durch Wasserstoffabstraktion aus Acenaphten, sondern zu fast 100 % aus Acetylenabspaltung von Ethinylacenaphten aufgebaut. Da keine weiteren Reaktionskanäle dieser beiden Spezies existieren, folgt daraus, daß die Gruppe dieser beiden Spezies innerhalb der betrachteten Zeit von 3 ms praktisch nicht abgebaut wird.

Weiterhin sei betont, daß die Reaktionsflußanalyse keinen relevanten Beitrag des Biphenyl zur Produktion von Phenanthren liefert. WANG und FRANKLACH stellen fest [Wan97], daß dieser Reaktionspfad in laminaren vorgemischten Acetylen-

³⁷ vgl. Abschnitt 5.1.2.vi.)

und Ethylenflammen den Hauptkanal der Phenanthrenproduktion darstellt. In den Abbildungen 5.14 und 5.15 sind für ausgewählte Spezies die Konzentrationsprofile als Molenbruch dargestellt. Die doppellogarithmische Skala wird gewählt, um einen groben Überblick von Konzentrationskurven mit stark unterschiedlichen Niveaus zu erhalten und um unterschiedliche Zeitskalen aufzulösen. Aus Abbildung 5.14 erkennt man, daß der Brennstoff n-Heptan sich nach etwa

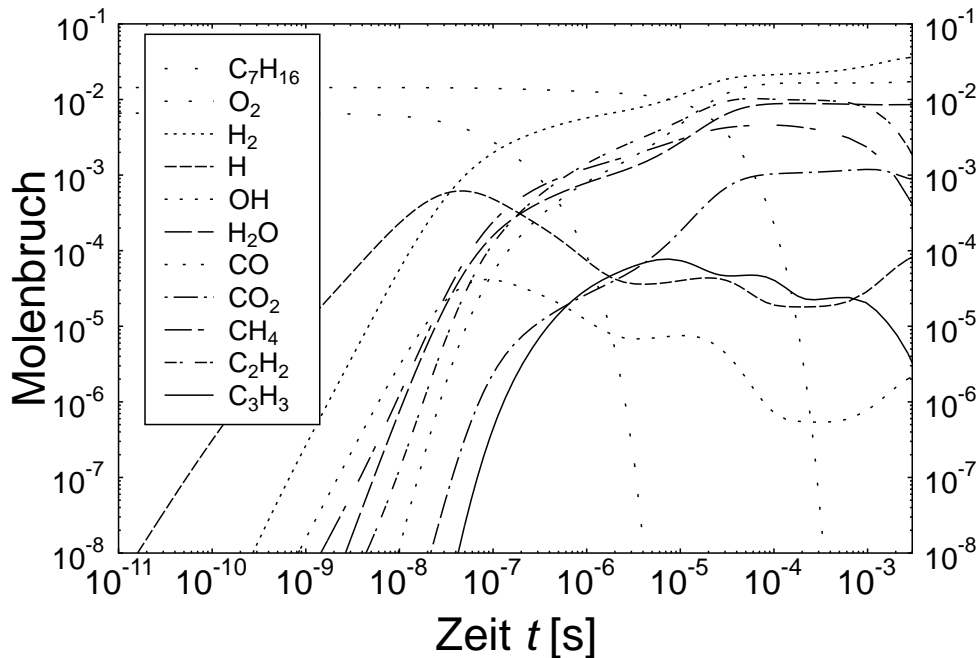


Abbildung 5.14: Numerisch bestimmter Molenbruch verschiedener Gasphasenspezies in einem Stoßwellenrohrversuch unter brennstoffreichen Bedingungen ($[Ar]_{t_0} = 97.90\%$, $[O_2]_{t_0} = 1.44\%$, $[C_7H_{16}]_{t_0} = 0.66\%$, $\Phi = 5.0$), einer Anfangstemperatur $T = 1750$ K und einem Anfangsdruck $p = 25$ bar [Kel96] (siehe auch Abbildung 5.15).

10^{-7} s beginnt abzubauen³⁸. Der Abbau des O_2 startet unter diesen brennstoffreichen Bedingungen erst nach $2 \cdot 10^{-5}$ s. Die am OH festgemachte Zündverzugszeit berechnet sich zu $8 \cdot 10^{-8}$ s. Als hauptsächliche Verbrennungsprodukte ergeben sich nach $t = 3$ ms H_2 , CO , H_2O und CO_2 mit relativ konstanten Molenbrüchen zwischen $0.9 \cdot 10^{-3}$ und $3.6 \cdot 10^{-2}$. Im Gegensatz dazu sinken die Molenbrüche von C_2H_2 , CH_4 und C_3H_3 ab einer Reaktionszeit von 0.5 ms um fast eine Größenordnung ab. Auf die Gründe dafür wird weiter hinten eingegangen.

In der Abbildung 5.15 sind die Konzentrationsprofile von einigen PAK dargestellt. Benzen erreicht von den PAK mit 10^{-5} den größten maximalen Molenbruch. Die Konzentrationsprofile von $C_{10}H_7$, Phenanthren und Pyren durchlaufen ihren Maximalwert bei $t = 0.4$ ms und nehmen analog zum C_2H_2 danach deutlich ab.

³⁸definiert als Zeitpunkt des Absinkens der Konzentration auf den e -ten Teils des Anfangsmolenbruchs

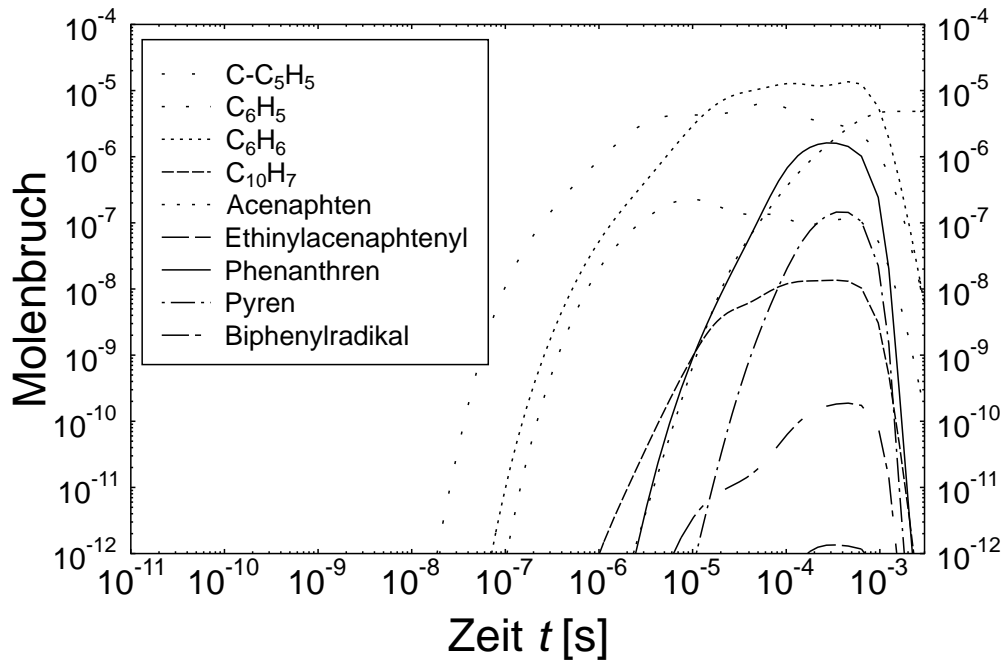


Abbildung 5.15: Numerisch bestimmter Molenbruch verschiedener Gasphasenspezies in einem Stoßwellenrohrversuch unter brennstoffreichen Bedingungen ($[\text{Ar}]_{t_0} = 97.90\%$, $[\text{O}_2]_{t_0} = 1.44\%$, $[\text{C}_7\text{H}_{16}]_{t_0} = 0.66\%$, $\Phi = 5.0$), einer Anfangstemperatur $T = 1750$ K und einem Anfangsdruck $p = 25$ bar [Kel96] (siehe auch Abbildung 5.14).

Acenaphten zeigt ein davon abweichendes Verhalten, indem es einen zum Ende der Simulationszeit konstanten Wert annimmt und folglich nicht abgebaut wird. Die Schlußfolgerungen bei der Reaktionsflußanalyse bezüglich des Acenaphtens wird durch das Auftragen des Molenbruchs bestätigt, so daß sich Acenaphten und das Acenaphtenylradikal unter den gewählten Verbrennungsbedingungen als stabile Spezies darstellen. Temperatur bzw. Druck nehmen bis kurz nach der berechneten Zündverzugszeit ($t = 5.0 \cdot 10^{-7}$ s) zunächst ab auf $T = 1650$ K bzw. $p = 24.0$ bar und erreichen bei $t = 1.0$ ms nahezu konstante Werte von $T = 1900$ K bzw. $p = 28.5$ bar.

Nach der Analyse der Reaktionsflüsse und der Molenbrüche einzelner Spezies werden im folgenden die für Rußbildung typischen Größen modelliert. Grundlage ist wieder das Stoßwellenrohrexperiment nach KELLERER *et al.* [Kel96] unter brennstoffreichen Verbrennungsbedingungen mit $\Phi = 5.0$. Es werden die zeitaufgelösten Größen Teilchenzahldichte N_S , Rußausbeute Y_S , Rußvolumenanteil F_V und Teilchendurchmesser D_S berechnet³⁹ und mit den experimentellen Werten verglichen. Der experimentelle Rußvolumenanteil wird mit Hilfe von N_S und D_S aus Gleichung (6.23) berechnet.

Die Berechnung erfolgt auf einer Workstation (SGI O₂, R5000, 180 MHz und 224

³⁹vgl. Abschnitt 3.5 Gleichungen (3.118) - (3.121)

MB). Mit einem Abbruchindex von $n = 10$ für alle sechs Teilchentypen und einer Toleranz von 10^{-9} ergibt sich dabei ohne Ausgabe einer Reaktionsflußanalyse eine cpu-Rechenzeit von knapp einem Tag (ca. 1350 Min.).

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.16 und 5.17 aufgetragen. Der Vergleich

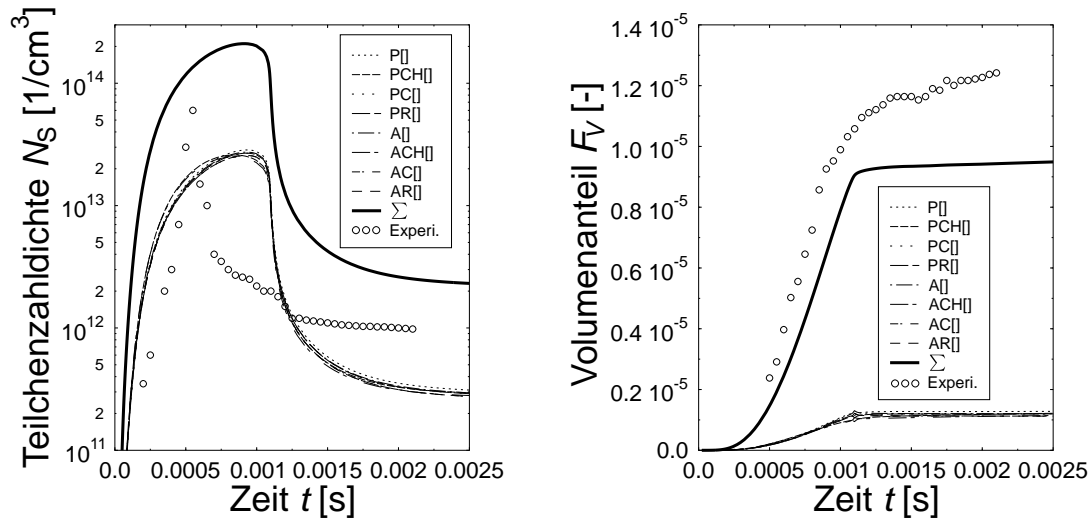


Abbildung 5.16: Vergleich der experimentell bestimmten Rußteilchenzahldichte N_S (links) und Rußvolumenanteil F_V (rechts) eines Stoßwellenrohrversuchs unter brennstoffreichen Bedingungen ($[Ar]_{t_0} = 97.90\%$, $[O_2]_{t_0} = 1.44\%$, $[C_7H_{16}]_{t_0} = 0.66\%$, $\Phi = 5.0$), einer Anfangstemperatur $T = 1750$ K und einem Anfangsdruck $p = 25$ bar [Kel96] mit der Simulation.

der experimentellen mit den numerisch bestimmten Ergebnissen zeigt nur bei den Größen Rußausbeute Y_S (Abbildung 5.16 rechts) und Rußvolumenanteil F_V (Abbildung 5.17 rechts) eine befriedigende Übereinstimmung.

Beide Kurven zeigen von der Form Ähnlichkeiten zum Verlauf der experimentellen Meßpunkte. Die Rußinduktionszeit, definiert als Schnittpunkt der Tangente des steilsten Anstiegs des Rußvolumenanteils mit der Zeitachse, zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Beide liegen bei $t \approx 0.4$ ms. Auch der Zeitpunkt, zu dem sich das Wachstum von F_V und von Y_S zu verlangsamen beginnt, wird in beiden Fällen mit $t \approx 1.0$ ms gut durch das verwendete Modell reproduziert. Der Übergang zu geringeren Wachstumsgeschwindigkeiten ergibt sich im Fall der Simulation allerdings als zu stark, so daß sich bei den berechneten Werten am Ende des Rußbildungsprozesses sowohl für F_V als auch für Y_S Abweichungen von 20 % ergeben. Die aus dem Experiment abgelesene Wachstumsgeschwindigkeit dF_V/dt der Rußbildung weicht mit einem Wert von etwa $1.8 \cdot 10^{-2}$ 1/s ebenfalls um ca. 20 % zum numerisch bestimmten Wert von $1.5 \cdot 10^{-2}$ 1/s ab. In beiden Fällen wird zur Berechnung von dF_V/dt die Steigung der Tangente des steilsten Anstiegs des Rußvolumenanteils mit der Zeit herangezogen. Aus der Darstellung von F_V erkennt man zusätzlich eine gleichmäßige Verteilung des Gesamtrußvolumenbruchs auf die sechs verschiedenen Polymere.

Bei der Auswertung von Y_S wird dieses Ergebnis ebenfalls beobachtet. Auf eine Darstellung wird aus Gründen der Übersichtlichkeit aber verzichtet.

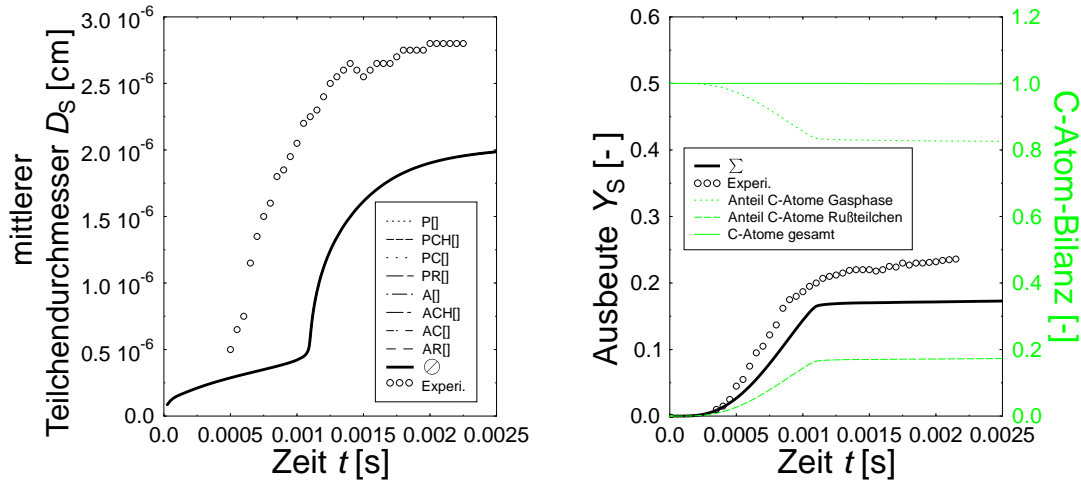


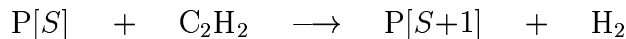
Abbildung 5.17: Vergleich der experimentell bestimmten Rußteilchendurchmesser D_S (links) und Rußausbeute Y_S (rechts) eines Stoßwellenrohrversuchs unter brennstoffreichen Bedingungen ($[\text{Ar}]_{t_0} = 97.90\%$, $[\text{O}_2]_{t_0} = 1.44\%$, $[\text{C}_7\text{H}_{16}]_{t_0} = 0.66\%$, $\Phi = 5.0$), einer Anfangstemperatur $T = 1750$ K und einem Anfangsdruck $p = 25$ bar [Kel96] mit der Simulation. Zusätzlich ist die Bilanz der C-Atome (rechts) aufgetragen.

Die Kurven der Teilchenzahldichte N_S (Abbildung 5.16 links) und des Teilchendurchmesser D_S (Abbildung 5.17 links) zeigen starke Abweichungen gegenüber den experimentellen Messungen. Deutlich zu sehen ist der zu größeren Zeiten hin verschobene ($\Delta t = 0.5$ ms) Beginn der Abnahme von N_S und des Wachstums von D_S . Auch für Teilchenzahldichte und -durchmesser gilt, daß sich die Einzelergebnisse der sechs verschiedenen Polymere nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Die mittleren Teilchendurchmesser der einzelnen Polymere liegen direkt auf der Durchschnittsline aller Polymere. Zusammen mit den entsprechenden Ergebnissen für F_V und Y_S kann man daraus ablesen, daß alle sechs Polymere in Zahl und Ausbeute gleichermaßen zur Rußbildung beitragen.

Ebenfalls in der Abbildung 5.17 (rechts) aufgetragen ist die Atombilanz am Beispiel der Kohlenstoffatome. Deutlich ist die Einhaltung der Massenbilanz zu erkennen. Die nicht dargestellte Massenbilanz der Wasserstoff- und der Sauerstoffatome ist ebenfalls korrekt.

Die Hauptursache für die Abweichungen der numerischen von den experimentellen Ergebnissen vor allen bei Teilchenzahl und Teilchendurchmesser liegt in erster Linie darin, daß der verwendete Wachstumsmechanismus unter den vorliegenden Bedingungen nicht effektiv genug ist, das experimentell gemessene zeitliche Ansteigen des Rußvolumenbruchs in Kombination mit den anderen Meßgrößen zu modellieren. Die in der Abbildung 5.16 (rechts) modellierten Größen Induktionszeit und Wachstumsgeschwindigkeit der Rußbildung konnten nur durch eine

Erhöhung des Reaktionskoeffizienten für die Wasserstoffabstraktion um mehr als zwei Größenordnungen erreicht werden. Aufgrund dieser an sich unbefriedigenden Tatsache werden im folgenden alternative Wachstumsmechanismen diskutiert. Ersetzt man den HACA-Wachstumsmechanismus nach Tabelle 5.3 durch einen irreversiblen nur aus Acetylenanlagerung bestehenden Mechanismus:



mit gleichem Reaktionskoeffizient der Acetylenanlagerung aus Tabelle 5.3, ergibt sich ein dem experimentellen Verlauf entsprechender Anstieg des Rußvolumenbruchs. Betrachtet man nochmals die Abbildung 5.12, entspricht dieser einfache Mechanismus des Oberflächenwachstums aber einer ständigen Wiederholung des letzten Reaktionsschrittes von PR[] zu P[], bei dem sich das Acetylenmolekül an einen sog. Sesselplatz anlagert. Dabei ist zu beachten, daß für den Start dieses Reaktionszyklus eine Oberflächentopographie in Form eines Sesselplatzes existieren muß und nach der Acetylenanlagerung neu entstehen muß, um die Selbsterhaltung dieser Art der Reaktion zu ermöglichen. Dies ist insbesondere für kleine Rußmoleküle nicht der Fall, da für die Aufrechterhaltung des Reaktionszyklus eine Kette von aufeinanderfolgenden Sesselplätzen existieren muß. Wird diese Kette unterbrochen, ist mindestens ein Wachstumsschritt nach Abbildung 5.12 mit Wasserstoffabstraktion notwendig, so daß die Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus der Rußoberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Faktor bleibt. Aufgrund dieser Punkte wird diese Idee nicht weiterverfolgt.

Als Ausgangspunkt einer weiteren Alternative wird zunächst nochmals der Oberflächenwachstumsmechanismus nach Abbildung 5.12 betrachtet. Er erzeugt innerhalb eines zyklischen Wachstumsmechanismus zwei zusätzliche aromatische Ringe auf der Rußoberfläche. Mit einer Wasserstoffabstraktion vergrößert sich damit das Rußteilchen um die Summenformel C_6H_2 . Im Gegensatz dazu ist ein Oberflächenwachstumsmechanismus nach Abbildung 5.18 denkbar, bei dem das Rußteilchen mit einer Wasserstoffabstraktion um die Summenformel C_8H_2 wächst, so daß eine vergrößerte Oberflächenwachstumsgeschwindigkeit vorstellbar ist. Auch von

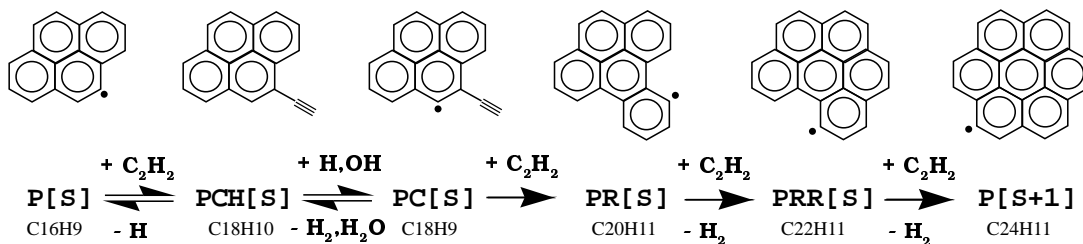


Abbildung 5.18: Zyklischer Wachstumsmechanismus um ein Monomer mit der Summenformel C_8H_2 . Für die einzelnen Teilchentypen sind für das Beispiel $S = 2$ die Summenformeln angegeben.

diesem Mechanismus des Oberflächenwachstums wird abgesehen, da er bei der

vorletzten Acetylenanlagerung von PR[] zu PRR[] eine nicht zu begründende Migration der Radikalstelle um mindestens vier Molekülecken beinhaltet.

Da beide alternativen Mechanismen des Oberflächenwachstums von Rußteilchen als nicht begründbar angesehen werden, wird der oben beschriebene Rußmechanismus verwendet.

Eine weitere mögliche Ursache der zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffabstraktion kann ein zu geringes H/H₂-Verhältnis darstellen, was eine zu geringe Konzentration an Wasserstoffatomen nahelegen würde. Aus den numerisch bestimmten Konzentrationsprofilen (Abb. 5.14) ist ein H/H₂-Verhältnis von minimal $2.0 \cdot 10^{-3}$ abzulesen. MACADAM *et al.* berechnen in einem Rohrreaktor, dem ein mit einem Ethylen-Luft-Stickstoffgemisch ($\Phi = 1.3$) gefüllter idealer Rührreaktor vorgeschaltet ist, nach Benzeneinspritzung ein geringeres H/H₂-Verhältnis von ca. $6 \cdot 10^{-4}$ [Mac96]. Da die Autoren unter diesen Bedingungen im Rohrreaktor neben den PAK eindeutig Ruß nachweisen, kann das unter den hier gewählten Stoßwellenrohrbedingungen existierende H/H₂-Verhältnis nicht zu niedrig sein.

Insbesondere die Rolle des Wasserstoffs für den Wachstumsprozeß von Rußteilchen bleibt auch nach dem Abschluß dieser Arbeit ungeklärt. Untersuchungen von DÖRGE *et al.* zum thermischen Zerfall von Kohlenstoffsuboxid [Dö99] zeigen⁴⁰, daß rußähnliche Komplexe auch unter wasserstofffreien Bedingungen entstehen können. Die Autoren zeigen weiter, daß die Zugabe von Wasserstoff die Bildungsgeschwindigkeiten dieser rußähnlichen Komplexe sinken läßt [Dö99].

Analog zum PAK-Wachstum in der Gasphase ist neben dem Acetylen als Wachstumsmolekül ein Wachstumsmechanismus über das resonanzstabilisierte Cyclopentadienylradikal möglich. Dieser Pfad stellt sich für das Wachstum von Rußteilchen aber als nicht effektiv genug dar, da die Konzentration des Cyclopentadienylradikals deutlich geringer ist, als die von Acetylen (Abb. 5.14 und 5.15). Wenn man die Darstellung der Reaktionsflußanalyse⁴¹ betrachtet, stellt man außerdem fest, daß auch dieser Wachstumspfad eine Wasserstoffabstraktion beinhaltet.

Aus den Abbildungen 5.16 und 5.17 ist zu erkennen, daß das Abflachen des Anstiegs der experimentellen Kurven von F_V und Y_S ab $t = 0.75$ ms bis auf ein nahezu konstantes Niveau im selben Zeitraum abläuft wie die Teilchenzahldichte N_S durch Koagulationseffekte um zwei Größenordnungen abnimmt. Die Begründung liegt in der Abnahme der Oberfläche der Rußteilchen aufgrund von Koagulation, da F_V und Y_S neben der Keimbildung überwiegend durch oberflächensensitive Prozesse beeinflusst wird. In der Simulation verläuft dieser Übergang in einem kürzerem Zeitintervall als im Experiment zu beobachten. Die Ursache dafür liegt in einer in der Literatur bekannten [Mil91] Größenabhängigkeit des Reaktionskoeffizienten der Koagulation von kleinen Rußteilchen.

Im aktuellen Modell setzt die Koagulation von Teilchen ab einer mittleren Größe

⁴⁰vgl. Kapitel 4.3

⁴¹Abbildung 5.13, oberer Wachstumspfad von Inden zum Phenanthren

von fünf nm ein, einem um den Faktor Drei höheren Wert als in der Literatur diskutiert [Mil91, EG95]. Ein geringerer Wert hat zur Folge, daß die Konzentration von kleinen Teilchen zu einer früheren Zeit abnimmt, was eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Wachstumsreaktionen und damit einen geringen Anstieg von Y_S und von F_V direkt zur Folge hat. Der Reaktionskoeffizient der Koagulation ist der Tabelle 5.5 zu entnehmen. In der Literatur sind auch um eine Größenordnung geringere Werte der Reaktionskoeffizienten der Koagulation zu finden [Boc00]. Wird dieser Wert im aktuellen Rußmechanismus verwendet, kann die deutliche Abnahme der gemessenen N_S um fast zwei Größenordnungen innerhalb einer halben ms nicht erfolgreich modelliert werden, da das berechnete Konzentrationsprofil N_S nach Erreichen des Maximalwertes deutlich flacher abfällt.

Neben der geringeren Rußteilchenzahldichte bewirkt auch der durch den Wachstumsmechanismus in Tabelle 5.3 zunehmend kleiner werdende C_2H_2 -Molenbruch⁴² die Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit der Rußteilchen. Die Abnahme der Acetylenkonzentration ist auch für die Abnahme der in den Abbildungen 5.14 und 5.15 dargestellten Kohlenwasserstoffkonzentrationen verantwortlich.

Es ist in diesem Zusammenhang nochmals darauf hinzuweisen, daß die im Programmpaket MACRON verwendete diskrete Galerkin-Methode nicht in der Lage ist, eine evtl. vorhandene Größenabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten zu berücksichtigen. So kann in dieser Arbeit die sog. Smoluchowski-Gleichung [vS17] als Lösung von Koagulationsreaktionen nur mit der Näherung eines konstanten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten gelöst werden. Eine Verbesserung des numerischen Ergebnisses der Teilchenzahldichte N_S ist mit der Berücksichtigung von größenabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten vorstellbar.

Die Oxidation von Rußteilchen nach Tabelle 5.4 hat eine zu vernachlässigende Auswirkung auf den Prozeß der Rußbildung: Setzt man die Reaktionskoeffizienten der Oxidationsreaktionen auf Null, vergrößert sich die Rußausbeute Y_S um weniger als 1 ‰, was auf den geringen Sauerstoffanteil im Ausgangsbrennstoff ($\Phi = 5.0$) zurückzuführen ist.

In der Abbildung 5.19 ist für das untersuchte Stoßwellenrohrexperiment das Ergebnis einer Größenverteilung am Beispiel der Rußteilchenart P[] für verschiedene Zeiten dargestellt. Im Zeitraum von 0.1 bis 0.72 ms wächst das Maximum der Größenverteilung von weniger als 1.0×10^{-14} mol/cm³ um eine Größenordnung auf über 8.0×10^{-14} mol/cm³. Es verschiebt sich dabei von einem Polymerisationsgrad $S_{\max} = 10^{0.9} \approx 8$ auf $S_{\max} = 10^{2.4} \approx 250$. Bis zu $t = 1.1$ ms nimmt das Maximum ($S_{\max} = 10^{2.9} \approx 800$) wieder auf etwa 0.4×10^{-14} mol/cm³ ab. Die Charakteristik der Kurve verändert sich dabei deutlich: Während zu Beginn die Verteilungskurven eine starke Asymmetrie besitzen mit deutlicher Übergewichtung der Rußteilchen mit kleinerem Polymerisationsgrad, zeichnen sich die

⁴²vgl. Abbildung 5.14

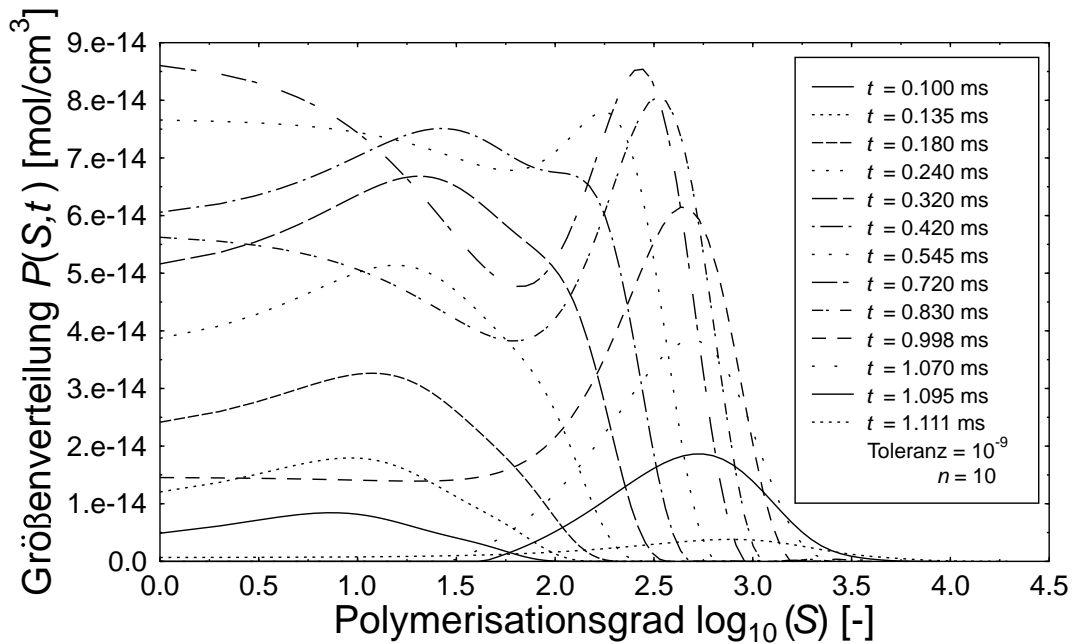


Abbildung 5.19: Größenverteilung $P(S, t)$ der Rußteilchenart $P[]$ für verschiedene Zeiten auf Grundlage der Simulation eines Stoßwellenrohrversuchs unter brennstoffreichen Bedingungen ($[Ar]_{t_0} = 97.90\%$, $[O_2]_{t_0} = 1.44\%$, $[C_7H_{16}]_{t_0} = 0.66\%$, $\Phi = 5.0$), einer Anfangstemperatur $T = 1750$ K und einem Anfangsdruck $p = 25$ bar [Kel96].

Kurven für große Zeiten auf der logarithmischen Skala durch eine Symmetrie bezüglich des Kurvenmaximums aus.

In der Veränderung der Kurvencharakteristika spiegelt sich die Verschiebung der dominierenden Prozesse wieder: Während in frühen Stadien die Keimbildung von kleinen Rußteilchen von Bedeutung ist, dominiert später die Koagulation von Rußteilchen. Die Vernichtung von Rußteilchen durch Koagulation ist genau dann stärker als ihre Neubildung, wenn das Integral über die Größenverteilung abnimmt. Aus Abbildung 5.16 (links) erkennt man, daß dieser Zeitpunkt bei etwa 0.85 ms liegt. Insbesondere in den mittleren Zeiten ist der Einfluß des Oberflächenwachstums der Rußteilchen deutlich sichtbar. Er macht sich dadurch erkennbar, daß das Maximum auch ohne Einfluß der Koagulation, die erst ab ca. 0.85 ms dominant wird, zu größeren Polymerisationsgraden verschiebt.

Eine quantitative Analyse der Größenverteilungen ist nicht möglich, da in den Zeitabschnitten, in denen der Einfluß des Oberflächenwachstums dominiert, die Kurve von der exakten Verteilungsfunktion abweichen kann⁴³.

⁴³vgl. Abschnitt 4.1.2

6 Empirisches Zweigleichungsmodell

6.1 Einleitung

Zur Simulation von kompletten Verbrennungsvorgängen in Brennkammern ist man in der Zukunft bestrebt, die Modellierung der Rußbildung auf mehrdimensionale großräumige Systeme auszudehnen, z. B. um die für die Verbrennung signifikanten Strahlungsprozesse mit in die Modellbildung einfließen zu lassen. Im Unterschied zu homogenen nulldimensionalen Modellen werden für mehrdimensionale Systeme die Transportgleichungen für die im Reaktionsmechanismus eingesetzten Spezies inklusive der PAK und Rußteilchen benötigt. Die Berechnung der Form einer ortsabhängigen Größenverteilung zur Beschreibung von Konzentration und Polymerisationsgrad der Rußteilchen erfordert die Kenntnis von Eigenschaften der Rußteilchen, die in ihrer Gesamtheit zur Zeit nicht vorliegen und damit nur grob abgeschätzt werden können.

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, führt die Simulation der Rußbildung in homogenen Systemen unter Verwendung der diskreten Galerkin-Methode zu Modellen, die Rechenzeiten in der Größenordnung eines Tages zur Folge haben. Eine Ausdehnung der Simulation der Rußbildung auf dreidimensionale Systeme zur Behandlung kompletter Verbrennungsvorgänge in Antriebsaggregaten erscheint daher insbesondere für industrielle Anwendungen nicht praktikabel.

Folglich muß nach alternativen Methoden gesucht werden, die die charakteristischen Größen der Rußbildung in heute akzeptablen Rechenzeiten modellieren können. In der Literatur existieren unterschiedliche Ansätze, um die Rußbildung auf einem empirischen Weg zu beschreiben. KENNEDY veröffentlichte kürzlich eine umfassende Übersicht unterschiedlicher empirischer Modelle zur vereinfachten Beschreibung der Rußbildung [Ken97].

6.2 Modellierung

In dieser Arbeit wird der Literatur entsprechend [Gil72, Mos95] ein empirisches Zweigleichungsmodell verwendet, um die Modellvariablen Rußteilchendichte N_S und Rußvolumenanteil F_V zu berechnen. Die Modellierung erfordert Kenntnis über Konzentrationsprofile von bestimmten Molekülen, denen bei der Rußbildung eine Schlüsselrolle zukommen, wie z. B. dem benzolbildenden Propinylradikal (C_3H_3) und dem Wachstumsmolekül Acetylen (C_2H_2). Demzufolge basiert das eingesetzte Zweigleichungsmodell auf der Grundlage eines detaillierten chemischen Reaktionsmechanismus [Kar97].

Die Rechnungen starten zunächst mit der Simulation der Größen N_{PAK} und F_{PAK} der Rußvorläufer PAK. Diese sind hier definiert als Spezies mit mindestens einem aromatischen Ring. Die Modellierung der entsprechenden Größen für die Rußteilchen (N_S und F_V) startet, wenn der mittlere Teilchendurchmesser der Rußvorläufer D_{PAK} , der aus N_{PAK} und F_{PAK} nach Formel (6.23) berechnet wer-

den kann, einen Wert von 1 nm erreicht. Dieser Wert ist äquivalent zu einer Masse von etwa 800 amu und kennzeichnet den Beginn von Koagulationseffekten [Mil91].

Die verwendete Methode zur Modellierung der sechs Variablen $N_{\text{PAK/S}}$, $F_{\text{PAK/V}}$ und $D_{\text{PAK/S}}$ ist im folgenden beschrieben. Anwendung findet die Methode schließlich in dem aus Kapitel 5 bekannten Stoßwellenrohrexperiment nach KELLERER *et al.* [Kel96].

6.2.1 Teilchenzahl

Während die zeitliche Entwicklung der Teilchenkonzentration der PAK nur durch Keimbildungseffekte beeinflusst wird, hängt die Rußteilchenkonzentration von Keimbildung und Koagulation ab:

$$\frac{dN_{\text{PAK}}}{dt} = \left. \frac{dN_{\text{PAK}}}{dt} \right|_{\text{KB}}, \quad \frac{dN_{\text{S}}}{dt} = \left. \frac{dN_{\text{S}}}{dt} \right|_{\text{KB}} + \left. \frac{dN_{\text{S}}}{dt} \right|_{\text{KO}}. \quad (6.1)$$

Startpunkt der PAK-Keimbildung ist die Kombinationsreaktion $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6$ [Alk89], die nach einem Isomerisierungsprozeß [Ste91] Benzol (C_6H_6) als Reaktionsprodukt besitzt. Dementsprechend berechnet sich der Keimbildungsterm aus der Reaktionsgeschwindigkeit α dieser Reaktion:

$$\left. \frac{dN_{\text{PAK}}}{dt} \right|_{\text{KB}} = N_{\text{A}} \cdot \alpha_{\text{PAK}}. \quad (6.2)$$

N_{A} stellt die Avogadrokonstante dar. α_{PAK} berücksichtigt Hin- und Rückreaktion der Keimbildung entsprechend der Thermodynamik. Wenn die PAK einen mittleren Durchmesser von 1 nm erreichen, wird der Reaktionspfad der Keimbildung gesplittet: 10 % bauen Rußpartikel auf, während die restlichen 90 % weiterhin PAK produzieren. Der Faktor 1/10 ist durch die ca. zehnmals größer angenommene Masse der Rußteilchenkeime im Vergleich zur Masse eines Benzolmoleküls begründet.

Mit der Koagulation von Rußteilchen

$$\left. \frac{dN_{\text{S}}}{dt} \right|_{\text{KO}} = -\frac{\beta}{N_{\text{A}}} \cdot N_{\text{S}}^2, \quad (6.3)$$

beschrieben mit einer Stoßfrequenz β , wird die zeitliche Entwicklung der Konzentration der Rußteilchen dargestellt als

$$\frac{dN_{\text{S}}}{dt} = N_{\text{A}} \cdot \alpha_{\text{S}} - \frac{\beta}{N_{\text{A}}} \cdot N_{\text{S}}^2. \quad (6.4)$$

6.2.2 Volumenanteil

Die zeitliche Entwicklung des Volumenbruchs der PAK und der Rußteilchen wird beschrieben durch Ausdrücke, die ihren Ursprung in der Gaskinetik und in Abschätzungen des Rußvolumenbruchs am Ende des Rußbildungsprozesses F_∞ in Flammen besitzen. Danach kann F_∞ unabhängig von der Brennstoffart ausgedrückt werden als eine Funktion der überschüssigen⁴⁴ C-Atome [Jan98]:

$$C_{\text{sur}} = N_A \cdot \left(N_{\text{C,BS}} \cdot [\text{BS}]_{t_0} - \left(\frac{\text{C}}{\text{O}} \right)_{\text{kr}} \cdot N_{\text{O,BS}} \cdot [\text{OX}]_{t_0} \right). \quad (6.5)$$

$N_{\text{C,BS}}$ bzw. $N_{\text{O,BS}}$ ist die Zahl der Kohlenstoffatome im Brennstoffmolekül bzw. die Zahl der Sauerstoffatome im Oxidationsmittelmolekül. $(\text{C/O})_{\text{kr}}$ ist das kritische für zahlreiche Brennstoffe tabellierte C/O-Verhältnis [Hay91], $[\text{BS}]_{t_0}$ bzw. $[\text{OX}]_{t_0}$ sind die anfänglichen Konzentrationen vom Brennstoff bzw. vom Oxidationsmittel.

Aus der Theorie der Gaskinetik [Atk87] folgt, daß die zeitliche Änderung des Rußvolumenbruchs proportional zur Effusionsgeschwindigkeit v_e ist, multipliziert mit einem Normierungsfaktor, um das erwartete Verhalten erster Ordnung mit der Größe F_∞ zu erhalten:

$$\frac{dF_V}{dt} = \sigma_W V_W v_e \cdot (F_\infty - F_V) / F_\infty \quad [1/\text{s}] \quad (6.6)$$

mit:

$$\sigma_W = \text{Haftkoeffizient des Wachstumsmoleküls [-]} \quad (6.7)$$

$$V_W = \text{Volumen des Wachstumsmoleküls [cm}^3\text{]} \quad (6.8)$$

$$= \frac{m_W}{\rho_S} \quad (6.9)$$

$$m_W = \text{Masse eines adsorbierten Wachstumsmoleküls [g]} \quad (6.10)$$

$$\rho_S = \text{Rußdichte} = 1.8 \text{ g/cm}^3 \quad (6.11)$$

$$v_e = \text{Effusionsgeschwindigkeit [(1/s cm}^2\text{)} \cdot (\text{cm}^2/\text{cm}^3\text{)]} \quad (6.12)$$

$$= \frac{p_W}{\sqrt{2\pi m_W k_B T}} \cdot A_S = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_W}} \cdot N_A c_W \cdot A_S \quad (6.13)$$

$$c_W = \text{Konzentration des Wachstumsmoleküls [mol/cm}^3\text{]} \quad (6.14)$$

$$A_S = \text{Rußoberflächendichte [cm}^2/\text{cm}^3\text{]} \quad (6.15)$$

$$= \pi \cdot D_S^2 \cdot N_S \quad (6.16)$$

$$= \pi \cdot \left(\frac{6F_V}{\pi N_S} \right)^{2/3} \cdot N_S \quad (6.17)$$

$$= (36 \pi N_S)^{1/3} \cdot F_V^{2/3} \quad (6.18)$$

$$D_S = \text{Rußteilchendurchmesser [cm]} \quad (6.19)$$

⁴⁴engl.: „surplus“

Insgesamt erhält man daraus:

$$\left. \frac{dF_V}{dt} \right|_{\text{ow}} = \gamma \cdot F_V^{2/3} \cdot N_S^{1/3} \cdot (F_\infty - F_V)/F_\infty \quad (6.20)$$

mit

$$\gamma = \frac{\sigma_W}{\rho_S} \cdot \sqrt{\frac{N_A \cdot R \cdot m_W}{2\pi}} \cdot (36\pi)^{1/3} \cdot T^{1/2} \cdot c_W. \quad (6.21)$$

Mit Acetylen als Wachstumsmolekül ($m_W = 4.3 \cdot 10^{-23} \text{g}$) berechnet sich γ zu:

$$\gamma = \sigma_W \cdot 4.97 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_2]}{\text{mol/cm}^3}\right) \frac{\text{cm}}{\text{s}}. \quad (6.22)$$

σ_W wird dabei zu $1.4 \cdot 10^{-3}$ gewählt, einem um Faktor Fünf höheren Wert als in der Literatur zu finden ist [Woo94] und kann hier als Fitparameter angesehen werden.

Wie sich bei der detaillierten Modellierung des Stoßwellenrohrversuches nach KELLERER *et al.* [Kel96] mit Hilfe der Galerkin-Methode gezeigt hat, kann der Einfluß der Oxidation von Rußteilchen unter den vorherrschenden Versuchsbedingungen vernachlässigt werden⁴⁵.

6.2.3 Teilchendurchmesser

Der mittlere Durchmesser von Rußteilchen D_S kann direkt berechnet werden aus N_S und F_V :

$$D_S = \sqrt[3]{\frac{6 F_V}{\pi N_S}}. \quad (6.23)$$

6.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Modellgleichungen für die charakteristischen Rußgrößen Teilchenkonzentration N_S , Volumenanteil F_V und mittlerer Teilchendurchmesser D_S werden angewandt auf die 0.66% n-Heptan, 1.44% O₂ and 97.90% Ar ($\Phi = 5$) Mischung unter Stoßwellenrohrbedingungen nach KELLERER *et al.* [Kel96]. Startbedingungen sind eine Temperatur von 1750 K und ein Druck von 25 bar.

Abbildung 6.1 zeigt die modellierte Rußteilchenkonzentration zusammen mit den experimentellen Ergebnissen. Die dabei verwendeten Koeffizienten sind [Mar96, Boc00]

$$\alpha_{\text{PAK}} = 2.0 \times 10^{12} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \cdot \left(\frac{[\text{C}_3\text{H}_3]}{\text{mol/cm}^3}\right)^2 - \alpha_{\text{R}}, \quad (6.24)$$

$$\alpha_S = \alpha_{\text{PAK}}/10, \quad (6.25)$$

$$\beta = 1.0 \times 10^{13} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{1/2}. \quad (6.26)$$

⁴⁵vgl. Abschnitt 5.4

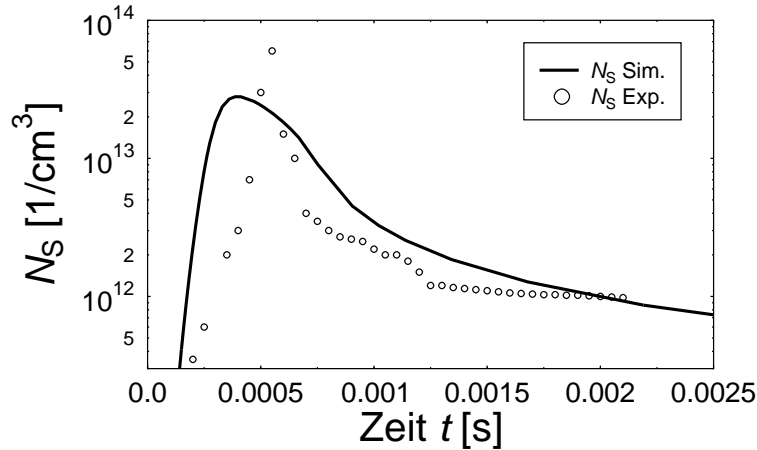


Abbildung 6.1: Vergleich der experimentellen und modellierten Rußteilchendichte für eine 0.66% n-Heptan, 1.44% O₂ und 97.90% Ar ($\Phi = 5$) Mischung unter Stoßwellenrohrbedingungen [Kel96]. Anfangstemperatur bzw. Anfangsdruck sind 1750 K bzw. 25 bar.

α_R bezeichnet die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion entsprechend der Thermodynamik.

Man erkennt, daß der Beginn der Produktion von Rußteilchen bei einer Reaktionszeit $t = 0.15$ ms durch das Modell gut wiedergegeben wird. Schwächen zeigt das Ergebnis der Simulation aber bei ca. $t = 0.5$ ms im Übergangsbereich von der Phase, die durch die Keimbildung dominiert wird, zum Bereich, der durch Koagulation dominiert wird. Das experimentell gemessene Maximum von N_S ist wesentlich spitzer geformt als das der Simulation. Der weitere Verlauf der beiden Kurven ab ca. $t = 1.0$ ms stimmt dagegen wieder gut überein.

Zur Berechnung des modellierten Rußvolumenbruchs F_V muß mit Hilfe des Konzeptes der überschüssigen C-Atome zunächst der Rußvolumenbruch F_∞ am Ende des Rußbildungsprozesses bestimmt werden. Es ergibt sich für die untersuchten Bedingungen [Jan98]

$$F_\infty = 1.02 \cdot 10^{-5}. \quad (6.27)$$

Das kritische C/O-Verhältnis für n-Heptan beträgt $(C/O)_{kr} = 0.54$ [Hay91]. Die Abbildung 6.2 zeigt den modellierten Rußvolumenbruch F_V zusammen mit dem experimentellen Ergebnis.

Man erkennt, daß auch hier der Einsatz der Rußbildung bei 0.35 ms gut durch das Modell beschrieben werden kann. Im Vergleich zur Rußbildungszeit nach der Teilchenzahldichte in Abbildung 6.1 ergibt sich im Fall des Rußvolumenbruchs eine größer Zeit, da das Oberflächenwachstum die Existenz von Rußteilchen voraussetzt. Auch die gemessene Wachstumsgeschwindigkeit dF_V/dt wird durch das Zweigleichungsmodell wiedergegeben. Abweichungen von ca. 20 % ergeben sich

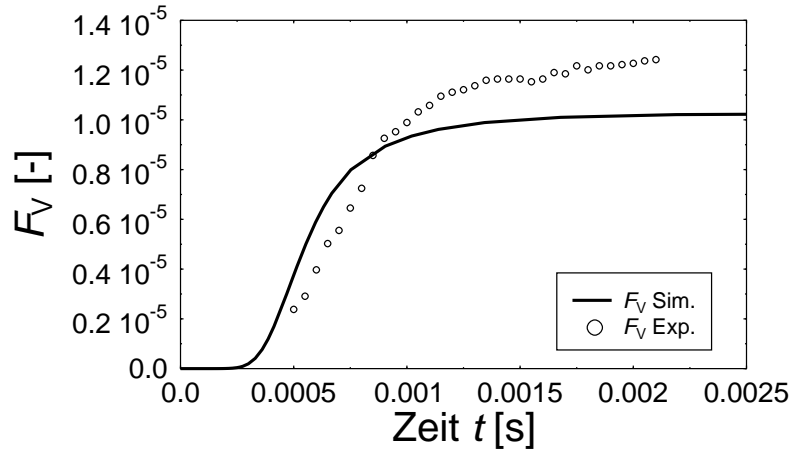


Abbildung 6.2: Vergleich des experimentellen und modellierten Rußvolumenbruchs für eine 0.66% n-Heptan, 1.44% O_2 und 97.90% Ar ($\Phi = 5$) Mischung unter Stoßwellenrohrbedingungen [Kel96]. Anfangstemperatur bzw. Anfangsdruck sind 1750 K bzw. 25 bar.

aber bei der Betrachtung des Wertes F_∞ . Bei dem Vergleich ist zu beachten, daß zur Berechnung von F_∞ mit der Brennstoffunabhängigkeit und der Übertragbarkeit der Flammenergebnisse auf homogene Bedingungen zwei sehr starke Modellannahmen gemacht werden, so daß das Ergebnis meiner Meinung nach positiv überrascht.

Der Rußteilchendurchmesser D_S ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Aufgrund der

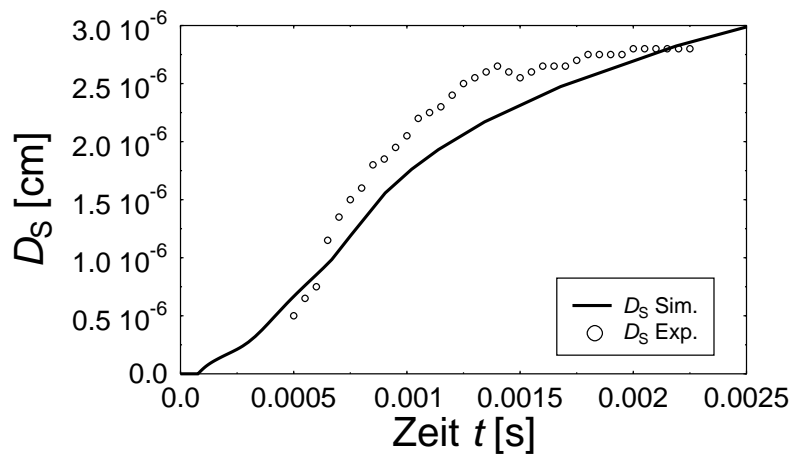


Abbildung 6.3: Vergleich des experimentellen und modellierten mittleren Rußteilchendurchmessers für eine 0.66% n-Heptan, 1.44% O_2 und 97.90% Ar ($\Phi = 5$) Mischung unter Stoßwellenrohrbedingungen [Kel96]. Anfangstemperatur bzw. Anfangsdruck sind 1750 K bzw. 25 bar.

Berechnung von D_S nach Gleichung (6.23) mit Hilfe von N_S und F_V ergibt der Vergleich vom experimentellen und numerischen Ergebnis ein ähnliches gutes Bild wie bei der Modellierung von N_S und F_V . Die Abweichung der numerisch bestimmten Kurve von der experimentellen liegen maximal bei 20 %. Der in der Simulation fehlende konstante Endwert von D_S ist auf den ebenfalls nicht konstanten Endwert der Teilchenzahl zurückzuführen. Der ist eine unmittelbare Folge des verwendeten Koagulationsmodells, so daß Koagulation bei fehlender Keimbildung eine monotone Abnahme der Teilchenzahl zwingend zur Folge hat. Im Experiment dagegen liegt scheinbar ein Abklingen der Koagulationgeschwindigkeit vor, da sich die Teilchenzahl ab einer Reaktionszeit von etwa $t = 1.3$ ms nicht weiter reduziert.

Vergleicht man zusammenfassend die in den Abbildungen 6.1 bis 6.3 aufgetragenen Größen Rußteilchendichte N_S , Rußvolumenbruch F_V und Rußteilchendurchmesser D_S , so kann man feststellen, daß unter den beschriebenen homogenen Verbrennungsbedingungen das verwendete Zweigleichungsmodell die drei charakteristischen Größen der Rußbildung im Vergleich zur diskreten Galerkin-Methode besser reproduziert. Ursachen dafür liegen auf jeden Fall in dem fehlenden Wissen über die detaillierten Vorgänge der Rußbildung, das für eine Modellierung mit Hilfe von Elementarreaktionen und der diskreten Galerkin-Methode erforderlich ist. Es ist zu betonen, daß das Zweigleichungsmodell auf rein empirisch angenommenen Gleichungen beruht, die eine Vielzahl von Fitparametern besitzen, mit denen ein Ergebnis in gewissen Grenzen angenähert werden kann.

Erste Anwendung findet das oben beschriebene Zweigleichungsmodell in der Simulation eines Caterpillar-Diesel-Motors [Cor00] zur Vorhersage der Rußabgase. Sie dienen als Grundlage für die Berechnung der Strahlungseinflüsse auf Konzentrationen einzelner Spezies.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, das mathematische Konzept der diskreten Galerkin-Methode auf die Simulation der Rußbildung in homogenen Verbrennungssystemen anzuwenden. Die damit verbundenen Vorarbeiten wurden durchgeführt.

Dazu gehörten zunächst die Erweiterung eines vorhandenen Programmpaketes um verschiedene Eigenschaften. Zu nennen ist in erster Linie der Einbau von neu berechneten Typen von verallgemeinerten Polymerreaktionen und solchen, die für die Modellierung der Rußbildung notwendig sind. Als zusätzliche Maßnahme zur Ergebniskontrolle wurde eine Überprüfung der Atombilanz in das Programm implementiert, die den Anteil der in den Polymeren befindlichen Atome mit berücksichtigt. Diese Erweiterungen wurden u. a. an der Modellierung der Kondensation von Eisendampf während des thermischen Zerfalls von Eisenpentacarbonyl und am thermischen Zerfall von Kohlenstoffsuboxid unter gleichzeitiger Bildung von rußähnlichen Kohlenstoffclustern hinter reflektierten Stoßwellen erfolgreich getestet.

Weiterhin war es notwendig, einen vorhandenen n-Butan-Reaktionsmechanismus um die Modellierung der Rußvorläufer PAK bis hin zum Pyren mit Hilfe von Elementarreaktionen zu erweitern. Dabei konnte auf bestehende Teilmechanismen zurückgegriffen werden. Der neu entstandene Reaktionsmechanismus wurde an zahlreichen der Literatur entnommenen Standardexperimenten validiert. Es wurde darauf geachtet, daß die mit einem n-Butan-Reaktionsmechanismus unter homogenen Verbrennungsbedingungen früher erzielten Ergebnisse weiterhin gültig blieben. Die Analyse des Reaktionsmechanismus ergab neben der Relevanz der neu hinzugenommenen Reaktionsgleichungen zwei dominante Wachstumspfade innerhalb der PAK und deckte stabile PAK auf, die am weiteren Reaktionsablauf nicht mehr teilnehmen.

Anschließend wurde ein Rußmechanismus entwickelt, der mit der diskreten Galerkin-Methode behandelt wurde. Er beschreibt mit der Keimbildung aus den PAK, dem Oberflächenwachstum, der Oberflächenoxidation und der Koagulation die wichtigen Phasen der Bildung und des Abbaus von Ruß. Durch die Berücksichtigung von Fünfringmolekülen kann er als Ansatz verwendet werden, um in Zukunft verfeinerte Mechanismen, die auch eine Modellierung von nichtplanaren fullerenartigen Strukturen ermöglichen, zu entwickeln.

Der in dieser Arbeit aufgestellte Gesamtmechanismus, bestehend aus erweitertem Reaktionsmechanismus der Gasphase und dem Rußmechanismus, wurde an einem Stoßwellenrohrversuch unter brennstoffreichen Bedingungen und hohem Druck getestet. Einige der charakteristischen Größen der Rußbildung konnten dabei im Vergleich mit dem Experiment nur unbefriedigend wiedergegeben werden. Als Ursache dafür wurde ein offensichtlich nicht effektiv genug wirkender Mechanismus des Oberflächenwachstums von Rußteilchen erkannt. Es wurden unterschiedliche Mechanismen des Oberflächenwachstums diskutiert. Insbesondere die Rolle der Wasserstoffatome beim Wachstum von Ruß und anderen Kohlenstoffparti-

keln und die Wahl der Rußvorläufer muß in der Zukunft ausführlich diskutiert werden. Es wurde gezeigt, daß unter den getesteten Verbrennungsbedingungen die Oxidation von Rußteilchen vernachlässigt werden kann. Die Analyse der sich einstellenden Größenverteilungen der Rußteilchen ergab, daß die Form der Verteilungsfunktion zu verschiedenen Zeitpunkten deutlich von unterschiedlichen Prozessen geprägt wird.

Abschließend wurde zur alternativen Beschreibung der Rußbildung ein empirisches Zweigleichungsmodell entwickelt. Es zeigte sich, daß es die experimentell bestimmten Größen Teilchenzahldichte, Volumenanteil und mittlerer Teilchendurchmesser von Rußpartikeln unter denselben Bedingungen im Vergleich zur diskreten Galerkin-Methode wesentlich besser beschreibt. Das Modell kann daher als ein vielversprechender Ansatz gesehen werden, um in mehrdimensionalen Systemen die Rußbildung und die damit verbundenen Strahlungsprozesse zu berücksichtigen. Zu beachten ist, daß das Zweigleichungsmodell zahlreiche empirische Fitkonstanten benötigt. Es muß für unterschiedliche Versuchsbedingungen jeweils mit einem detaillierten Modell neu kalibriert werden.

Eine geeignete Möglichkeit dazu stellt ein mit der diskreten Galerkin-Methode berechneter Reaktionsmechanismus dar, da mit dieser Methode die Chemie von Polymeren in ständiger Wechselwirkung mit der Chemie der Gasphase analysiert werden kann. Dazu stehen dem Benutzer eine Vielzahl von Polymerreaktionen zur Verfügung, die direkt ausgewählt und analog zu Reaktionen der Gasphase bedatet werden können.

A Verzeichnis der verwendeten Symbole

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
A_r	Frequenzfaktor der Reaktion r	(m, mol, s)
b_r	Temperaturexponent der Reaktion r	-
c_i	Konzentration der Spezies i	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
c_i^0	Anfangskonzentration der Spezies i	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$c_M = [M]$	Konzentration der Spezies M	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
c_{p_i}	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck der Spezies i	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
$C_{p_i}^0$	molare Wärmekapazität bei konstantem Standarddruck der Spezies i	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
D_S	Teilchendurchmesser Ruß	m
D_{PAK}	Teilchendurchmesser PAK	m
e	spezifische Gesamtenergie	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
E_{a_r}	Aktivierungsenergie der Reaktion r	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{i,r}$	Sensitivität der Spezies i bezüglich der Reaktion r	(m, mol, s)
$E_{i,r}^{\text{rel}}$	rel. Sensitivität der Spezies i bezüglich der Reaktion r	(m, mol, s)
f	Dichte von F	prozeßabhängig
F	extensive Größe	prozeßabhängig
F_V	Volumenanteil Ruß	-
F_{PAK}	Volumenanteil PAK	-
\vec{g}	Gravitation	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
G	Potential	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$
$\Delta_R \bar{G}_r^0$	molare freie Reaktionsenthalpie der Reaktion r unter Standardbedingungen	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
h_i	spezifische Bildungsenthalpie der Spezies i	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$
H_i^0	molare Bildungsenthalpie bei Standarddruck der Spezies i	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$H_{i,298}^0$	molare Standardbildungsenthalpie der Spezies i	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
\vec{j}_i	Diffusionsstromdichte der Spezies i	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
\vec{j}_q	Wärmestromdichte der Spezies i	$\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
k_r	Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion r	(m, mol, s)
k_{OW}	Bildungsgeschwindigkeit Ruß	s^{-1}
K_{c_r}	Gleichgewichtskonstante (Konzentrationskala)	(m, mol)
K_{p_r}	Gleichgewichtskonstante (Druckkala)	-
l_k	k -tes Laguerre-Polynom	-
m	Masse	kg
m_S	Masse einer kleinsten Polymerisationsgradeinheit	kg
M_i	molare Masse der Spezies i	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
n	Abbruchindex der Galerkinnäherung	-
\vec{n}	Normalenvektor	m

N_A	Avogadrokonstante	mol^{-1}
N_{BS}	Anzahl der Brennstoffe	-
N_P	Anzahl der Polymere	-
N_R	Anzahl der Elementarreaktionen	-
N_S	Anzahl der Spezies	-
N_S	Teilchenzahldichte Ruß	m^{-3}
N_{PAK}	Teilchenzahldichte PAK	m^{-3}
p	Druck	bar
p	Parameter von Polymerreaktionen	-
p^0	Druck unter Standardbedingungen (1 bar)	bar
\bar{p}	Drucktensor	bar
\vec{p}	Impuls	$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$P[]$	Polymer P	-
$P[S]$	Polymer P mit dem Polymerisationsgrad S	-
$P(S, t)$	Verteilung der Polymerisationsgrade S des Polymers $P[]$ zur Zeit t	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
q	Wärme	J
q_f	Quellterm	prozeßabhängig
\vec{r}	Ortsvektor	m
R	allgemeine Gaskonstante	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
R	Parameter zum Setzen des Schwellenwerte zur Neu- berechnung von ρ	-
s_f	Fernwirkung	prozeßabhängig
s_i	spezifische Entropie	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
S_i^0	molare Entropie bei Standarddruck der Spezies i	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$S_{i,298}^0$	molare Standardentropie der Spezies i	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
S	Oberfläche	m^2
S	Polymerisationsgrad	-
S_n	mittlerer Polymerisationsgrad	-
S_m	mittlerer gewichteter Polymerisationsgrad	-
S_k	Polymerisationsgrad eines Keimes	-
S_w	Polymerisationsgraderhöhung durch ein Wachstums- monomer	-
t	Zeit	s
t_0	Fitparameter der Zeit	s
T	Temperatur	K
T^0	Temperatur unter Standardbedingungen (298 K)	K
u	spezifische innere Energie	$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
\vec{v}	Geschwindigkeit des Massenschwerpunktes	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
\vec{v}_i^D	Diffusionsgeschwindigkeit der Spezies i	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
V	Volumen	m^3
w_i	Massenbruch der Spezies i	-

x_i	Molenbruch der Spezies i	-
Y	Ausbeute	-
Y_∞	Ausbeute zur Zeit $t \rightarrow \infty$	-
$\delta_{i,j}$	Kroneckersymbol	-
ϵ_n	relativer Abbruchfehler in Abhängigkeit des Abbruchindex n	-
$\eta_{M,i}$	Stoßeffectivität eines Stoßpartners M bezüglich der Spezies i	-
μ_i	i -tes statistisches Moment	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$\nu_{i,r}$	stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i in der Reaktion r	-
ρ	Massendichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_S	Rußmassendichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ	Parameter der Schulz-Flory-Verteilung	-
ρ_0	Anfangsparameter der Schulz-Flory-Verteilung	-
τ	Zündverzugszeit	s
Φ	Äquivalenzverhältnis einer Mischung	-
$\vec{\Phi}_i$	Stromdichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Ψ	Gewichtungsfunktion, Schulz-Flory-Verteilung	-
$\dot{\omega}_i$	Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
Ω	Volumenelement	m^2

B Verzeichnis der verwendeten chemischen Spezies

Die in den folgenden Tabellen aufgeführte Übersicht der im chemischen Reaktionsmechanismus vorkommenden Spezies beinhaltet das im Mechanismus verwendete Symbol der Spezies, die genaue Speziesbezeichnung, die Summenformel und einen Hinweis auf die für die Spezies verwendete Thermodynamik.

Den mit dem Kürzel IWR gekennzeichneten Spezies ist ein thermodynamischer Datensatz zugeordnet, der für die C₁-C₄-Spezies den Datensatz von KEE *et al.* [Kee97] verwendet [Neh00]. Der thermodynamische Datensatz der Spezies des n-Heptan-Abbaumechanismus (Tabelle B.5) wurde nach der gruppentheoretischen Methode nach Benson [Ben76] berechnet [Neh00].

Das Kürzel LLNL kennzeichnet den thermodynamischen Datensatz der Spezies des PAK-Mechanismus [Mar96]. Dieser Satz setzt sich aus dem CHEMKIN-Datensatz und aus einem nach der Benson-Methode berechneten Satz zusammen. Das Kürzel FRE kennzeichnet den thermodynamischen Datensatz der Spezies, die direkt am HACA-Mechanismus beteiligt sind [Fre96a].

Symbol	Bezeichnung	#C	#H	#O	TD
H	Wasserstoffatom		1		IWR
H ₂	Wasserstoffmolekül		2		IWR
O	Sauerstoffatom		1		IWR
O ₂	Sauerstoffmolekül		2		IWR
OH	Hydroxylradikal		1	1	IWR
HO ₂	Hydroperoxylradikal		1	2	IWR
H ₂ O	Wasser		2	1	IWR
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid		2	2	IWR
CH ₄	Methan	1	4		IWR
CH ₃	Methylradikal	1	3		IWR
¹ CH ₂	Singulett-Methylenradikal	1	2		IWR
³ CH ₂	Triplett-Methylenradikal	1	2		IWR
CH	Methylidinradikal	1	1		IWR
C	Kohlenstoffatom	1			IWR
CH ₃ O ₂ H	Methylhydroperoxid	1	4	2	IWR
CH ₃ O ₂	Methperoxyradikal	1	3	2	IWR
CH ₃ OH	Methanol	1	4	1	IWR
CH ₃ O	Methoxyradikal	1	3	1	IWR
CH ₂ OH	Hydroxymethylenradikal	1	3	1	IWR
CH ₂ O	Formaldehyd	1	2	1	IWR
CHO	Formylradikal	1	1	1	IWR
CO ₂	Kohlendioxid	1		2	IWR
CO	Kohlenmonoxid	1		1	IWR
C ₂ H ₆	Ethan	2	6		IWR
C ₂ H ₅	Ethylradikal	2	5		IWR
C ₂ H ₄	Ethen (Ethylen)	2	4		IWR
C ₂ H ₃	Vinylradikal	2	3		IWR
C ₂ H ₂	Ethin (Acetylen)	2	2		IWR
C ₂ H	Ethynylradikal	2	1		IWR
HCCO	Ketylradikal	2	1	1	IWR
C ₂ H ₅ OH	Ethanol	2	6	1	IWR
C ₂ H ₅ O	Ethoxyradikal	2	5	1	IWR
CH ₃ CHOH	1-Hydroxyeth-1-ylradikal	2	5	1	IWR
CH ₂ CH ₂ OH	2-Hydroxyeth-1-ylradikal	2	5	1	IWR
CH ₃ CHO	Acetaldehyd	2	4	1	IWR
CH ₃ CO	Acetylradikal	2	3	1	IWR
CH ₂ CHO	Formylmeth-1-ylradikal	2	3	1	IWR
CH ₂ CO	Keten	2	2	1	IWR

Tabelle B.1: Die betrachteten acht reaktiven Spezies des Knallgasmechanismus und die 30 reaktiven Spezies des C₁-Mechanismus.

Symbol	Bezeichnung	#C	#H	#O	TD
C ₃ H ₈	Propan	3	8		IWR
n-C ₃ H ₇	Prop-1-ylradikal (i-Propylradikal)	3	7		IWR
i-C ₃ H ₇	Prop-2-ylradikal (n-Propylradikal)	3	7		IWR
C ₃ H ₆	Propen	3	6		IWR
C ₃ H ₅	Allylradikal	3	5		IWR
C ₃ H ₄	Propin oder Allen	3	4		IWR
C ₃ H ₃	Propinyl- oder Allenylradikal	3	3		IWR
C ₃ H ₂		3	2		LLNL
C ₄ H ₁₀	n-Butan	4	10		IWR
P-C ₄ H ₉	n-But-1-ylradikal	4	9		IWR
S-C ₄ H ₉	n-But-2-ylradikal	4	9		IWR
1-C ₄ H ₈	1-Buten	4	8		IWR
2-C ₄ H ₈	E-2-Buten	4	8		IWR
C-2-C ₄ H ₈	Z-2-Buten	4	8		IWR
C ₄ H ₇	n-Butenylradikal	4	7		IWR
12BUDIEN	1,2-Butadien	4	6		LLNL
13BUDIEN	1,3-Butadien	4	6		LLNL
BUTYN	1-Butin	4	6		LLNL
13BUD1YL	1,3-Butadien-1-ylradikal	4	5		LLNL
13BUD2YL	1,3-Butadien-2-ylradikal	4	5		LLNL
12BUD1YL	1,2-Butadien-1-ylradikal	4	5		LLNL
12BUD3YL	1,2-Butadien-3-ylradikal	4	5		LLNL
CH ₂ CHCCH	Vinylacetylen	4	4		LLNL
H ₂ CCCCH ₂	1-Buten-3-in	4	4		LLNL
HCCHCCH	1-Buten-3-in-1-yl	4	3		LLNL
H ₂ CCCCH	1-Buten-3-in-2-yl	4	3		LLNL
C ₄ H ₂	1,3-Butadiin, Diacetylen	4	2		IWR
H ₂ C ₄ O	1-Oxybuta-1-en-3-in	4	2	1	LLNL
L-C ₅ H ₈	Pentadien	5	8		LLNL
L-C ₅ H ₇	Pentadienylradikal	5	7		LLNL
C-C ₅ H ₇	Cyclopentenylradikal	5	7		LLNL
C-C ₅ H ₆	Cyclopentadien	5	6		LLNL
C-C ₅ H ₅	Cyclopentadienylradikal	5	5		LLNL
C-C ₅ H ₅ O	Oxycyclopentadien	5	5	1	LLNL
C-C ₅ H ₄ OH	Hydroxycyclopentadienylradikal	5	5	1	LLNL
C-C ₅ H ₄ O	Cyclopentadienon	5	4	1	LLNL
C ₅ H ₃		5	3		LLNL
C ₅ H ₂		5	2		LLNL

Tabelle B.2: Die 38 betrachteten reaktiven Spezies des C₃-C₅-Mechanismus.

Symbol	Bezeichnung	#C	#H	#O	TD
C_6H_6	Benzen (Benzol)	6	6		FRE
C_6H_5	Phenylradikal	6	5		FRE
$C-C_6H_6O$	2,4-Cyclohexadien-1-on	6	6	1	LLNL
C_6H_5OH	Phenol	6	6	1	LLNL
C_6H_5O	Phenoxyradikal	6	5	1	LLNL
OC_6H_4O	P-Benzochinon	6	4	2	LLNL
C_6H_2		6	2		LLNL
TOLUENE	Toluen (Toluol)	7	8		LLNL
CRESOL	1-Hydroxy-2-methylbenzen	7	8	1	LLNL
BENZYL OH	Benzylalkohol	7	8	1	LLNL
BENZYL	Benzylradikal	7	7		LLNL
$OC_6H_4CH_3$	1-Methylphenoxyradikal	7	7	1	LLNL
C_6H_5CHO	Benzaldehyd	7	6	1	LLNL
C_6H_5CO	Benzoylradikal	7	5	1	LLNL
$C_6H_5C_2H_5$	Ethylbenzen	8	10		LLNL
O-XYLENE	1,2-Dimethylbenzen	8	10		LLNL
O-XYLYL	2-Methylbenzylradikal	8	9		LLNL
STYREN	Phenylethen	8	8		LLNL
N-STYRYL	n-Styrylradikal	8	7		LLNL
I-STYRYL	i-Styrylradikal	8	7		LLNL
$C_6H_4C_2H_3$	2-Vinylphenylradikal	8	7		LLNL
$C_6H_5C_2H$	Phenylacetylen	8	6		FRE
$C_6H_4C_2H$	2-Ethinphenylradikal	8	5		FRE
C_6H_5CCO	Dehydroketylphenylradikal	8	5	1	LLNL
1-MEETBZ	1-Ethyl-2-Methyl-Benzen	9	12		LLNL
1-MESTYR	1-Methyl-Styren	9	10		LLNL
INDENE	Inden	9	8		LLNL
INDENYL	Indenylradikal	9	7		LLNL
$C_{10}H_{10}$	1,2-Dihydronaphtalen	10	10		LLNL
CH_3INDEN	Methylinden	10	10		LLNL
$C_{10}H_9$	1,2-Dihydronaphtalenyradikal	10	9		LLNL
CH_3INDYL	Methylindenylradikal	10	9		LLNL
$C_{10}H_8$	Naphtalen	10	8		FRE
$C_{10}H_7OH$	Naphtol	10	8	1	LLNL
$C_{10}H_7$	Naphtylradikal	10	7		FRE
$C_{10}H_7O$	Oxynaphtylradikal	10	7	1	LLNL

Tabelle B.3: Die 36 betrachteten reaktiven Spezies des C_6 - C_{10} -Mechanismus.

Symbol	Bezeichnung	#C	#H	#O	TD
$C_{10}H_7CH_3$	Methylnaphtalen	11	10		LLNL
$C_{10}H_7CH_2$	Naphtylmethylradikal	11	9		LLNL
NTYLC ₂ H ₅	Ethylnaphtalen	12	12		LLNL
NTYLC ₂ H ₃	Vinylnaphtalen	12	10		LLNL
P2	Biphenyl	12	10		FRE
P2M	2-Dehydro-Biphenylradikal	12	9		FRE
NTYLCCH ₂	1-Naphtylvinylradikal	12	9		LLNL
ACENAPTN	Acenaphten	12	8		FRE
$C_{10}H_7CCH$	Ethinylnaphtalen	12	8		FRE
$C_{10}H_6CCH$	Ethinylnaphtylradikal	12	7		FRE
BZANDEN	Benz[a]inden	13	10		LLNL
BZANDNYL	Benz[a]indenylradikal	13	9		LLNL
PHNTHRN	Phenanthren	14	10		FRE
1PHNTRYL	Phenanthrylradikal	14	9		FRE
1PHNTROY	Phenanthroxy	14	9	1	LLNL
CH ₃ PHTRN	Methylphenanthren	15	12		LLNL
PYRENE	Pyren	16	10		FRE
ACENAPTY	Acenaphtenylradikal	12	7		FRE
A2R5C ₂ H	Ethinyllacenaphten	14	8		FRE
A2R5C ₂ HM	Ethinyllacenaphtenylradikal	14	7		FRE
A3R5	Acephenanthren	16	10		FRE
A3C ₂ H	Ethinyllphenanthren	16	10		FRE

Tabelle B.4: Die 22 betrachteten reaktiven Spezies des C₁₁-C₁₆-Mechanismus.

Symbol	Bezeichnung	#C	#H	#O	TD
1C ₅ H ₉ -1	n-Pent-1-yl-1-en	5	9		IWR
1C ₅ H ₉ -2	n-Pent-1-yl-2-en	5	9		IWR
4C ₅ H ₉ -1	n-Pent-2-yl-4-en	5	9		IWR
5C ₅ H ₉ -1	n-Pent-1-yl-3-en	5	9		IWR
1-C ₅ H ₁₀	n-Pent-1-yl	5	10		IWR
2-C ₅ H ₁₀	n-Pent-2-yl	5	10		IWR
1-C ₅ H ₁₁	n-Pent-1-yl	5	11		IWR
2-C ₅ H ₁₁	n-Pent-2-yl	5	11		IWR
1C ₆ H ₁₁ -2	n-Hex-1-yl-2-en	6	11		IWR
4C ₆ H ₁₁ -1	n-Hex-3-yl-5-en	6	11		IWR
5C ₆ H ₁₁ -2	n-Hex-5-yl-2-en	6	11		IWR
1C ₆ H ₁₁ -3	n-Hex-1-yl-3-en	6	11		IWR
1-C ₆ H ₁₂	n-Hex-1-en	6	12		IWR
2-C ₆ H ₁₂	n-Hex-2-en	6	12		IWR
3-C ₆ H ₁₂	n-Hex-3-en	6	12		IWR
1-C ₆ H ₁₃	n-Hex-1-yl	6	13		IWR
2-C ₆ H ₁₃	n-Hex-2-yl	6	13		IWR
3-C ₆ H ₁₃	n-Hex-3-yl	6	13		IWR
5C ₇ H ₁₃ -2	n-Hept-5-yl-2-en	7	13		IWR
6C ₇ H ₁₃ -3	n-Hept-6-yl-3-en	7	13		IWR
1C ₇ H ₁₃ -3	n-Hept-1-yl-3-en	7	13		IWR
4C ₇ H ₁₃ -1	n-Hept-4-yl-1-en	7	13		IWR
1-C ₇ H ₁₄	n-Hept-1-en	7	14		IWR
2-C ₇ H ₁₄	n-Hept-2-en	7	14		IWR
3-C ₇ H ₁₄	n-Hept-3-en	7	14		IWR
1-C ₇ H ₁₅	n-Hept-1-yl	7	15		IWR
2-C ₇ H ₁₅	n-Hept-2-yl	7	15		IWR
3-C ₇ H ₁₅	n-Hept-3-yl	7	15		IWR
4-C ₇ H ₁₅	n-Hept-4-yl	7	15		IWR
C ₇ H ₁₆	n-Heptan	7	16		IWR

Tabelle B.5: Die 30 betrachteten reaktiven Spezies des n-Heptan-Abbaumechanismus.

C Reaktionsmechanismus

Der verwendete Reaktionsmechanismus der Gasphase ist in Tabelle C.1 dargestellt. Die Speziesnomenklatur ist in den Tabellen B.1 - B.5 des Anhangs B und die vier verschiedenen Typen von Stoßpartnern (M1 bis M4) sind in der Tabelle 5.1 definiert. Der Reaktionsmechanismus der Rußteilchen ist in den Tabellen 5.2 - 5.5 zu finden.

Tabelle C.1: Reaktionsmechanismus der Gasphase

Reaktion				$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
				[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
O2	+ H	⇌ OH	+ O	9.70 10 ¹³	0.00	62.10	(a)
H2	+ O	⇌ OH	+ H	5.06 10 ⁴	2.67	26.30	(a)
H2	+ OH	⇌ H2O	+ H	1.00 10 ⁸	1.60	13.80	(a)
OH	+ OH	⇌ H2O	+ O	1.50 10 ⁹	1.14	0.42	(a)
H	+ H	+ M1	⇌ H2 + M1	1.80 10 ¹⁸	-1.00	0.00	(a)
O	+ O	+ M1	⇌ O2 + M1	5.40 10 ¹³	0.00	-7.40	(a)
H	+ OH	+ M2	⇌ H2O + M2	5.53 10 ²²	-2.00	0.00	(a)
H	+ O2	+ M3	⇌ HO2 + M3	2.10 10 ¹⁸	-0.80	0.00	(a)
HO2	+ H	⇌ OH	+ OH	1.50 10 ¹⁴	0.00	3.80	(a)
HO2	+ H	⇌ H2	+ O2	3.00 10 ¹³	0.00	4.00	(a)
HO2	+ H	⇌ H2O	+ O	3.00 10 ¹³	0.00	7.20	(a)
HO2	+ O	⇌ OH	+ O2	2.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
HO2	+ OH	⇌ H2O	+ O2	6.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
HO2	+ HO2	⇌ H2O2	+ O2	4.22 10 ¹⁴	0.00	50.14	(a)
HO2	+ HO2	⇌ H2O2	+ O2	1.32 10 ¹¹	0.00	-6.82	(a)
OH	+ OH	+ M1	⇌ H2O2 + M1	7.23 10 ¹³	-0.37	0.00	(a)
			LOW	5.53 10 ¹⁹	-0.76	0.00	(a)
			TROE	0.50	0.0	0.0	(a)
H2O2	+ H	⇌ H2	+ HO2	1.70 10 ¹²	0.00	15.70	(a)
H2O2	+ H	⇌ H2O	+ OH	1.00 10 ¹³	0.00	15.00	(a)
H2O2	+ O	⇌ OH	+ HO2	9.63 10 ⁶	2.00	16.63	(a)
H2O2	+ OH	⇌ H2O	+ HO2	5.40 10 ¹²	0.00	4.20	(a)
CO	+ OH	⇌ CO2	+ H	4.76 10 ⁷	1.23	0.29	(a)
CO	+ HO2	⇌ CO2	+ OH	1.50 10 ¹⁴	0.00	98.70	(a)
CO	+ O	+ M1	⇌ CO2 + M1	1.54 10 ¹⁵	0.00	12.56	(a)
CO	+ O2	⇌ CO2	+ O	2.50 10 ¹²	0.00	200.00	(a)
CH	+ O	⇌ CO	+ H	4.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
CH	+ O2	⇌ CHO	+ O	3.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
CH	+ CO2	⇌ CHO	+ CO	3.40 10 ¹²	0.00	2.90	(a)
CH	+ H2O	⇌ CH2O	+ H	4.56 10 ¹²	0.00	-3.20	(a)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion		$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
		[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
CH + H ₂ O	⇌ 3CH ₂ + OH	1.14 10 ¹²	0.00	-3.20	(a)
CH + OH	⇌ CHO + H	3.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
CHO + M1	⇌ CO + H + M1	4.50 10 ¹⁴	0.00	66.00	(a)
CHO + H	⇌ CO + H ₂	9.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
CHO + O	⇌ CO + OH	3.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
CHO + O	⇌ CO ₂ + H	3.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
CHO + OH	⇌ CO + H ₂ O	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(a)
CHO + O ₂	⇌ CO + HO ₂	3.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
CHO + CHO	⇌ CH ₂ O + CO	3.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
3CH ₂ + H	⇌ CH + H ₂	6.00 10 ¹²	0.00	-7.50	(a)
3CH ₂ + O	→ CO + H + H	7.60 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
3CH ₂ + 3CH ₂	⇌ C ₂ H ₂ + H ₂	1.20 10 ¹³	0.00	3.40	(a)
3CH ₂ + 3CH ₂	⇌ C ₂ H ₂ + H + H	1.10 10 ¹⁴	0.00	3.40	(a)
3CH ₂ + CH ₃	⇌ C ₂ H ₄ + H	4.20 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
3CH ₂ + O ₂	⇌ CO + OH + H	1.30 10 ¹³	0.00	6.20	(a)
3CH ₂ + O ₂	⇌ CO ₂ + H ₂	1.20 10 ¹³	0.00	6.20	(a)
1CH ₂ + M1	⇌ 3CH ₂ + M1	1.20 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
1CH ₂ + O ₂	⇌ CO + OH + H	3.10 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
CH ₃ + H	⇌ 1CH ₂ + H ₂	6.00 10 ⁰	0.00	63.20	(a)
3CH ₂ + O	⇌ CO + H ₂	4.40 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
CH ₂ O + M1	⇌ CHO + H + M1	1.40 10 ³⁶	-5.54	404.58	(a)
CH ₂ O + H	⇌ CHO + H ₂	1.27 10 ⁸	1.62	9.00	(a)
CH ₂ O + O	⇌ CHO + OH	4.15 10 ¹¹	0.57	11.60	(a)
CH ₂ O + OH	⇌ CHO + H ₂ O	3.40 10 ⁹	1.18	-1.87	(a)
CH ₂ O + HO ₂	⇌ CHO + H ₂ O ₂	3.00 10 ¹²	0.00	54.70	(a)
CH ₂ O + CH ₃	⇌ CHO + CH ₄	7.83 10 ⁻⁸	6.10	8.20	(a)
CH ₂ O + O ₂	⇌ CHO + HO ₂	6.00 10 ¹³	0.00	170.70	(a)
CH ₂ O + M1	⇌ H ₂ + CO + M1	3.25 10 ³⁶	-5.54	404.58	(a)
CH ₃ + M1	⇌ 3CH ₂ + H + M1	1.00 10 ¹⁶	0.00	379.00	(a)
CH ₃ + M1	⇌ CH + H ₂ + M1	6.90 10 ¹⁴	0.00	345.03	(a)
1CH ₂ + CH ₃	⇌ C ₂ H ₄ + H	1.60 10 ¹³	0.00	-2.38	(a)
CH ₃ + O	⇌ CH ₂ O + H	8.43 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
CH ₄ + M4	⇌ CH ₃ + H + M4	2.40 10 ¹⁶	0.00	439.00	(a)
	LOW	1.29 10 ¹⁸	0.00	379.97	(a)
	TROE	0.00 1350.0	1.0	7830.0	(a)
CH ₃ + OH	→ CH ₃ O + H	4.00 10 ¹⁴	0.00	64.80	(a)
CH ₃ O + H	→ CH ₃ + OH	4.75 10 ¹⁶	-0.13	88.00	(a)
CH ₃ + OH	⇌ 1CH ₂ + H ₂ O	3.00 10 ¹³	0.00	11.64	(a)
CH ₃ + O ₂	⇌ CH ₂ O + OH	1.70 10 ¹¹	0.00	37.40	(a)
CH ₃ + HO ₂	⇌ CH ₃ O + OH	1.60 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
CH ₄ + O ₂	⇌ CH ₃ + HO ₂	3.90 10 ¹³	0.00	238.00	(a)
CH ₃ + CH ₃ + M1	⇌ C ₂ H ₆ + M1	3.61 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
	LOW	3.63 10 ⁴¹	-7.00	11.60	(a)
	TROE	0.62 73.0	1180.0	0.0	(a)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion				$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
				[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
CH3O	+ M1	⇌ CH2O	+ H	+ M1	5.00 10 ¹³	0.00	105.00 (a)
CH3O	+ H	⇌ CH2O	+ H2		1.80 10 ¹³	0.00	0.00 (a)
CH3O	+ O2	⇌ CH2O	+ HO2		3.00 10 ¹⁰	0.00	8.90 (a)
CH2O	+ CH3O	⇌ CH3OH	+ CHO		1.15 10 ¹¹	0.00	5.20 (a)
CH3O	+ O	→ O2	+ CH3		1.32 10 ¹³	0.00	0.00 (a)
CH3	+ O2	→ O	+ CH3O		6.00 10 ¹³	0.00	131.00 (a)
CH3O	+ O	⇌ OH	+ CH2O		1.80 10 ¹²	0.00	0.00 (a)
CH3O	+ OH	⇌ CH2O	+ H2O		1.81 10 ¹³	0.00	0.00 (a)
CH2OH	+ M1	⇌ CH2O	+ H	+ M1	5.00 10 ¹³	0.00	105.00 (a)
CH2OH	+ H	⇌ CH2O	+ H2		3.00 10 ¹³	0.00	0.00 (a)
CH2OH	+ O2	⇌ CH2O	+ HO2		1.57 10 ¹⁵	-1.00	0.00 (a)
CH2OH	+ O2	⇌ CH2O	+ HO2		7.23 10 ¹³	0.00	14.97 (a)
CH2OH	+ H	⇌ CH3	+ OH		1.00 10 ¹³	0.00	0.00 (a)
CH3	+ O2	+ M1	⇌ CH3O2	+ M1	7.80 10 ⁸	1.20	0.00 (a)
			LOW		1.65 10 ²⁶	-3.30	0.00 (a)
			TROE		0.49 2325.5	10.0	0.0 (a)
CH3O2	+ CH2O	⇌ CH3O2H	+ CHO		1.30 10 ¹¹	0.00	37.70 (a)
CH3O2	+ CH3	⇌ CH3O	+ CH3O		1.50 10 ¹³	0.00	-5.00 (a)
CH3O2	+ HO2	⇌ CH3O2H	+ O2		2.40 10 ¹¹	0.00	-6.60 (a)
CH3O2	+ CH3O2	→ CH2O	+ CH3OH + O2		2.80 10 ¹⁰	0.00	-3.30 (a)
CH3O2	+ CH3O2	→ CH3O	+ CH3O + O2		2.70 10 ¹⁰	0.00	-3.30 (a)
CH4	+ H	⇌ H2	+ CH3		1.33 10 ⁴	3.00	33.63 (a)
CH4	+ O	⇌ OH	+ CH3		6.90 10 ⁸	1.56	35.50 (a)
CH4	+ OH	⇌ H2O	+ CH3		1.54 10 ⁷	1.83	11.60 (a)
CH4	+ HO2	⇌ H2O2	+ CH3		1.00 10 ¹³	0.00	103.10 (a)
CH4	+ CH	⇌ C2H4	+ H		3.00 10 ¹³	0.00	-1.70 (a)
CH4	+ 3CH2	⇌ CH3	+ CH3		4.30 10 ¹²	0.00	42.00 (a)
CH3	+ OH	+ M1	⇌ CH3OH	+ M1	6.00 10 ¹³	0.00	0.00 (a)
			LOW		4.56 10 ⁴⁴	-8.20	0.00 (a)
			TROE		0.82 200.0	1438.0	0.0 (a)
CH3OH	+ H	⇌ CH2OH	+ H2		3.10 10 ¹³	0.00	25.50 (a)
CH3OH	+ H	⇌ CH3O	+ H2		9.00 10 ¹²	0.00	25.50 (a)
CH3OH	+ O	⇌ CH2OH	+ OH		3.88 10 ⁵	2.50	12.89 (a)
CH3OH	+ O	⇌ CH3O	+ OH		1.30 10 ⁵	2.50	20.92 (a)
CH3OH	+ OH	⇌ CH2OH	+ H2O		3.00 10 ⁴	2.65	-3.70 (a)
CH3OH	+ OH	⇌ CH3O	+ H2O		5.30 10 ³	2.65	-3.70 (a)
CH3OH	+ HO2	⇌ CH2OH	+ H2O2		6.20 10 ¹²	0.00	81.10 (a)
CH3OH	+ CH3	⇌ CH4	+ CH2OH		3.19 10 ¹	3.17	30.00 (a)
CH3OH	+ CH3	⇌ CH4	+ CH3O		1.41 10 ¹	3.10	29.00 (a)
CH3O	+ CH3OH	⇌ CH2OH	+ CH3OH		1.50 10 ¹²	0.00	29.30 (a)
CH3OH	+ CH2O	⇌ CH3O	+ CH3O		1.53 10 ¹²	0.00	333.20 (a)
CH3OH	+ O2	⇌ HO2	+ CH2OH		2.05 10 ¹³	0.00	189.10 (a)
CH3O2H	⇌ CH3O	+ OH			6.00 10 ¹⁴	0.00	177.10 (a)
OH	+ CH3O2H	⇌ H2O	+ CH3O2		7.30 10 ¹¹	0.00	-1.00 (a)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion				$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
				[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
O	+ CH ₃ O ₂ H	⇌ OH	+ CH ₃ O ₂	1.99 10 ¹³	0.00	19.90	(a)
CH ₃ O ₂	+ H ₂ O ₂	⇌ CH ₃ O ₂ H	+ HO ₂	2.40 10 ¹²	0.00	41.80	(a)
CH ₃ O ₂	+ CH ₄	⇌ CH ₃ O ₂ H	+ CH ₃	1.81 10 ¹¹	0.00	77.80	(a)
CH ₃ O ₂	+ CH ₃ OH	⇌ CH ₃ O ₂ H	+ CH ₂ OH	1.81 10 ¹¹	0.00	57.70	(a)
C ₂ H	+ O	⇌ CO	+ CH	1.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C ₂ H	+ O ₂	⇌ HCCO	+ O	3.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C ₂ H	+ O ₂	⇌ CO ₂	+ CH	9.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C ₂ H	+ CH ₄	⇌ C ₂ H ₂	+ CH ₃	1.81 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
HCCO	+ H	⇌ 3CH ₂	+ CO	1.40 10 ¹⁴	0.00	0.00	(a)
HCCO	+ O	→ CO	+ CO + H	9.64 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
HCCO	+ 3CH ₂	⇌ C ₂ H ₃	+ CO	3.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
HCCO	+ O ₂	→ CO	+ CO + OH	1.63 10 ¹²	0.00	3.60	(e)
C ₂ H ₂	+ M ₁	⇌ C ₂ H	+ H + M ₁	3.60 10 ¹⁶	0.00	446.00	(a)
C ₂ H ₂	+ O ₂	⇌ HCCO	+ OH	2.00 10 ⁸	1.50	126.00	(a)
C ₂ H ₂	+ H	⇌ C ₂ H	+ H ₂	6.02 10 ¹³	0.00	116.40	(a)
C ₂ H ₂	+ O	⇌ 3CH ₂	+ CO	2.20 10 ⁶	2.10	6.57	(a)
C ₂ H ₂	+ O	⇌ HCCO	+ H	5.10 10 ⁶	2.10	6.57	(a)
C ₂ H ₂	+ OH	⇌ H ₂ O	+ C ₂ H	6.20 10 ¹³	0.00	54.20	(a)
C ₂ H ₂	+ C ₂ H	⇌ C ₄ H ₂	+ H	9.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C ₂ H ₂	+ 1CH ₂	⇌ C ₃ H ₄		1.57 10 ¹⁴	0.00	0.00	(e)
C ₂ H ₂	+ 1CH ₂	⇌ C ₃ H ₃	+ H	1.74 10 ¹³	0.00	0.00	(e)
C ₂ H ₂	+ 1CH ₂	⇌ C ₂ H ₂	+ 3CH ₂	4.82 10 ¹³	0.00	0.00	(e)
C ₂ H ₂	+ 3CH ₂	⇌ C ₃ H ₄		1.20 10 ¹³	0.00	27.70	(e)
C ₂ H ₂	+ HCCO	⇌ C ₃ H ₃	+ CO	1.00 10 ¹¹	0.00	12.56	(e)
C ₂ H ₂	+ CH	⇌ C ₂ H	+ 3CH ₂	1.00 10 ¹⁴	0.00	-0.51	(e)
C ₂ H ₂	+ CH	⇌ C ₃ H ₂	+ H	1.00 10 ¹⁴	0.00	-0.51	(e)
CH ₂ CO	+ M ₁	⇌ 3CH ₂	+ CO + M ₁	1.00 10 ¹⁶	0.00	248.00	(a)
CH ₂ CO	+ H	⇌ CH ₃	+ CO	3.00 10 ¹³	0.00	14.10	(a)
CH ₂ CO	+ O	⇌ CH ₂ O	+ CO	7.50 10 ¹¹	0.00	5.70	(a)
CH ₂ CO	+ O	→ CHO	+ H + CO	7.50 10 ¹¹	0.00	5.70	(a)
CH ₂ CO	+ O	⇌ CHO	+ CHO	7.50 10 ¹¹	0.00	5.70	(a)
CH ₂ CO	+ OH	⇌ CH ₃	+ CO ₂	2.52 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
CH ₂ CO	+ OH	⇌ CH ₂ O	+ CHO	4.68 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C ₂ H ₃	+ M ₁	⇌ C ₂ H ₂	+ H + M ₁	1.90 10 ¹⁴	0.00	166.30	(a)
			LOW	1.00 10 ⁴²	-7.50	190.40	(a)
			TROE	0.35	0.0	0.0	(a)
C ₂ H ₃	+ OH	⇌ C ₂ H ₂	+ H ₂ O	5.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C ₂ H ₃	+ H	⇌ C ₂ H ₂	+ H ₂	1.20 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C ₂ H ₃	+ O	⇌ C ₂ H ₂	+ OH	1.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C ₂ H ₃	+ O	⇌ CH ₃	+ CO	1.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C ₂ H ₃	+ O	⇌ CHO	+ 3CH ₂	1.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C ₂ H ₃	+ O ₂	⇌ CH ₂ O	+ CHO	5.39 10 ¹³	-0.42	-0.40	(e)
C ₂ H ₃	+ O ₂	⇌ CH ₂ CHO	+ O	2.46 10 ¹⁵	-0.78	13.12	(e)
C ₂ H ₃	+ O ₂	⇌ C ₂ H ₂	+ HO ₂	1.34 10 ⁶	1.61	-1.61	(e)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion				$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
				[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
CH ₃	+ CO	+ M1	⇌ CH ₃ CO + M1	5.06 10 ¹¹	0.00	28.77	(a)
			LOW	3.11 10 ¹⁴	0.00	15.88	(a)
			TROE	0.50	0.0	0.0	(a)
CH ₃ CO	+ H	⇌ CH ₂ CO	+ H ₂	2.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
CH ₂ CHO	+ H	⇌ CH ₂ CO	+ H ₂	2.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C ₂ H ₄	+ M1	⇌ C ₂ H ₂	+ H ₂ + M1	1.00 10 ¹⁷	0.00	300.00	(a)
C ₂ H ₄	+ M1	⇌ C ₂ H ₃	+ H + M1	7.40 10 ¹⁷	0.00	404.00	(a)
C ₂ H ₄	+ H	⇌ C ₂ H ₃	+ H ₂	5.20 10 ¹⁴	0.00	62.40	(a)
C ₂ H ₄	+ O	⇌ CH ₂ CHO	+ H	4.80 10 ⁶	1.88	0.75	(a)
C ₂ H ₄	+ O	⇌ CHO	+ CH ₃	8.10 10 ⁶	1.88	0.75	(a)
C ₂ H ₄	+ O	⇌ CH ₂ CO	+ H ₂	6.80 10 ⁵	1.88	0.75	(a)
C ₂ H ₄	+ OH	⇌ C ₂ H ₃	+ H ₂ O	2.05 10 ¹³	0.00	24.90	(a)
C ₂ H ₄	+ 1CH ₂	⇌ C ₃ H ₆		7.24 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C ₂ H ₄	+ 3CH ₂	⇌ C ₃ H ₆		1.90 10 ¹¹	0.00	22.12	(e)
C ₂ H ₄	+ 3CH ₂	⇌ C ₃ H ₅	+ H	3.00 10 ¹²	0.00	22.12	(e)
C ₂ H ₄	+ CH	⇌ C ₃ H ₄	+ H	1.32 10 ¹⁴	0.00	-1.44	(a)
C ₂ H ₄	+ CH ₃	⇌ C ₂ H ₃	+ CH ₄	3.50 10 ¹²	0.00	46.60	(a)
CH ₃ CHO	+ M1	⇌ CH ₃	+ CHO + M1	2.20 10 ¹⁵	0.00	342.80	(a)
			LOW	5.10 10 ¹²	0.00	131.40	(a)
			TROE	0.50	0.0	0.0	(a)
CH ₃ CHO	+ H	⇌ CH ₃ CO	+ H ₂	2.15 10 ⁹	1.16	10.00	(a)
CH ₃ CHO	+ H	⇌ CH ₂ CHO	+ H ₂	1.85 10 ⁹	1.16	10.00	(a)
CH ₃ CHO	+ O	⇌ CH ₃ CO	+ OH	5.60 10 ¹²	0.00	7.60	(a)
CH ₃ CHO	+ O	⇌ CH ₂ CHO	+ OH	2.40 10 ¹¹	0.00	7.60	(a)
CH ₃ CHO	+ O ₂	⇌ CH ₃ CO	+ HO ₂	4.00 10 ¹³	0.00	164.30	(a)
CH ₃ CHO	+ OH	⇌ CH ₃ CO	+ H ₂ O	2.30 10 ¹⁰	0.73	-4.60	(a)
CH ₃ CHO	+ HO ₂	⇌ CH ₃ CO	+ H ₂ O ₂	3.10 10 ¹²	0.00	50.00	(a)
CH ₃ CHO	+ 3CH ₂	⇌ CH ₃ CO	+ CH ₃	2.50 10 ¹²	0.00	15.90	(a)
CH ₃ CHO	+ CH ₃	⇌ CH ₃ CO	+ CH ₄	2.05 10 ⁻⁶	5.60	10.30	(a)
CH ₃ CHO	+ OH	⇌ CH ₂ CHO	+ H ₂ O	5.00 10 ⁸	0.73	-4.60	(a)
C ₂ H ₄	+ H	+ M1	→ C ₂ H ₅ + M1	3.97 10 ⁹	1.28	5.40	(a)
			LOW	6.98 10 ¹⁸	0.00	3.20	(a)
			TROE	0.76	40.0	1025.0	0.0 (a)
C ₂ H ₅	+ M1	→ C ₂ H ₄	+ H + M1	8.20 10 ¹³	0.00	166.80	(a)
			LOW	3.40 10 ¹⁷	0.00	139.60	(a)
			TROE	0.75	97.0	1379.0	0.0 (a)
C ₂ H ₅	+ H	⇌ CH ₃	+ CH ₃	6.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C ₂ H ₅	+ O	⇌ CH ₃ CHO	+ H	5.32 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C ₂ H ₅	+ O	⇌ CH ₂ O	+ CH ₃	1.30 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C ₂ H ₅	+ O ₂	⇌ C ₂ H ₄	+ HO ₂	1.00 10 ¹⁰	0.00	-9.10	(a)
C ₂ H ₅	+ CH ₃	⇌ C ₂ H ₄	+ CH ₄	1.14 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C ₂ H ₅	+ C ₂ H ₅	⇌ C ₂ H ₄	+ C ₂ H ₆	1.40 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C ₂ H ₅ O	⇌ CH ₃ CHO	+ H		2.00 10 ¹⁴	0.00	97.00	(a)
C ₂ H ₅ O	⇌ CH ₂ O	+ CH ₃		8.00 10 ¹³	0.00	90.00	(a)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion				$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
				[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
C2H5O	+ O2	⇌	CH3CHO + HO2	6.00 10 ¹⁰	0.00	7.00	(a)
C2H5O	+ OH	⇌	CH3CHO + H2O	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(a)
C2H5O	+ H	⇌	CH3CHO + H2	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(a)
C2H5O	+ O	⇌	CH3CHO + OH	1.21 10 ¹⁴	0.00	0.00	(a)
CH3CHOH	⇌	CH3CHO + H		1.00 10 ¹⁴	0.00	105.00	(a)
CH3CHOH	+ H	⇌	CH3CHO + H2	3.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
CH3CHOH	+ OH	⇌	CH3CHO + H2O	1.51 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
CH3CHOH	+ O	⇌	CH3CHO + OH	1.20 10 ¹⁴	0.00	0.00	(a)
CH3CHOH	+ O2	⇌	CH3CHO + HO2	1.20 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
CH2CH2OH	⇌	C2H4 + OH		1.00 10 ¹⁴	0.00	140.00	(a)
CH2CH2OH	+ H	⇌	CH3CHO + H2	5.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C2H5OH	⇌	CH3 + CH2OH		3.10 10 ¹⁵	0.00	337.20	(a)
C2H5OH	⇌	C2H5 + OH		5.00 10 ¹⁶	0.00	381.60	(a)
C2H5OH	⇌	C2H4 + H2O		1.00 10 ¹⁴	0.00	320.90	(a)
C2H5OH	+ OH	⇌	CH3CHOH + H2O	5.25 10 ⁶	2.00	1.90	(a)
C2H5OH	+ OH	⇌	C2H5O + H2O	1.15 10 ⁶	2.00	3.80	(a)
C2H5OH	+ OH	⇌	CH2CH2OH + H2O	8.13 10 ⁶	2.00	2.50	(a)
C2H5OH	+ O	⇌	CH3CHOH + OH	7.94 10 ¹²	0.00	13.60	(a)
C2H5OH	+ O	⇌	C2H5O + OH	4.79 10 ¹³	0.00	28.70	(a)
C2H5OH	+ O	⇌	CH2CH2OH + OH	1.00 10 ¹⁴	0.00	31.30	(a)
C2H5OH	+ H	⇌	CH3CHOH + H2	4.40 10 ¹²	0.00	19.10	(a)
C2H5OH	+ H	⇌	C2H5 + H2O	5.90 10 ¹¹	0.00	14.40	(a)
C2H5OH	+ HO2	⇌	CH3CHOH + H2O2	6.30 10 ¹²	0.00	81.10	(a)
C2H5OH	+ CH3	⇌	CH3CHOH + CH4	2.04 10 ¹¹	0.00	36.40	(a)
C2H5OH	+ CH3	⇌	CH2CH2OH + CH4	2.04 10 ¹¹	0.00	36.40	(a)
C2H5OH	+ CH3	⇌	C2H5O + CH4	7.49 10 ¹⁰	0.00	39.30	(a)
C2H5OH	+ CH3O	⇌	CH3CHOH + CH3OH	2.00 10 ¹¹	0.00	29.30	(a)
C2H5OH	+ CH2O	⇌	C2H5O + CH3O	1.53 10 ¹²	0.00	333.20	(a)
C2H5OH	+ C2H5O	⇌	C2H5OH + CH3CHOH	2.00 10 ¹¹	0.00	29.30	(a)
C2H6	+ H	⇌	C2H5 + H2	1.55 10 ⁹	1.50	31.10	(a)
C2H6	+ O	⇌	C2H5 + OH	1.00 10 ⁹	1.50	24.40	(a)
C2H6	+ OH	⇌	C2H5 + H2O	7.20 10 ⁶	2.00	3.60	(a)
C2H6	+ HO2	⇌	C2H5 + H2O2	1.33 10 ¹³	0.00	85.90	(a)
C2H6	+ O2	⇌	C2H5 + HO2	6.00 10 ¹³	0.00	217.00	(a)
C2H6	+ 3CH2	⇌	C2H5 + CH3	2.20 10 ¹³	0.00	36.30	(a)
C2H6	+ CH3	⇌	C2H5 + CH4	1.50 10 ⁻⁷	6.00	25.40	(a)
C2H6	+ CH	⇌	C2H4 + CH3	1.08 10 ¹⁴	0.00	-1.10	(a)
C3H4	+ O	⇌	CH2O + C2H2	1.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C3H4	+ O	⇌	CHO + C2H3	1.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C3H4	+ OH	⇌	CH2O + C2H3	1.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C3H4	+ OH	⇌	CHO + C2H4	1.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C3H4	+ M1	⇌	H + C3H3 + M1	1.00 10 ¹⁷	0.00	293.00	(a)
C3H4	+ H	⇌	CH3 + C2H2	2.00 10 ¹³	0.00	10.00	(a)
C3H4	+ H	⇌	H2 + C3H3	1.00 10 ¹²	0.00	6.30	(a)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion				$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
				[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
C3H4	+ C2H	⇌ C2H2	+ C3H3	1.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C3H4	+ CH3	⇌ C3H3	+ CH4	2.00 10 ¹²	0.00	32.20	(a)
C3H4	+ OH	⇌ C3H3	+ H2O	2.00 10 ⁷	2.00	4.19	(e)
C3H5	⇌ C3H4	+ H		3.98 10 ¹³	0.00	293.10	(a)
C3H5	+ H	⇌ C3H4	+ H2	1.80 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C3H5	+ O2	⇌ C3H4	+ HO2	1.00 10 ¹²	0.00	94.70	(a)
C3H5	+ OH	⇌ C3H4	+ H2O	6.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C3H6	+ O2	⇌ C3H5	+ HO2	1.90 10 ¹²	0.00	163.80	(a)
C3H5	+ CH3	⇌ C3H4	+ CH4	2.10 10 ¹¹	0.00	0.00	(a)
C3H5	+ C3H5	⇌ C3H6	+ C3H4	6.02 10 ¹⁰	0.00	-1.10	(a)
CH3	+ C2H2	⇌ C3H5		6.00 10 ¹¹	0.00	32.40	(a)
C3H6	⇌ C3H5	+ H		1.00 10 ¹³	0.00	326.00	(a)
C3H6	⇌ C2H3	+ CH3		1.10 10 ²¹	-1.20	408.80	(a)
H	+ C3H6	⇌ C3H5	+ H2	5.00 10 ¹²	0.00	6.30	(a)
C3H6	+ O	⇌ C2H4	+ CH2O	5.90 10 ¹³	0.00	21.00	(a)
C3H6	+ O	⇌ C2H5	+ CHO	3.60 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C3H6	+ O	⇌ CH3	+ CH3CO	5.00 10 ¹²	0.00	2.50	(a)
C3H6	+ OH	⇌ C2H5	+ CH2O	7.90 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C3H6	+ OH	⇌ CH3	+ CH3CHO	5.10 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C3H6	+ OH	⇌ C3H5	+ H2O	4.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
CH3	+ C3H6	⇌ CH4	+ C3H5	8.91 10 ¹⁰	0.00	35.60	(a)
C3H6	+ C2H5	⇌ C3H5	+ C2H6	1.00 10 ¹¹	0.00	38.50	(a)
N-C3H7	⇌ CH3	+ C2H4		9.60 10 ¹³	0.00	129.80	(a)
N-C3H7	⇌ H	+ C3H6		1.25 10 ¹⁴	0.00	154.90	(a)
N-C3H7	+ O2	⇌ C3H6	+ HO2	1.00 10 ¹²	0.00	20.90	(a)
I-C3H7	⇌ H	+ C3H6		6.30 10 ¹³	0.00	154.50	(a)
I-C3H7	⇌ CH3	+ C2H4		2.00 10 ¹⁰	0.00	123.50	(a)
I-C3H7	+ O2	⇌ C3H6	+ HO2	1.00 10 ¹²	0.00	20.90	(a)
C3H8	+ M1	⇌ CH3	+ C2H5	1.10 10 ¹⁷	0.00	353.10	(a)
			LOW	2.24 10 ¹⁹	0.00	271.87	(a)
			TROE	0.76	1946.0	38.0	0.0 (a)
H	+ C3H8	⇌ H2	+ N-C3H7	1.30 10 ¹⁴	0.00	40.60	(a)
H	+ C3H8	⇌ H2	+ I-C3H7	1.00 10 ¹⁴	0.00	34.90	(a)
C3H8	+ O	⇌ N-C3H7	+ OH	3.00 10 ¹³	0.00	24.10	(a)
C3H8	+ O	⇌ I-C3H7	+ OH	2.60 10 ¹³	0.00	18.70	(a)
C3H8	+ OH	⇌ N-C3H7	+ H2O	3.70 10 ¹²	0.00	6.90	(a)
C3H8	+ OH	⇌ I-C3H7	+ H2O	2.80 10 ¹²	0.00	3.60	(a)
C3H8	+ HO2	→ N-C3H7	+ H2O2	1.14 10 ¹³	0.00	81.20	(a)
N-C3H7	+ H2O2	→ C3H8	+ HO2	2.33 10 ¹²	0.00	41.10	(a)
C3H8	+ HO2	→ I-C3H7	+ H2O2	3.40 10 ¹²	0.00	71.20	(a)
I-C3H7	+ H2O2	→ C3H8	+ HO2	4.16 10 ¹¹	0.00	31.10	(a)
CH3	+ C3H8	→ CH4	+ N-C3H7	4.00 10 ¹¹	0.00	39.80	(a)
CH4	+ N-C3H7	→ CH3	+ C3H8	3.12 10 ¹²	0.00	68.90	(a)
CH3	+ C3H8	→ CH4	+ I-C3H7	1.30 10 ¹²	0.00	48.60	(a)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion				$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.	
				[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]		
CH ₄	+ I-C ₃ H ₇	→ CH ₃	+ C ₃ H ₈	1.01 10 ¹³	0.00	77.70	(a)	
C ₃ H ₈	+ O ₂	→ N-C ₃ H ₇	+ HO ₂	2.52 10 ¹³	0.00	205.20	(a)	
N-C ₃ H ₇	+ HO ₂	→ C ₃ H ₈	+ O ₂	2.08 10 ¹²	0.00	0.00	(a)	
C ₃ H ₈	+ O ₂	→ I-C ₃ H ₇	+ HO ₂	2.00 10 ¹³	0.00	199.30	(a)	
I-C ₃ H ₇	+ HO ₂	→ C ₃ H ₈	+ O ₂	2.08 10 ¹²	0.00	0.00	(a)	
C ₃ H ₈	+ CH ₃ O	→ N-C ₃ H ₇	+ CH ₃ OH	3.00 10 ¹¹	0.00	29.30	(a)	
N-C ₃ H ₇	+ CH ₃ OH	→ C ₃ H ₈	+ CH ₃ O	1.22 10 ¹⁰	0.00	38.50	(a)	
C ₃ H ₈	+ CH ₃ O	→ I-C ₃ H ₇	+ CH ₃ OH	3.00 10 ¹¹	0.00	29.30	(a)	
I-C ₃ H ₇	+ CH ₃ OH	→ C ₃ H ₈	+ CH ₃ O	1.22 10 ¹⁰	0.00	38.50	(a)	
13BUDIEN	⇌ C ₂ H ₃	+ C ₂ H ₃		4.03 10 ¹⁹	-1.00	411.00	(a)	
C ₂ H ₃	+ C ₂ H ₄	⇌ 13BUDIEN	+ H	1.00 10 ¹¹	0.00	30.50	(a)	
C ₄ H ₇	⇌ 13BUDIEN	+ H		1.20 10 ¹⁴	0.00	206.40	(a)	
C ₄ H ₇	⇌ C ₂ H ₄	+ C ₂ H ₃		1.00 10 ¹¹	0.00	154.90	(a)	
H	+ C ₄ H ₇	⇌ 13BUDIEN	+ H ₂	3.16 10 ¹²	0.00	0.00	(a)	
C ₄ H ₇	+ O ₂	⇌ 13BUDIEN	+ HO ₂	1.00 10 ¹¹	0.00	0.00	(a)	
C ₄ H ₇	+ C ₄ H ₇	⇌ 13BUDIEN	+ 1-C ₄ H ₈	3.16 10 ¹²	0.00	0.00	(a)	
C ₄ H ₇	+ CH ₃	⇌ 13BUDIEN	+ CH ₄	1.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)	
C ₄ H ₇	+ C ₂ H ₃	⇌ 13BUDIEN	+ C ₂ H ₄	4.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)	
C ₄ H ₇	+ C ₂ H ₅	⇌ 13BUDIEN	+ C ₂ H ₆	4.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)	
C ₄ H ₇	+ C ₂ H ₅	⇌ 1-C ₄ H ₈	+ C ₂ H ₄	5.00 10 ¹¹	0.00	0.00	(a)	
C ₄ H ₇	+ C ₂ H ₅	⇌ 2-C ₄ H ₈	+ C ₂ H ₄	5.00 10 ¹¹	0.00	0.00	(a)	
C ₄ H ₇	+ C ₂ H ₅	⇌ C-2-C ₄ H ₈	+ C ₂ H ₄	5.00 10 ¹¹	0.00	0.00	(a)	
C ₄ H ₇	+ C ₃ H ₅	⇌ 13BUDIEN	+ C ₃ H ₆	4.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)	
1-C ₄ H ₈	⇌ 2-C ₄ H ₈			4.00 10 ¹¹	0.00	251.00	(a)	
1-C ₄ H ₈	⇌ C-2-C ₄ H ₈			4.00 10 ¹¹	0.00	251.00	(a)	
1-C ₄ H ₈	⇌ C ₃ H ₅	+ CH ₃		8.00 10 ¹⁶	0.00	307.40	(a)	
1-C ₄ H ₈	⇌ C ₂ H ₃	+ C ₂ H ₅		2.00 10 ¹⁸	-1.00	405.20	(a)	
1-C ₄ H ₈	⇌ H	+ C ₄ H ₇		4.11 10 ¹⁸	-1.00	407.70	(a)	
1-C ₄ H ₈	+ H	⇌ C ₄ H ₇	+ H ₂	5.00 10 ¹³	0.00	16.30	(a)	
1-C ₄ H ₈	+ O	⇌ CH ₃ CHO	+ C ₂ H ₄	1.26 10 ¹²	0.00	3.60	(a)	
1-C ₄ H ₈	+ O	⇌ CH ₃	+ C ₂ H ₅	+ CO	1.63 10 ¹³	0.00	3.60	(a)
1-C ₄ H ₈	+ O	⇌ C ₃ H ₆	+ CH ₂ O	2.51 10 ¹²	0.00	0.00	(a)	
1-C ₄ H ₈	+ O	⇌ C ₄ H ₇	+ OH	1.30 10 ¹³	0.00	18.80	(a)	
1-C ₄ H ₈	+ OH	⇌ CH ₃ CHO	+ C ₂ H ₅	1.00 10 ¹¹	0.00	0.00	(a)	
1-C ₄ H ₈	+ OH	⇌ CH ₃	+ C ₂ H ₆	+ CO	1.00 10 ¹⁰	0.00	0.00	(a)
1-C ₄ H ₈	+ OH	⇌ N-C ₃ H ₇	+ CH ₂ O	6.50 10 ¹²	0.00	0.00	(a)	
1-C ₄ H ₈	+ OH	⇌ C ₄ H ₇	+ H ₂ O	1.75 10 ¹³	0.00	29.10	(a)	
1-C ₄ H ₈	+ CH ₃	⇌ C ₄ H ₇	+ CH ₄	1.00 10 ¹¹	0.00	30.60	(a)	
1-C ₄ H ₈	+ O ₂	⇌ C ₄ H ₇	+ HO ₂	4.00 10 ¹²	0.00	167.40	(a)	
1-C ₄ H ₈	+ HO ₂	⇌ C ₄ H ₇	+ H ₂ O ₂	1.00 10 ¹¹	0.00	71.40	(a)	
1-C ₄ H ₈	+ C ₂ H ₅	⇌ C ₄ H ₇	+ C ₂ H ₆	1.00 10 ¹¹	0.00	33.50	(a)	
1-C ₄ H ₈	+ C ₃ H ₅	⇌ C ₄ H ₇	+ C ₃ H ₆	8.00 10 ¹⁰	0.00	51.90	(a)	
1-C ₄ H ₈	+ C ₄ H ₇	⇌ C ₄ H ₇	+ 2-C ₄ H ₈	3.98 10 ¹⁰	0.00	51.90	(a)	
1-C ₄ H ₈	+ C ₄ H ₇	⇌ C ₄ H ₇	+ C-2-C ₄ H ₈	3.98 10 ¹⁰	0.00	51.90	(a)	

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion				$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
				[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
2-C4H8	⇌ H	+ C4H7		4.11 10 ¹⁸	-1.00	407.70	(a)
2-C4H8	⇌ CH3	+ C3H5		6.50 10 ¹⁴	0.00	298.30	(a)
2-C4H8	+ H	⇌ C4H7	+ H2	5.00 10 ¹²	0.00	14.60	(a)
2-C4H8	+ O	⇌ C2H4	+ CH3CHO	1.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
2-C4H8	+ O	⇌ I-C3H7	+ CHO	6.03 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
2-C4H8	+ OH	⇌ C4H7	+ H2O	1.01 10 ¹⁴	0.00	12.80	(a)
2-C4H8	+ OH	⇌ C2H5	+ CH3CHO	1.51 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
2-C4H8	+ CH3	⇌ C4H7	+ CH4	1.00 10 ¹¹	0.00	34.30	(a)
C-2-C4H8	⇌ 2-C4H8			1.00 10 ¹³	0.00	259.40	(a)
C-2-C4H8	⇌ 13BUDIEN	+ H2		1.00 10 ¹³	0.00	274.10	(a)
C-2-C4H8	⇌ C4H7	+ H		4.07 10 ¹⁸	-1.00	407.30	(a)
C-2-C4H8	⇌ C3H5	+ CH3		1.25 10 ¹⁵	0.00	298.30	(a)
C-2-C4H8	+ H	⇌ C4H7	+ H2	1.00 10 ¹²	0.00	14.60	(a)
C-2-C4H8	+ OH	⇌ C4H7	+ H2O	1.26 10 ¹⁴	0.00	12.80	(a)
C-2-C4H8	+ OH	⇌ C2H5	+ CH3CHO	1.40 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C-2-C4H8	+ O	⇌ I-C3H7	+ CHO	6.03 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C-2-C4H8	+ O	⇌ C2H4	+ CH3CHO	1.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C-2-C4H8	+ CH3	⇌ C4H7	+ CH4	1.00 10 ¹¹	0.00	34.30	(a)
P-C4H9	⇌ C2H5	+ C2H4		2.50 10 ¹³	0.00	120.60	(a)
P-C4H9	⇌ 1-C4H8	+ H		1.26 10 ¹³	0.00	161.60	(a)
P-C4H9	+ O2	⇌ 1-C4H8	+ HO2	1.00 10 ¹²	0.00	8.40	(a)
S-C4H9	⇌ 1-C4H8	+ H		2.00 10 ¹³	0.00	169.20	(a)
S-C4H9	⇌ 2-C4H8	+ H		5.00 10 ¹³	0.00	158.70	(a)
S-C4H9	⇌ C-2-C4H8	+ H		5.00 10 ¹³	0.00	158.70	(a)
S-C4H9	⇌ C3H6	+ CH3		4.00 10 ¹⁴	0.00	139.00	(a)
S-C4H9	+ O2	⇌ 1-C4H8	+ HO2	2.00 10 ¹²	0.00	18.80	(a)
S-C4H9	+ O2	⇌ 2-C4H8	+ HO2	2.00 10 ¹³	0.00	17.80	(a)
S-C4H9	+ O2	⇌ C-2-C4H8	+ HO2	2.00 10 ¹³	0.00	17.80	(a)
C2H5	+ C2H5	⇌ C4H10		8.00 10 ¹²	0.00	0.00	(a)
C4H10	→ N-C3H7	+ CH3		1.00 10 ¹⁷	0.00	357.60	(a)
N-C3H7	+ CH3	→ C4H10		2.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C4H10	+ H	→ P-C4H9	+ H2	5.63 10 ⁷	2.00	32.20	(a)
P-C4H9	+ H2	→ C4H10	+ H	9.12 10 ¹²	0.00	60.60	(a)
C4H10	+ H	→ S-C4H9	+ H2	1.75 10 ⁷	2.00	20.90	(a)
S-C4H9	+ H2	→ C4H10	+ H	1.54 10 ¹³	0.00	66.50	(a)
C4H10	+ O	→ P-C4H9	+ OH	1.13 10 ¹⁴	0.00	32.90	(a)
P-C4H9	+ OH	→ C4H10	+ O	1.48 10 ¹³	0.00	51.30	(a)
C4H10	+ O	→ S-C4H9	+ OH	5.62 10 ¹³	0.00	21.80	(a)
S-C4H9	+ OH	→ C4H10	+ O	7.35 10 ¹²	0.00	40.20	(a)
C4H10	+ OH	→ P-C4H9	+ H2O	4.13 10 ⁷	1.70	3.20	(a)
P-C4H9	+ H2O	→ C4H10	+ OH	7.17 10 ⁷	1.70	93.30	(a)
C4H10	+ OH	→ S-C4H9	+ H2O	7.23 10 ⁷	1.60	-1.00	(a)
S-C4H9	+ H2O	→ C4H10	+ OH	1.28 10 ⁸	1.60	89.10	(a)
C4H10	+ HO2	→ P-C4H9	+ H2O2	1.14 10 ¹³	0.00	81.20	(a)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion		$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
		[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
P-C4H9 + H2O2	→ C4H10 + HO2	4.58 10 ¹²	0.00	41.10	(a)
C4H10 + HO2	→ S-C4H9 + H2O2	6.80 10 ¹²	0.00	71.20	(a)
S-C4H9 + H2O2	→ C4H10 + HO2	1.63 10 ¹²	0.00	31.00	(a)
C4H10 + CH3	→ P-C4H9 + CH4	1.30 10 ¹²	0.00	48.60	(a)
P-C4H9 + CH4	→ C4H10 + CH3	1.01 10 ¹³	0.00	77.70	(a)
C4H10 + CH3	→ S-C4H9 + CH4	8.00 10 ¹¹	0.00	39.80	(a)
S-C4H9 + CH4	→ C4H10 + CH3	6.24 10 ¹²	0.00	68.90	(a)
C4H10 + O2	→ P-C4H9 + HO2	2.50 10 ¹³	0.00	205.20	(a)
P-C4H9 + HO2	→ C4H10 + O2	2.50 10 ¹²	0.00	-9.20	(a)
C4H10 + O2	→ S-C4H9 + HO2	4.00 10 ¹³	0.00	199.30	(a)
S-C4H9 + HO2	→ C4H10 + O2	4.07 10 ¹²	0.00	-15.20	(a)
C4H10 + CH3O	→ P-C4H9 + CH3OH	3.00 10 ¹¹	0.00	29.30	(a)
P-C4H9 + CH3OH	→ C4H10 + CH3O	1.22 10 ¹⁰	0.00	209.40	(a)
C4H10 + CH3O	→ S-C4H9 + CH3OH	6.00 10 ¹¹	0.00	29.30	(a)
S-C4H9 + CH3OH	→ C4H10 + CH3O	2.44 10 ¹⁰	0.00	209.40	(a)
CH + H	⇌ C + H2	1.20 10 ¹⁴	0.00	0.00	(a)
C + O2	⇌ CO + O	5.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C2H5 + C3H6	→ 2-C5H11	6.30 10 ¹⁰	0.00	29.30	(a)
N-C3H7 + 1-C4H8	→ 3-C7H15	6.30 10 ¹⁰	0.00	29.30	(a)
N-C3H7 + C3H6	→ 2-C6H13	6.30 10 ¹⁰	0.00	29.30	(a)
N-C3H7 + C2H4	→ 1-C5H11	6.30 10 ¹⁰	0.00	29.30	(a)
1-C4H8 + C2H5	→ 3-C6H13	6.30 10 ¹⁰	0.00	29.30	(a)
P-C4H9 + C3H6	→ 2-C7H15	6.30 10 ¹⁰	0.00	29.30	(a)
P-C4H9 + C2H4	→ 1-C6H13	6.30 10 ¹⁰	0.00	29.30	(a)
1C5H9-1	→ C2H2 + N-C3H7	2.51 10 ¹³	0.00	125.50	(a)
1C5H9-2	→ C3H4 + C2H5	2.51 10 ¹³	0.00	125.50	(a)
4C5H9-1	→ C3H6 + C2H3	2.51 10 ¹³	0.00	125.50	(a)
5C5H9-2	→ C3H5 + C2H4	2.51 10 ¹³	0.00	125.50	(a)
1-C5H10 + C2H5	→ 4-C7H15	1.26 10 ¹¹	0.00	29.30	(a)
1-C5H10 + CH3	→ 3-C6H13	6.30 10 ¹⁰	0.00	29.30	(a)
1-C5H10	→ C2H5 + C3H5	3.60 10 ¹⁵	0.00	299.00	(a)
2-C5H10	→ C4H7 + CH3	3.60 10 ¹⁵	0.00	299.00	(a)
1-C5H10 + CH3	→ 4C5H9-1 + CH4	1.50 10 ¹¹	0.00	30.60	(a)
1-C5H10 + HO2	→ 4C5H9-1 + H2O2	8.50 10 ¹¹	0.00	30.00	(a)
1-C5H10 + OH	→ 4C5H9-1 + H2O	2.63 10 ¹³	0.00	29.10	(a)
1-C5H10 + O2	→ 4C5H9-1 + HO2	6.00 10 ¹²	0.00	167.40	(a)
1-C5H10 + O	→ 4C5H9-1 + OH	1.95 10 ¹³	0.00	18.80	(a)
1-C5H10 + H	→ 4C5H9-1 + H2	7.50 10 ¹³	0.00	16.30	(a)
2-C5H10 + CH3	→ 5C5H9-2 + CH4	1.50 10 ¹¹	0.00	30.60	(a)
2-C5H10 + HO2	→ 5C5H9-2 + H2O2	8.50 10 ¹¹	0.00	30.00	(a)
2-C5H10 + OH	→ 5C5H9-2 + H2O	2.63 10 ¹³	0.00	29.10	(a)
2-C5H10 + O2	→ 5C5H9-2 + HO2	6.00 10 ¹²	0.00	167.40	(a)
2-C5H10 + O	→ 5C5H9-2 + OH	1.95 10 ¹³	0.00	18.80	(a)
2-C5H10 + H	→ 5C5H9-2 + H2	7.50 10 ¹³	0.00	16.30	(a)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion		$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
		[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
1-C5H10 + O	→ P-C4H9 + CHO	8.00 10 ¹²	0.00	-16.74	(a)
1-C5H10 + OH	→ P-C4H9 + CH2O	2.00 10 ¹⁰	0.00	0.00	(a)
2-C5H11	→ C2H5 + C3H6	2.00 10 ¹³	0.00	119.60	(a)
1-C5H11	→ N-C3H7 + C2H4	2.00 10 ¹³	0.00	119.60	(a)
1-C5H11 + C2H4	→ 1-C7H15	6.30 10 ¹⁰	0.00	29.30	(a)
2-C5H11	→ 1-C5H11	3.00 10 ¹¹	0.00	88.30	(a)
1-C5H11	→ 2-C5H11	2.00 10 ¹¹	0.00	75.66	(a)
2-C5H11 + O2	→ 1-C5H10 + HO2	9.99 10 ¹¹	0.00	8.40	(a)
2-C5H11 + O2	→ 2-C5H10 + HO2	2.00 10 ¹²	0.00	18.80	(a)
1-C5H11 + O2	→ 1-C5H10 + HO2	2.00 10 ¹²	0.00	18.80	(a)
1C6H11-2	→ C3H4 + N-C3H7	2.51 10 ¹³	0.00	125.50	(a)
4C6H11-1	→ 1-C4H8 + C2H3	2.51 10 ¹³	0.00	125.50	(a)
5C6H11-2	→ C3H6 + C3H5	2.51 10 ¹³	0.00	125.50	(a)
1C6H11-3	→ C4H7 + C2H4	2.51 10 ¹³	0.00	125.50	(a)
1-C6H12 + CH3	→ 3-C7H15	6.30 10 ¹⁰	0.00	29.30	(a)
1-C6H12	→ N-C3H7 + C3H5	3.60 10 ¹⁵	0.00	299.00	(a)
1-C6H12	→ C4H7 + C2H5	3.60 10 ¹⁵	0.00	299.00	(a)
2-C6H12	→ C2H5 + C4H7	3.60 10 ¹⁵	0.00	299.00	(a)
3-C6H12	→ 1C5H9-2 + CH3	3.60 10 ¹⁵	0.00	299.00	(a)
1-C6H12 + CH3	→ 4C6H11-1 + CH4	1.50 10 ¹¹	0.00	30.60	(a)
1-C6H12 + HO2	→ 4C6H11-1 + H2O2	8.50 10 ¹¹	0.00	30.00	(a)
1-C6H12 + OH	→ 4C6H11-1 + H2O	2.63 10 ¹³	0.00	29.10	(a)
1-C6H12 + O2	→ 4C6H11-1 + HO2	6.00 10 ¹²	0.00	167.40	(a)
1-C6H12 + O	→ 4C6H11-1 + OH	1.95 10 ¹³	0.00	18.80	(a)
1-C6H12 + H	→ 4C6H11-1 + H2	7.50 10 ¹³	0.00	16.30	(a)
2-C6H12 + CH3	→ 5C6H11-2 + CH4	1.50 10 ¹¹	0.00	30.60	(a)
2-C6H12 + HO2	→ 5C6H11-2 + H2O2	8.50 10 ¹¹	0.00	30.00	(a)
2-C6H12 + OH	→ 5C6H11-2 + H2O	2.63 10 ¹³	0.00	29.10	(a)
2-C6H12 + O2	→ 5C6H11-2 + HO2	6.00 10 ¹²	0.00	167.40	(a)
2-C6H12 + O	→ 5C6H11-2 + OH	1.95 10 ¹³	0.00	18.80	(a)
2-C6H12 + H	→ 5C6H11-2 + H2	7.50 10 ¹³	0.00	16.30	(a)
3-C6H12 + CH3	→ 1C6H11-3 + CH4	3.00 10 ¹¹	0.00	30.60	(a)
3-C6H12 + HO2	→ 1C6H11-3 + H2O2	1.70 10 ¹²	0.00	30.00	(a)
3-C6H12 + OH	→ 1C6H11-3 + H2O	5.25 10 ¹³	0.00	29.10	(a)
3-C6H12 + O2	→ 1C6H11-3 + HO2	1.20 10 ¹³	0.00	167.40	(a)
3-C6H12 + O	→ 1C6H11-3 + OH	3.90 10 ¹³	0.00	18.80	(a)
3-C6H12 + H	→ 1C6H11-3 + H2	1.50 10 ¹⁴	0.00	16.30	(a)
1-C6H12 + O	→ 1-C5H11 + CHO	8.00 10 ¹²	0.00	-16.74	(a)
1-C6H12 + OH	→ 1-C5H11 + CH2O	2.00 10 ¹⁰	0.00	0.00	(a)
2-C6H13	→ N-C3H7 + C3H6	2.00 10 ¹³	0.00	119.60	(a)
3-C6H13	→ 1-C4H8 + C2H5	2.00 10 ¹³	0.00	119.60	(a)
3-C6H13	→ 1-C5H10 + CH3	8.00 10 ¹²	0.00	138.20	(a)
1-C6H13	→ P-C4H9 + C2H4	2.00 10 ¹³	0.00	119.60	(a)
2-C6H13	→ 1-C6H13	3.00 10 ¹¹	0.00	58.94	(a)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion		$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
		[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
3-C6H13	→ 1-C6H13	3.00 10 ¹¹	0.00	88.30	(a)
1-C6H13	→ 3-C6H13	2.00 10 ¹¹	0.00	75.66	(a)
1-C6H13	→ 2-C6H13	2.00 10 ¹¹	0.00	46.40	(a)
2-C6H13	+ O2 → 1-C6H12 + HO2	9.99 10 ¹¹	0.00	8.40	(a)
2-C6H13	+ O2 → 2-C6H12 + HO2	2.00 10 ¹²	0.00	18.80	(a)
3-C6H13	+ O2 → 3-C6H12 + HO2	2.00 10 ¹²	0.00	18.80	(a)
3-C6H13	+ O2 → 2-C6H12 + HO2	2.00 10 ¹²	0.00	18.80	(a)
1-C6H13	+ O2 → 1-C6H12 + HO2	2.00 10 ¹²	0.00	18.80	(a)
5C7H13-2	→ 1-C4H8 + C3H5	2.51 10 ¹³	0.00	125.50	(a)
6C7H13-3	→ C4H7 + C3H6	2.51 10 ¹³	0.00	125.50	(a)
1C7H13-3	→ 1C5H9-1 + C2H4	2.51 10 ¹³	0.00	125.50	(a)
4C7H13-1	→ 1-C5H10 + C2H3	2.51 10 ¹³	0.00	125.50	(a)
2-C7H14	→ N-C3H7 + C4H7	3.60 10 ¹⁵	0.00	299.00	(a)
2-C7H14	→ 5C5H9-2 + C2H5	3.60 10 ¹⁵	0.00	299.00	(a)
3-C7H14	→ 1C5H9-2 + C2H5	3.60 10 ¹⁵	0.00	299.00	(a)
3-C7H14	→ 1C6H11-2 + CH3	3.60 10 ¹⁵	0.00	299.00	(a)
1-C7H14	→ N-C3H7 + C4H7	3.60 10 ¹⁵	0.00	299.00	(a)
2-C7H14	+ CH3 → 5C7H13-2 + CH4	1.50 10 ¹¹	0.00	30.60	(a)
2-C7H14	+ HO2 → 5C7H13-2 + H2O2	8.50 10 ¹¹	0.00	30.00	(a)
2-C7H14	+ OH → 5C7H13-2 + H2O	2.63 10 ¹³	0.00	29.10	(a)
2-C7H14	+ O2 → 5C7H13-2 + HO2	6.00 10 ¹²	0.00	167.40	(a)
2-C7H14	+ O → 5C7H13-2 + OH	1.95 10 ¹³	0.00	18.80	(a)
2-C7H14	+ H → 5C7H13-2 + H2	7.50 10 ¹³	0.00	16.30	(a)
3-C7H14	+ CH3 → 1C7H13-3 + CH4	1.50 10 ¹¹	0.00	30.60	(a)
3-C7H14	+ CH3 → 6C7H13-3 + CH4	1.50 10 ¹¹	0.00	30.60	(a)
3-C7H14	+ HO2 → 1C7H13-3 + H2O2	8.50 10 ¹¹	0.00	30.00	(a)
3-C7H14	+ HO2 → 6C7H13-3 + H2O2	8.50 10 ¹¹	0.00	30.00	(a)
3-C7H14	+ OH → 1C7H13-3 + H2O	2.63 10 ¹³	0.00	29.10	(a)
3-C7H14	+ OH → 6C7H13-3 + H2O	2.63 10 ¹³	0.00	29.10	(a)
3-C7H14	+ O2 → 1C7H13-3 + HO2	6.00 10 ¹²	0.00	167.40	(a)
3-C7H14	+ O2 → 6C7H13-3 + HO2	6.00 10 ¹²	0.00	167.40	(a)
3-C7H14	+ O → 1C7H13-3 + OH	1.95 10 ¹³	0.00	18.80	(a)
3-C7H14	+ O → 6C7H13-3 + OH	1.95 10 ¹³	0.00	18.80	(a)
3-C7H14	+ H → 1C7H13-3 + H2	7.50 10 ¹³	0.00	16.30	(a)
3-C7H14	+ H → 6C7H13-3 + H2	7.50 10 ¹³	0.00	16.30	(a)
1-C7H14	+ CH3 → 4C7H13-1 + CH4	1.50 10 ¹¹	0.00	30.60	(a)
1-C7H14	+ HO2 → 4C7H13-1 + H2O2	8.50 10 ¹¹	0.00	30.00	(a)
1-C7H14	+ OH → 4C7H13-1 + H2O	2.63 10 ¹³	0.00	29.10	(a)
1-C7H14	+ O2 → 4C7H13-1 + HO2	6.00 10 ¹²	0.00	167.40	(a)
1-C7H14	+ O → 4C7H13-1 + OH	1.95 10 ¹³	0.00	18.80	(a)
1-C7H14	+ H → 4C7H13-1 + H2	7.50 10 ¹³	0.00	16.30	(a)
1-C7H14	+ O → 1-C6H13 + CHO	8.00 10 ¹²	0.00	-16.74	(a)
1-C7H14	+ OH → 1-C6H13 + CH2O	2.00 10 ¹⁰	0.00	0.00	(a)
2-C7H15	→ P-C4H9 + C3H6	2.00 10 ¹³	0.00	119.60	(a)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion	$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
	[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
3-C7H15 → N-C3H7 + 1-C4H8	2.00 10 ¹³	0.00	119.60	(a)
3-C7H15 → 1-C6H12 + CH3	8.00 10 ¹²	0.00	138.20	(a)
4-C7H15 → 1-C5H10 + C2H5	4.00 10 ¹³	0.00	119.60	(a)
1-C7H15 → 1-C5H11 + C2H4	2.00 10 ¹³	0.00	119.60	(a)
2-C7H15 → 3-C7H15	2.00 10 ¹¹	0.00	75.66	(a)
2-C7H15 → 1-C7H15	3.00 10 ¹¹	0.00	88.30	(a)
3-C7H15 → 2-C7H15	2.00 10 ¹¹	0.00	75.66	(a)
3-C7H15 → 1-C7H15	3.00 10 ¹¹	0.00	58.94	(a)
4-C7H15 → 1-C7H15	6.00 10 ¹¹	0.00	88.30	(a)
1-C7H15 → 4-C7H15	2.00 10 ¹¹	0.00	75.66	(a)
1-C7H15 → 3-C7H15	2.00 10 ¹¹	0.00	46.40	(a)
1-C7H15 → 2-C7H15	2.00 10 ¹¹	0.00	75.66	(a)
2-C7H15 + O2 → 1-C7H14 + HO2	9.99 10 ¹¹	0.00	8.40	(a)
2-C7H15 + O2 → 2-C7H14 + HO2	2.00 10 ¹²	0.00	18.80	(a)
3-C7H15 + O2 → 3-C7H14 + HO2	2.00 10 ¹²	0.00	18.80	(a)
3-C7H15 + O2 → 2-C7H14 + HO2	2.00 10 ¹²	0.00	18.80	(a)
4-C7H15 + O2 → 3-C7H14 + HO2	2.00 10 ¹²	0.00	18.80	(a)
1-C7H15 + O2 → 1-C7H14 + HO2	2.00 10 ¹²	0.00	18.80	(a)
1-C7H15 + CH3O2H → C7H16 + CH3O2	3.00 10 ¹²	0.00	32.20	(a)
4-C7H15 + CH3O2H → C7H16 + CH3O2	1.00 10 ¹²	0.00	27.20	(a)
3-C7H15 + CH3O2H → C7H16 + CH3O2	2.00 10 ¹²	0.00	27.20	(a)
2-C7H15 + CH3O2H → C7H16 + CH3O2	2.00 10 ¹²	0.00	27.20	(a)
1-C7H15 + CH4 → C7H16 + CH3	6.00 10 ¹³	0.00	27.70	(a)
4-C7H15 + CH4 → C7H16 + CH3	1.25 10 ¹⁴	0.00	68.90	(a)
3-C7H15 + CH4 → C7H16 + CH3	2.50 10 ¹⁴	0.00	68.90	(a)
2-C7H15 + CH4 → C7H16 + CH3	2.50 10 ¹⁴	0.00	68.90	(a)
1-C7H15 + HO2 → C7H16 + O2	1.20 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
4-C7H15 + HO2 → C7H16 + O2	1.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
3-C7H15 + HO2 → C7H16 + O2	2.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
2-C7H15 + HO2 → C7H16 + O2	2.00 10 ¹³	0.00	0.00	(a)
C7H16 → P-C4H9 + N-C3H7	5.00 10 ¹⁶	0.00	339.20	(a)
C7H16 → 1-C5H11 + C2H5	5.00 10 ¹⁶	0.00	339.20	(a)
C7H16 → 1-C6H13 + CH3	5.60 10 ¹⁶	0.00	355.64	(a)
C7H16 → 4-C7H15 + H	1.00 10 ¹⁵	0.00	418.80	(a)
C7H16 → 3-C7H15 + H	1.00 10 ¹⁵	0.00	418.80	(a)
C7H16 → 2-C7H15 + H	1.00 10 ¹⁵	0.00	418.80	(a)
C7H16 → 1-C7H15 + H	1.00 10 ¹⁵	0.00	418.80	(a)
C7H16 + CH3O2 → 1-C7H15 + CH3O2H	2.52 10 ¹³	0.00	85.70	(a)
C7H16 + CH3O2 → 4-C7H15 + CH3O2H	3.00 10 ¹²	0.00	71.20	(a)
C7H16 + CH3O2 → 3-C7H15 + CH3O2H	6.00 10 ¹²	0.00	71.20	(a)
C7H16 + CH3O2 → 2-C7H15 + CH3O2H	6.00 10 ¹²	0.00	71.20	(a)
C7H16 + CH3 → 1-C7H15 + CH4	1.32 10 ¹²	0.00	48.60	(a)
C7H16 + CH3 → 4-C7H15 + CH4	4.00 10 ¹¹	0.00	39.80	(a)
C7H16 + CH3 → 3-C7H15 + CH4	8.00 10 ¹¹	0.00	39.80	(a)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion				$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
				[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
C7H16	+ CH3	→ 2-C7H15	+ CH4	8.00 10 ¹¹	0.00	39.80	(a)
C7H16	+ HO2	→ 1-C7H15	+ H2O2	1.12 10 ¹³	0.00	81.20	(a)
C7H16	+ HO2	→ 4-C7H15	+ H2O2	3.36 10 ¹²	0.00	71.20	(a)
C7H16	+ HO2	→ 3-C7H15	+ H2O2	6.72 10 ¹²	0.00	71.20	(a)
C7H16	+ HO2	→ 2-C7H15	+ H2O2	6.72 10 ¹²	0.00	71.20	(a)
C7H16	+ OH	→ 1-C7H15	+ H2O	8.58 10 ⁹	1.05	7.58	(a)
C7H16	+ OH	→ 4-C7H15	+ H2O	1.30 10 ⁹	1.25	2.94	(a)
C7H16	+ OH	→ 3-C7H15	+ H2O	2.60 10 ⁹	1.25	2.94	(a)
C7H16	+ OH	→ 2-C7H15	+ H2O	2.60 10 ⁹	1.25	2.94	(a)
C7H16	+ O2	→ 1-C7H15	+ HO2	2.52 10 ¹³	0.00	205.20	(a)
C7H16	+ O2	→ 4-C7H15	+ HO2	2.00 10 ¹³	0.00	199.30	(a)
C7H16	+ O2	→ 3-C7H15	+ HO2	4.00 10 ¹³	0.00	199.30	(a)
C7H16	+ O2	→ 2-C7H15	+ HO2	4.00 10 ¹³	0.00	199.30	(a)
C7H16	+ O	→ 1-C7H15	+ OH	1.00 10 ¹⁴	0.00	32.90	(a)
C7H16	+ O	→ 4-C7H15	+ OH	2.80 10 ¹³	0.00	21.80	(a)
C7H16	+ O	→ 3-C7H15	+ OH	5.60 10 ¹³	0.00	21.80	(a)
C7H16	+ O	→ 2-C7H15	+ OH	5.60 10 ¹³	0.00	21.80	(a)
C7H16	+ H	→ 1-C7H15	+ H2	5.63 10 ⁷	2.00	32.20	(a)
C7H16	+ H	→ 4-C7H15	+ H2	9.10 10 ⁶	2.00	20.90	(a)
C7H16	+ H	→ 3-C7H15	+ H2	1.82 10 ⁷	2.00	20.90	(a)
C7H16	+ H	→ 2-C7H15	+ H2	1.82 10 ⁷	2.00	20.90	(a)
C3H5	+ C2H2	⇌ C-C5H6	+ H	2.95 10 ³²	-5.83	107.73	(b)
C3H5	+ C2H3	⇌ C-C5H6	+ H + H	1.59 10 ⁶⁵	-14.00	256.47	(b)
C3H3	+ O2	⇌ CH2CO	+ CHO	3.00 10 ¹⁰	0.00	12.01	(b)
C3H3	+ O	⇌ CH2O	+ C2H	2.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C3H3	+ H	⇌ C3H2	+ H2	5.00 10 ¹³	0.00	12.56	(b)
C3H3	+ OH	⇌ C3H2	+ H2O	2.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C3H3	+ C2H3	⇌ C-C5H5	+ H	9.63 10 ⁴⁰	-7.80	120.65	(b)
C3H3	+ CH3	⇌ 12BUDIEN		5.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
C3H3	+ CH3	⇌ BUTYN		5.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
C3H3	+ 3CH2	⇌ CH2CHCCH	+ H	4.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C3H3	+ CH	⇌ HCCHCCH	+ H	7.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C3H3	+ CH	⇌ H2CCCCH	+ H	7.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C3H3	+ C3H3	⇌ C6H5	+ H	3.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
C3H2	+ O2	⇌ HCCO	+ CO + H	5.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C3H2	+ OH	⇌ C2H2	+ CHO	5.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
13BUDIEN	+ OH	⇌ 13BUD1YL	+ H2O	2.00 10 ⁷	2.00	20.93	(b)
13BUDIEN	+ OH	⇌ 13BUD2YL	+ H2O	2.00 10 ⁷	2.00	8.37	(b)
13BUDIEN	+ O	⇌ C3H5	+ CHO	6.02 10 ⁸	1.45	-3.59	(b)
13BUDIEN	+ O	⇌ CH2CHO	+ C2H3	1.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
13BUDIEN	+ H	⇌ 13BUD1YL	+ H2	3.00 10 ⁷	2.00	54.42	(b)
13BUDIEN	+ H	⇌ 13BUD2YL	+ H2	3.00 10 ⁷	2.00	25.12	(b)
BUTYN	+ OH	⇌ 12BUD1YL	+ H2O	1.00 10 ⁷	2.00	8.37	(b)
BUTYN	+ H	⇌ C2H5	+ C2H2	1.00 10 ¹⁴	0.00	12.56	(b)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion			$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
			[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
12BUDIEN	+ OH	⇌ 13BUD2YL + H ₂ O	2.00 10 ⁷	2.00	4.19	(b)
12BUDIEN	+ OH	⇌ 12BUD3YL + H ₂ O	1.00 10 ⁷	2.00	8.37	(b)
12BUDIEN	+ OH	⇌ 12BUD1YL + H ₂ O	2.00 10 ⁷	2.00	10.47	(b)
12BUDIEN	+ H	⇌ 13BUD2YL + H ₂	5.00 10 ⁷	2.00	20.93	(b)
12BUDIEN	+ H	⇌ 12BUD3YL + H ₂	1.50 10 ⁷	2.00	25.12	(b)
12BUDIEN	+ H	⇌ 12BUD1YL + H ₂	3.00 10 ⁷	2.00	27.21	(b)
12BUDIEN	+ H	⇌ C ₃ H ₄ + CH ₃	2.00 10 ¹³	0.00	8.37	(b)
12BUD1YL	+ H	⇌ C ₃ H ₃ + CH ₃	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
12BUD1YL	+ OH	⇌ CH ₂ CHCCH + H ₂ O	3.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
12BUD1YL	+ M1	⇌ CH ₂ CHCCH + M1	1.00 10 ¹³	0.00	205.13	(b)
		LOW	2.00 10 ¹⁴	0.00	171.63	(b)
		TROE	0.00	0.0	0.0	(b)
12BUD1YL	+ C ₃ H ₃	⇌ BENZYL + H	3.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
12BUD1YL	+ 12BUD1YL	⇌ O-XYLYL + H	3.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
13BUD2YL	+ H	⇌ C ₃ H ₃ + CH ₃	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
13BUD2YL	+ H	⇌ 12BUD3YL + H	3.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
13BUD2YL	+ C ₂ H ₂	⇌ C ₆ H ₆ + H	3.00 10 ¹¹	0.00	62.38	(b)
13BUD2YL	+ M1	⇌ CH ₂ CHCCH + M1	1.00 10 ¹⁴	0.00	209.32	(b)
		LOW	2.00 10 ¹⁵	0.00	175.81	(b)
		TROE	0.00	0.0	0.0	(b)
12BUD3YL	+ H	⇌ C ₃ H ₃ + CH ₃	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
12BUD3YL	+ O ₂	⇌ CH ₃ CO + CH ₂ CO	4.16 10 ¹⁰	0.00	10.51	(b)
12BUD3YL	+ H	⇌ H ₂ CCCCH ₂ + H ₂	1.00 10 ¹⁴	0.00	33.49	(b)
12BUD3YL	+ OH	⇌ H ₂ CCCCH ₂ + H ₂ O	1.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
12BUD3YL	+ M1	⇌ H ₂ CCCCH ₂ + M1	1.00 10 ¹³	0.00	234.43	(b)
		LOW	2.00 10 ¹⁴	0.00	200.93	(b)
		TROE	0.00	0.0	0.0	(b)
12BUD3YL	+ C ₃ H ₃	⇌ BENZYL + H	3.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
12BUD3YL	+ 12BUD3YL	⇌ O-XYLYL + H	3.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
13BUD1YL	+ H	⇌ 13BUD2YL + H	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
13BUD1YL	+ OH	⇌ CH ₂ CHCCH + H ₂ O	2.00 10 ⁷	2.00	4.19	(b)
13BUD1YL	+ H	⇌ CH ₂ CHCCH + H ₂	3.00 10 ⁷	2.00	4.19	(b)
13BUD1YL	+ C ₂ H ₂	⇌ C ₆ H ₆ + H	1.60 10 ¹⁶	-1.33	22.61	(b)
13BUD1YL	+ M1	⇌ CH ₂ CHCCH + M1	1.00 10 ¹⁴	0.00	154.89	(b)
		LOW	1.00 10 ¹⁴	0.00	125.58	(b)
		TROE	0.00	0.0	0.0	(b)
13BUD1YL	+ O ₂	⇌ CH ₂ CHCCH + HO ₂	1.00 10 ⁷	2.00	41.86	(b)
H ₂ CCCCH ₂	+ OH	⇌ H ₂ CCCCH + H ₂ O	2.00 10 ⁷	2.00	8.37	(b)
H ₂ CCCCH ₂	+ H	⇌ H ₂ CCCCH + H ₂	3.00 10 ⁷	2.00	25.12	(b)
CH ₂ CHCCH	+ OH	⇌ HCCHCCH + H ₂ O	7.50 10 ⁶	2.00	20.93	(b)
CH ₂ CHCCH	+ H	⇌ HCCHCCH + H ₂	2.00 10 ⁷	2.00	62.79	(b)
CH ₂ CHCCH	+ OH	⇌ H ₂ CCCCH + H ₂ O	1.00 10 ⁷	2.00	8.37	(b)
CH ₂ CHCCH	+ H	⇌ H ₂ CCCCH + H ₂	3.00 10 ⁷	2.00	20.93	(b)
HCCHCCH	+ H	⇌ H ₂ CCCCH + H	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion		$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
		[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
HCCHCCH + C2H2	\rightleftharpoons C6H5	2.80 10 ³	2.90	5.86	(b)
HCCHCCH + M1	\rightleftharpoons C4H2	1.00 10 ¹⁴	0.00	150.71	(b)
	+ M1				
	LOW	1.00 10 ¹⁴	0.00	125.58	(b)
	TROE	0.00	0.0	0.0	(b)
H2CCCCH + O2	\rightleftharpoons CH2CO	1.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
H2CCCCH + OH	\rightleftharpoons C4H2	3.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
H2CCCCH + O	\rightleftharpoons CH2CO	2.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
H2CCCCH + O	\rightleftharpoons H2C4O	2.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
H2CCCCH + H	\rightleftharpoons C4H2	5.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
H2CCCCH + 3CH2	\rightleftharpoons C3H4	2.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
H2CCCCH + C2H2	\rightleftharpoons C6H5	3.00 10 ¹¹	0.00	62.38	(b)
H2CCCCH + M1	\rightleftharpoons C4H2	1.00 10 ¹⁴	0.00	230.25	(b)
	+ M1				
	LOW	2.00 10 ¹⁵	0.00	200.93	(b)
	TROE	0.00	0.0	0.0	(b)
C4H2 + 3CH2	\rightleftharpoons C5H3	1.30 10 ¹³	0.00	18.11	(b)
C4H2 + CH	\rightleftharpoons C5H2	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
C4H2 + 1CH2	\rightleftharpoons C5H3	3.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C4H2 + C2H	\rightleftharpoons C6H2	9.60 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C4H2 + OH	\rightleftharpoons H2C4O	6.66 10 ¹²	0.00	-1.72	(b)
C4H2 + O	\rightleftharpoons C3H2	1.20 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
H2C4O + H	\rightleftharpoons C2H2	5.00 10 ¹³	0.00	12.56	(b)
H2C4O + OH	\rightleftharpoons CH2CO	1.00 10 ⁷	2.00	8.37	(b)
L-C5H8 + OH	\rightleftharpoons L-C5H7	7.00 10 ⁶	2.00	0.00	(b)
L-C5H8 + H	\rightleftharpoons L-C5H7	7.00 10 ⁶	2.00	20.93	(b)
L-C5H8 + H	\rightleftharpoons C3H5	3.35 10 ⁸	1.50	8.37	(b)
C-C5H7 \rightleftharpoons C-C5H6	+ H	3.16 10 ¹⁵	0.00	150.71	(b)
C-C5H7 \rightleftharpoons L-C5H7		3.16 10 ¹⁵	0.00	165.36	(b)
L-C5H7 + H	\rightleftharpoons L-C5H8	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
C-C5H6 + O2	\rightleftharpoons C-C5H5	5.00 10 ¹³	0.00	148.20	(b)
C-C5H6 + HO2	\rightleftharpoons C-C5H5	1.99 10 ¹²	0.00	48.81	(b)
C-C5H6 + OH	\rightleftharpoons C-C5H5	3.43 10 ⁹	1.18	-1.87	(b)
C-C5H6 + O	\rightleftharpoons C-C5H5	1.81 10 ¹³	0.00	12.89	(b)
C-C5H6 + H	\rightleftharpoons C-C5H5	2.19 10 ⁸	1.77	12.56	(b)
C-C5H6 + CH3	\rightleftharpoons C-C5H5	3.11 10 ¹¹	0.00	23.02	(b)
C-C5H6 + C2H3	\rightleftharpoons C-C5H5	6.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
C-C5H6 + 13BUD1YL	\rightleftharpoons 13BUDIEN	6.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
C-C5H6 + C6H5O	\rightleftharpoons C-C5H5	3.16 10 ¹¹	0.00	33.49	(b)
C-C5H5 + H	\rightleftharpoons C-C5H6	2.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
C-C5H5 + O	\rightleftharpoons C-C5H4O	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
C-C5H5 + HO2	\rightleftharpoons C-C5H5O	3.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C-C5H5 + OH	\rightleftharpoons C-C5H4OH	3.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C-C5H5 + C-C5H5	\rightleftharpoons C10H8	2.00 10 ¹³	0.00	16.75	(b)
C-C5H5O \rightleftharpoons 13BUD1YL + CO		2.51 10 ¹¹	0.00	183.78	(b)
C-C5H4OH \rightleftharpoons C-C5H4O	+ H	2.10 10 ¹³	0.00	200.94	(b)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion				$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
				[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
C-C5H4O	\rightleftharpoons C2H2	+ CO	+ C2H2	1.00 10 ¹⁵	0.00	326.53	(b)
C6H6	+ O2	\rightleftharpoons C6H5	+ HO2	6.30 10 ¹³	0.00	251.18	(b)
C6H6	+ OH	\rightleftharpoons C6H5	+ H2O	1.63 10 ⁸	1.42	6.09	(c)
C6H6	+ OH	\rightleftharpoons C6H5OH	+ H	6.70 10 ¹²	0.00	44.34	(b)
C6H6	+ O	\rightleftharpoons C6H5O	+ H	2.40 10 ¹³	0.00	19.55	(b)
C6H6	+ H	\rightleftharpoons C6H5	+ H2	2.50 10 ¹⁴	0.00	66.90	(c)
C6H6	+ C2H	\rightleftharpoons C6H5C2H	+ H	5.00 10 ¹³	0.00	0.00	(c)
C6H5	+ H	\rightleftharpoons C6H6		8.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C6H5	+ C2H4	\rightleftharpoons STYREN	+ H	7.23 10 ¹	3.50	34.93	(b)
C6H5	+ C2H2	\rightleftharpoons C6H5C2H	+ H	3.30 10 ³³	-5.70	106.70	(c)
C6H5	+ OH	\rightleftharpoons C6H5O	+ H	5.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C6H5	+ O	\rightleftharpoons C-C5H5	+ CO	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
C6H5	+ O2	\rightleftharpoons C6H5O	+ O	2.60 10 ¹³	0.00	25.62	(b)
C6H5	+ O2	\rightleftharpoons OC6H4O	+ H	3.00 10 ¹³	0.00	37.60	(b)
C6H5	+ C6H5	\rightleftharpoons P2		5.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
C6H5	+ C6H6	\rightleftharpoons P2	+ H	4.00 10 ¹¹	0.00	16.75	(b)
OC6H4O	\rightleftharpoons C-C5H4O	+ CO		1.00 10 ¹⁵	0.00	326.53	(b)
C6H5O	\rightleftharpoons C-C5H5	+ CO		7.40 10 ¹¹	0.00	183.57	(b)
C6H5O	+ H	\rightleftharpoons C6H5OH		1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
C6H5O	+ H	\rightleftharpoons C-C6H6O		1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
C6H5OH	+ OH	\rightleftharpoons C6H5O	+ H2O	2.95 10 ⁶	2.00	-5.48	(b)
C6H5OH	+ CH3	\rightleftharpoons C6H5O	+ CH4	1.81 10 ¹¹	0.00	32.30	(b)
C6H5OH	+ H	\rightleftharpoons C6H5O	+ H2	1.58 10 ¹³	0.00	25.54	(b)
C6H5OH	+ O	\rightleftharpoons C6H5O	+ OH	2.81 10 ¹³	0.00	30.78	(b)
C6H5OH	+ C2H3	\rightleftharpoons C6H5O	+ C2H4	6.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
C6H5OH	+ C6H5	\rightleftharpoons C6H5O	+ C6H6	4.91 10 ¹²	0.00	18.42	(b)
C-C6H6O	+ H	\rightleftharpoons C-C5H7	+ CO	2.51 10 ¹³	0.00	19.68	(b)
TOLUENE	\rightleftharpoons C6H5	+ CH3		1.40 10 ¹⁶	0.00	417.79	(b)
TOLUENE	+ O2	\rightleftharpoons BENZYL	+ HO2	2.00 10 ¹²	0.00	163.60	(b)
TOLUENE	+ OH	\rightleftharpoons BENZYL	+ H2O	1.26 10 ¹³	0.00	10.81	(b)
TOLUENE	+ O	\rightleftharpoons BENZYL	+ OH	5.00 10 ⁸	1.50	33.49	(b)
TOLUENE	+ H	\rightleftharpoons BENZYL	+ H2	3.98 10 ²	3.44	13.06	(b)
TOLUENE	+ H	\rightleftharpoons C6H6	+ CH3	1.20 10 ¹³	0.00	21.55	(b)
TOLUENE	+ O	\rightleftharpoons OC6H4CH3	+ H	1.63 10 ¹³	0.00	14.31	(b)
TOLUENE	+ CH3	\rightleftharpoons BENZYL	+ CH4	3.16 10 ¹¹	0.00	39.77	(b)
TOLUENE	+ C6H5	\rightleftharpoons BENZYL	+ C6H6	2.10 10 ¹²	0.00	18.42	(b)
BENZYL	+ H	\rightleftharpoons TOLUENE		1.80 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
BENZYL	+ C6H5OH	\rightleftharpoons TOLUENE	+ C6H5O	1.05 10 ¹¹	0.00	39.77	(b)
BENZYL	+ CRESOL	\rightleftharpoons OC6H4CH3	+ TOLUENE	1.05 10 ¹¹	0.00	39.77	(b)
BENZYL	+ O	\rightleftharpoons C6H5CHO	+ H	2.50 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
BENZYL	+ O	\rightleftharpoons C6H5	+ CH2O	8.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
BENZYL	+ HO2	\rightleftharpoons C6H5CHO	+ OH + H	2.50 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
BENZYL	+ HO2	\rightleftharpoons C6H5	+ CH2O + OH	8.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
BENZYL	+ CH3	\rightleftharpoons C6H5C2H5		1.19 10 ¹³	0.00	0.93	(b)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion		$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
		[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
BENZYL + C3H3	⇌ C10H10	1.00 10 ¹⁰	0.00	0.00	(b)
BENZYL + C2H2	⇌ INDENE + H	3.20 10 ¹¹	0.00	29.30	(b)
BENZYL + C6H5CHO	⇌ TOLUENE + C6H5CO	2.77 10 ³	2.81	24.17	(b)
BENZYL + OH	⇌ BENZYLOH	6.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
BENZYLOH + OH	⇌ C6H5CHO + H2O + H	8.43 10 ¹²	0.00	10.81	(b)
BENZYLOH + H	⇌ C6H5CHO + H2 + H	8.00 10 ¹³	0.00	34.47	(b)
BENZYLOH + H	⇌ CH2OH + C6H6	1.20 10 ¹³	0.00	21.55	(b)
BENZYLOH + BENZYL	⇌ C6H5CHO + TOLUENE + H	2.11 10 ¹¹	0.00	39.77	(b)
BENZYLOH + C6H5	⇌ C6H5CHO + C6H6 + H	1.40 10 ¹²	0.00	18.42	(b)
C6H5CHO + O2	⇌ C6H5CO + HO2	1.02 10 ¹³	0.00	163.06	(b)
C6H5CHO + OH	⇌ C6H5CO + H2O	1.71 10 ⁹	1.18	-1.87	(b)
C6H5CHO + H	⇌ C6H5CO + H2	5.00 10 ¹³	0.00	20.63	(b)
C6H5CHO + H	⇌ C6H5 + CH2O	2.00 10 ¹³	0.00	8.37	(b)
C6H5CHO + H	⇌ C6H6 + CHO	1.20 10 ¹³	0.00	21.55	(b)
C6H5CHO + O	⇌ C6H5CO + OH	9.04 10 ¹²	0.00	12.89	(b)
C6H5CHO + CH3	⇌ C6H5CO + CH4	2.77 10 ³	2.81	24.17	(b)
C6H5CHO + C6H5	⇌ C6H5CO + C6H6	7.01 10 ¹¹	0.00	18.42	(b)
C6H5CO ⇌ C6H5 + CO		3.98 10 ¹⁴	0.00	123.08	(b)
OC6H4CH3 + H	⇌ CRESOL	2.50 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
OC6H4CH3 ⇌ C6H6 + CO + H		2.51 10 ¹¹	0.00	183.78	(b)
CRESOL + OH	⇌ OC6H4CH3 + H2O	6.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
CRESOL + H	⇌ OC6H4CH3 + H2	1.15 10 ¹⁴	0.00	51.91	(b)
CRESOL + H	⇌ TOLUENE + OH	2.21 10 ¹³	0.00	33.11	(b)
CRESOL + H	⇌ C6H5OH + CH3	1.20 10 ¹³	0.00	21.55	(b)
C6H5C2H5 + OH	⇌ STYREN + H2O + H	8.43 10 ¹²	0.00	10.81	(b)
C6H5C2H5 + H	⇌ STYREN + H2 + H	8.00 10 ¹³	0.00	34.47	(b)
STYREN + OH	⇌ C6H4C2H3 + H2O	1.63 10 ⁸	1.42	6.09	(b)
STYREN + H	⇌ C6H4C2H3 + H2	3.03 10 ²	3.30	23.82	(b)
STYREN + OH	⇌ I-STYRYL + H2O	1.00 10 ⁷	2.00	8.37	(b)
STYREN + H	⇌ I-STYRYL + H2	2.00 10 ⁷	2.00	25.12	(b)
N-STYRYL + H	⇌ I-STYRYL + H	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
I-STYRYL + OH	⇌ C6H5C2H + H2O	2.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
I-STYRYL + H	⇌ C6H5C2H + H2	5.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C6H5C2H + O	⇌ C6H5CCO + H	4.80 10 ⁹	1.00	0.00	(b)
C6H5CCO + O2	⇌ C6H5CO + CO2	1.00 10 ¹²	0.00	0.00	(b)
C6H5C2H + OH	⇌ C6H4C2H + H2O	1.63 10 ⁸	1.42	6.09	(c)
C6H5C2H + H	⇌ C6H4C2H + H2	2.50 10 ¹⁴	0.00	66.90	(c)
C6H5C2H + CH3	⇌ C6H4C2H + CH4	1.67 10 ¹²	0.00	63.03	(b)
C6H4C2H + C2H2	⇌ C10H7	1.10 10 ⁶²	-14.56	33.10	(c)
C6H4C2H3 + CH3	⇌ INDENE + H + H	5.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
O-XYLENE + OH	⇌ O-XYLYL + H2O	2.95 10 ¹³	0.00	10.98	(b)
O-XYLENE + O	⇌ O-XYLYL + OH	5.00 10 ⁸	1.50	33.49	(b)
O-XYLENE + H	⇌ O-XYLYL + H2	3.98 10 ²	3.44	13.06	(b)
O-XYLYL + C2H2	⇌ C10H10 + H	3.20 10 ¹¹	0.00	29.30	(b)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion				$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
				[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
O-XYLYL	+ C ₂ H ₂	⇌	CH ₃ INDEN + H	3.20 10 ¹¹	0.00	29.30	(b)
O-XYLYL	+ H	⇌	O-XYLENE	7.46 10 ¹³	0.00	0.33	(b)
O-XYLYL	+ CH ₃	⇌	1-MEETBZ	6.00 10 ¹²	0.00	0.93	(b)
INDENE	+ OH	⇌	INDENYL + H ₂ O	3.43 10 ⁹	1.18	-1.87	(b)
INDENE	+ O	⇌	INDENYL + OH	1.81 10 ¹³	0.00	12.89	(b)
INDENE	+ H	⇌	INDENYL + H ₂	2.19 10 ⁸	1.77	12.56	(b)
INDENYL	+ H	⇌	INDENE	2.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
INDENYL	+ O	⇌	N-STYRYL + CO	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
INDENYL	+ HO ₂	⇌	N-STYRYL + CO + OH	1.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
INDENYL	+ C-C ₅ H ₅	⇌	PHNTHRN + H + H	2.00 10 ¹³	0.00	16.75	(b)
1-MEETBZ	+ OH	⇌	1-MESTYR + H ₂ O + H	8.43 10 ¹²	0.00	10.81	(b)
1-MEETBZ	+ H	⇌	1-MESTYR + H ₂ + H	8.00 10 ¹³	0.00	34.47	(b)
1-MESTYR	+ OH	⇌	INDENE + H ₂ O + H	1.26 10 ¹³	0.00	10.81	(b)
1-MESTYR	+ H	⇌	INDENE + H ₂ + H	3.98 10 ²	3.44	13.06	(b)
CH ₃ INDEN	+ OH	⇌	CH ₃ INDYL + H ₂ O	3.43 10 ⁹	1.18	-1.87	(b)
CH ₃ INDEN	+ O	⇌	CH ₃ INDYL + OH	1.81 10 ¹³	0.00	12.89	(b)
CH ₃ INDEN	+ H	⇌	CH ₃ INDYL + H ₂	2.19 10 ⁸	1.77	12.56	(b)
CH ₃ INDEN	+ H	⇌	INDENE + CH ₃	1.20 10 ¹³	0.00	21.77	(b)
CH ₃ INDYL	+ H	⇌	CH ₃ INDEN	2.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
CH ₃ INDYL	+ C-C ₅ H ₅	⇌	CH ₃ PHTRN + H + H	1.00 10 ¹³	0.00	16.75	(b)
C ₁₀ H ₁₀	+ OH	⇌	C ₁₀ H ₉ + H ₂ O	5.00 10 ⁶	2.00	0.00	(b)
C ₁₀ H ₁₀	+ O	⇌	C ₁₀ H ₉ + OH	7.00 10 ¹¹	0.70	25.12	(b)
C ₁₀ H ₁₀	+ H	⇌	C ₁₀ H ₉ + H ₂	2.00 10 ⁵	2.50	10.47	(b)
C ₁₀ H ₉	+ H	⇌	C ₁₀ H ₁₀	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
C ₁₀ H ₈	+ H	⇌	C ₁₀ H ₉	5.00 10 ¹⁴	0.00	20.93	(b)
C ₁₀ H ₈	+ OH	⇌	C ₁₀ H ₇ + H ₂ O	1.63 10 ⁸	1.42	6.09	(c)
C ₁₀ H ₈	+ OH	⇌	C ₁₀ H ₇ OH + H	9.00 10 ¹²	0.00	44.34	(b)
C ₁₀ H ₈	+ O	⇌	C ₁₀ H ₇ O + H	1.40 10 ¹³	0.00	7.50	(b)
C ₁₀ H ₈	+ H	⇌	C ₁₀ H ₇ + H ₂	2.50 10 ¹⁴	0.00	66.90	(c)
C ₁₀ H ₈	+ C ₂ H ₂	⇌	C ₁₀ H ₇ CCH + H	3.00 10 ¹³	0.00	0.00	(c)
C ₁₀ H ₇	+ H	⇌	C ₁₀ H ₈	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
C ₁₀ H ₇	+ O ₂	⇌	C ₁₀ H ₇ O + O	1.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C ₁₀ H ₇	+ OH	⇌	C ₁₀ H ₇ O + H	5.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C ₁₀ H ₇	+ CH ₃	⇌	C ₁₀ H ₇ CH ₂ + H	5.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C ₁₀ H ₇	+ C ₂ H ₂	⇌	ACENAPTN + H	3.07 10 ⁵²	-11.29	147.00	(d)
C ₁₀ H ₇	+ C ₂ H ₂	⇌	C ₁₀ H ₇ CCH + H	1.30 10 ²⁴	-3.06	94.62	(c)
C ₁₀ H ₇ O	+ H	⇌	C ₁₀ H ₇ OH	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
C ₁₀ H ₇ OH	+ OH	⇌	C ₁₀ H ₇ O + H ₂ O	2.95 10 ⁶	2.00	-5.49	(b)
C ₁₀ H ₇ OH	+ H	⇌	C ₁₀ H ₇ O + H ₂	1.58 10 ¹³	0.00	25.54	(b)
C ₁₀ H ₇ O		⇌	INDENYL + CO	7.40 10 ¹¹	0.00	183.57	(b)
C ₁₀ H ₇ CH ₃	+ OH	⇌	C ₁₀ H ₇ CH ₂ + H ₂ O	1.27 10 ¹³	0.00	10.81	(b)
C ₁₀ H ₇ CH ₃	+ O	⇌	C ₁₀ H ₇ CH ₂ + OH	5.00 10 ⁸	1.50	33.49	(b)
C ₁₀ H ₇ CH ₃	+ H	⇌	C ₁₀ H ₇ CH ₂ + H ₂	3.98 10 ²	3.44	13.06	(b)
C ₁₀ H ₇ CH ₃	+ H	⇌	C ₁₀ H ₈ + CH ₃	1.20 10 ¹³	0.00	21.55	(b)

Fortsetzung der Tabelle C.1 nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1 von vorheriger Seite

Reaktion		$A^{(*)}$	$b^{(*)}$	$E_a^{(*)}$	Lit.
		[cm ³ , mol, s]	[-]	[kJ/mol]	
C10H7CH2	+ H \rightleftharpoons C10H7CH3	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
C10H7CH2	+ O \rightleftharpoons C10H7 + CH2O	1.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
C10H7CH2	+ HO2 \rightarrow C10H7 + CH2O + OH	1.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C10H7CH2	+ C2H2 \rightleftharpoons BZANDEN + H	3.20 10 ¹¹	0.00	29.30	(b)
C10H7CH2	+ CH3 \rightleftharpoons NTYLC2H5	1.19 10 ¹³	0.00	0.93	(b)
NTYLC2H5	+ OH \rightleftharpoons NTYLC2H3 + H2O + H	8.44 10 ¹²	0.00	10.81	(b)
NTYLC2H5	+ H \rightleftharpoons NTYLC2H3 + H2 + H	8.00 10 ¹³	0.00	34.47	(b)
NTYLC2H3	+ OH \rightleftharpoons NTYLCCH2 + H2O	1.00 10 ⁷	2.00	8.37	(b)
NTYLC2H3	+ H \rightleftharpoons NTYLCCH2 + H2	2.00 10 ⁷	2.00	25.12	(b)
NTYLCCH2	+ OH \rightleftharpoons C10H7CCH + H2O	2.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
NTYLCCH2	+ H \rightleftharpoons C10H7CCH + H2	5.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
C10H7CCH	+ OH \rightleftharpoons C10H6CCH + H2O	1.63 10 ⁸	1.42	6.09	(c)
C10H7CCH	+ H \rightleftharpoons C10H6CCH + H2	2.50 10 ¹⁴	0.00	66.90	(c)
C10H6CCH	+ C2H2 \rightleftharpoons 1PHNTRYL	1.10 10 ⁶²	-14.56	33.10	(c)
ACENAPTN	+ H \rightleftharpoons ACENAPTY + H2	2.50 10 ¹⁴	0.00	66.90	(c)
ACENAPTN	+ OH \rightleftharpoons ACENAPTY + H2O	1.63 10 ⁸	1.42	6.09	(c)
ACENAPTY	+ C2H2 \rightleftharpoons A2R5C2H + H	1.30 10 ²⁴	-3.06	94.62	(c)
C10H6CCH	+ C2H2 \rightleftharpoons A2R5C2H + H	3.07 10 ⁵²	-11.29	147.00	(d)
A2R5C2H	+ H \rightleftharpoons A2R5C2HM + H2	2.50 10 ¹⁴	0.00	66.90	(d)
A2R5C2H	+ OH \rightleftharpoons A2R5C2HM + H2O	1.63 10 ⁸	1.42	6.09	(d)
1PHNTRYL	+ C2H2 \rightleftharpoons A3R5 + H	3.07 10 ⁵²	-11.29	147.00	(d)
P2	+ H \rightleftharpoons P2M + H2	2.50 10 ¹⁴	0.00	66.90	(c)
P2	+ OH \rightleftharpoons P2M + H2O	1.63 10 ⁸	1.42	6.09	(c)
P2M	+ H \rightleftharpoons P2	6.40 10 ²⁰	-2.15	7.90	(d)
P2M	+ C2H2 \rightleftharpoons PHNTHRN + H	6.64 10 ³³	-5.92	94.50	(d)
BZANDNYL	+ H \rightleftharpoons BZANDEN	2.00 10 ¹⁴	0.00	0.00	(b)
BZANDEN	+ OH \rightleftharpoons BZANDNYL + H2O	3.43 10 ⁹	1.18	-1.87	(b)
BZANDEN	+ O \rightleftharpoons BZANDNYL + OH	1.81 10 ¹³	0.00	12.89	(b)
BZANDEN	+ H \rightleftharpoons BZANDNYL + H2	2.19 10 ⁸	1.77	12.56	(b)
PHNTHRN	+ OH \rightleftharpoons 1PHNTRYL + H2O	1.63 10 ⁸	1.42	6.09	(c)
PHNTHRN	+ H \rightleftharpoons 1PHNTRYL + H2	2.50 10 ¹⁴	0.00	66.90	(c)
1PHNTRYL	+ O2 \rightleftharpoons 1PHNTROY + O	1.00 10 ¹³	0.00	0.00	(b)
1PHNTRYL	+ C2H2 \rightleftharpoons A3C2H + H	1.20 10 ²⁶	-3.44	126.24	(c)
PHNTHRN	+ C2H \rightleftharpoons A3C2H + H	5.00 10 ¹³	0.00	0.00	(c)
A3C2H	+ H \rightleftharpoons PYRENE + H	9.00 10 ³⁸	-7.39	86.50	(c)
1PHNTRYL	+ C2H2 \rightleftharpoons PYRENE + H	3.30 10 ²⁴	-3.36	74.40	(c)
1PHNTROY	\rightleftharpoons BZANDNYL + CO	7.40 10 ¹¹	0.00	183.57	(b)
CH3PHTRN	+ H \rightleftharpoons PHNTHRN + CH3	1.20 10 ¹³	0.00	21.55	(b)

Ende der Tabelle C.1

(*): $k = AT^b \exp(-E_a/RT)$

(a): [Neh00], (b): [Mar96], (c): [Wan97], (d): [Fre96a], (e): siehe Abschnitt 5.1.2.

D Literaturverzeichnis

- [Ack90] ACKERMANN, J. und WULKOW, M.: MACRON – A program package for macromolecular kinetics. Preprint SC 90-14, Konrad-Zuse-Zentrum Berlin, 1990.
- [Alk89] ALKEMADE, U. und HOMANN, K. H.: Formation of C₆H₆ isomers by recombination of propynyl in the system sodium vapour/propynylhalide. *Z. Phys. Chem. N.F.* **161**:19–34 (1989).
- [App99] APPEL, J., BOCKHORN, H. und WULKOW, M.: Numerical Simulation of Soot Particle Size Distributions with a Discrete Galerkin Method. In: Keil, F., Mackens, W., Voß, H. und Werther, J. (Hrsg.) *Scientific Computing in Chemical Engineering II (Vol. 2)*, Kapitel 2, pp. 94–101. Springer-Verlag, 1999.
- [Asa71] ASABA, T. und FUJII, N.: *Proc. Int. Shock Tube Symp.* **8**:1–12 (1971).
- [Atk87] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987.
- [Bak72] BAKER, J. A. und SKINNER, G. B.: Shock-Tube Studies on the ignition of ethylene-oxygene-argon mixtures. *Combust. Flame* **19**:347–350 (1972).
- [Bar83] BARFKNECHT, T. R.: Toxicology of soot. *Prog. Energy Combust. Sci.* **9**:199–237 (1983).
- [Bau92] BAULCH, D. L., COBOS, C. J., COX, R. A., ESSER, C., FRANK, P., JUST, TH., KERR, J. A., PILLING, M. J., TROE, J., WALKER, R. W. und WARNATZ, J.: Evaluated kinetic data for combustion modelling. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21**(3):411–734 (1992).
- [Bau94] BAULCH, D. L., COBOS, C. J., COX, R. A., FRANK, P., HAYMANN, G., JUST, TH., KERR, J. A., MURELLIS, T., PILLING, M. J., TROE, J., WALKER, R. W. und WARNATZ, J.: Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**(3):847–1033 (1994).
- [Ben76] BENSON, S. W.: *Thermochemical Kinetics*. John Wiley and Sons, New York, 2. Auflage, 1976.
- [Ben96] BENISH, T. G., LAFEUR, A. L., TAGHIZADEH, K. und HOWARD, J. B.: C₂H₂ and PAH as soot growth reactants in premixed C₂H₄-air flames. In: *Twenty-Sixth-Symposium (International) on Combustion*, pp. 2319–2326, Pittsburgh, 1996. The Combustion Institute.
- [Bir60] BIRD, R. B., STEWART, W. E. und LIGHTFOOT, E. N.: *Transport Phenomena*. Wiley & Sons, New York, 1960.

-
- [Boc94] BOCKHORN, H.: *Soot Formation in Combustion*. Springer, 1994.
- [Boc00] BOCKHORN, H.: Soot formation and oxidation. In: Vovelle, C. (Hrsg.) *Pollutants from Combustion*, Band 547 von *Series C: Mathematical and Physical Sciences*. , nato science series 28, pp. 205–240. Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [Boh83] BOHREN, C. F. und HUFFMAN, D. A.: *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley-Interscience, New York, 1983.
- [Bon91] BONCZYK, P. A.: Effect of Ferrocene on Soot in a Prevaporized Iso-Octane/Air Diffusion Flame. *Combust. Flame* **87**:233–244 (1991).
- [Bou73] BOURNE, D. E. und KENDALL, P. C.: *Vektoranalysis*. Teubner Studienbücher Physik, 1973.
- [Boz93] BOZELLI, J. W. und DEAN, A. M.: Hydrocarbon Radical Reactions with O₂: Comparison of Allyl, Formyl, and Vinyl to Ethyl. *J. Phys. Chem.* **97**:4427–4441 (1993).
- [Bud91] BUDDE, U. und WULKOW, M.: Computation of Molecular Weight Distributions for Free Radical Polymerization Systems. *Chem. Ing. Sci.* **46**(2):497–508 (1991).
- [Bur71a] BURCAT, A., LIFSHITZ, A., SCHELLER, K. und SKINNER, G. B.: Shock-Tube Investigation of Ignition in Propane-Oxygen- Argon Mixtures. In: *Thirteenth Symposium (International) on Combustion*, pp. 745–755, Pittsburgh, 1971. The Combustion Institute.
- [Bur71b] BURCAT, A., SCHELLER, K. und LIFSHITZ, A.: Shock-Tube Investigation of Comparative Ignition Delay Times for C₁-C₅ Alkanes. *Combust. Flame* **16**(1):29–33 (1971).
- [Bur81] BURCAT, A., FARMER, R. F. und MATULA, R. A.: In: *Thirteenth International Symposium on Shock-Tubes and Waves*, p. 826, 1981.
- [Bur93] BURCAT, A. und MCBRIDE, B.: Ideal gas thermodynamic data for combustion and air-pollution use. Report TAE 697, TECHNION - Israel Institute of Technology, Haifa, Israel, 1993.
- [Cal81] CALCOTE, H. F.: Mechanism of soot nucleation in flames - A critical review. *Combust. Flame* **42**:215 (1981).
- [Cas96] CASTALDI, M. J., MARINOV, N. M., MELIUS, C. F., HUANG, J., SENKAN, S. M., PITZ, W. J. und WESTBROOK, C. K.: Experimental and Modeling Investigation of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Premixed Ethylene Flame. In: *Twenty-Sixth-Symposium (International) on Combustion*, Pittsburgh, 1996. The Combustion Institute.
- [Cha85] CHASE, M. W. JR., DAVIS, C. A., DOWNEY, J. R. JR., FRURIP, D. J., McDONALD, R. A. und SYVERUD, A. A.: JANAF

- Thermochemical Tables Third Edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (1985).
- [Cha89] CHARALAMPOPOULUS, T. T., CHANG, H. und STAGG, B.: *Fuel* **68**:1173–1179 (1989).
- [Col94] COLKET, M. B. und HALL, R. J.: Successes and uncertainties in modelling soot formation in laminar premixed flames. In: Bockhorn, H. (Hrsg.) *Soot Formation in Combustion*, Springer Series in Chemical Physics 59, Kapitel 28, pp. 442–470. Springer-Verlag, 1994.
- [Coo71] COOKE, D. F., DODSON, M. G. und WILLIAMS, A.: A shock-tube study of the ignition of methanol and Ethanol with oxygen. *Combust. Flame* **16**:223–236 (1971).
- [Cor00] CORREA, C.: *Combustion Simulations in Diesel Engines using Reduced Reaction Mechanisms*. Doktorarbeit, IWR, Universität Heidelberg, 2000.
- [Cur88] CURL, R. F. und SMALLEY, R. E.: Probing C₆₀. *Science* **242**:1017–1022 (1988).
- [Dai94] DAI, SHENG, MAC TOTH, L., DEL CUL, G. D. und METCALF, D. H.: Ultraviolet-visible absorption of C₆₀ vapor and determination of the C₆₀ vaporization enthalpy. *Journal of Computational Physics* **101**(5):4470–4471 (1994).
- [Das85] DASCH, C. J.: The decay of soot surface growth reactivity and its importance in total soot formation. *Combust. Flame* **61**:219 (1985).
- [Dea91] DEAN, A. J., DAVIDSON, D. F. und HANSON, R. K.: A shock tube study of reactions of C-atoms with H₂ and O₂ using excimer photolysis of C₃O₂ and C-atoms ARAS. *J. Phys. Chem.* **95**(1):183–191 (1991).
- [Dem98] DEMEL, P.: *Validierung eines detaillierten Reaktionsmechanismus von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase für fette Bedingungen*. Diplomarbeit, IWR, Universität Heidelberg, 1998.
- [Dep99] DEPPE, J.: *Reaktionskinetik kleiner Moleküle hinter Stoßwellen unter Verwendung empfindlicher spektroskopischer Methoden*. Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1999.
- [Deu81] DEUFLHARD, P., BADER, G. und NOWAK, U.: LARKIN - A software package for the numerical simulation of large systems arising in chemical reaction kinetics. In: Ebert, K. H., Deuflhard, P. und Jäger, W. (Hrsg.) *Modelling of Chemical Reaction Systems*, pp. 38–55. Springer-Verlag, 1981.
- [Deu85] DEUFLHARD, P.: Recent progress in extrapolation methods for ordinary differential equations. *SIAM Review* **27**:505–535 (1985).

-
- [Deu86] DEUFLHARD, P.: Efficient numerical simulation and identification of large chemical reaction systems. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90**:940–946 (1986).
- [Deu89] DEUFLHARD, P. und WULKOW, M.: Computational treatment of polyreaction kinetics by orthogonal polynomials of a discrete variable. *Impact of Comp. in Sci. and Eng.* **1**:269–301 (1989).
- [Dö99] DÖRGE, K. J., TANKE, D. und WAGNER, H. GG.: Particle formation in carbon suboxide pyrolysis behind shock waves. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* (1999).
- [Dob94] DOBBINS, R. A. und SUBRAMANIASIAVAM, H.: Soot precursor particles in flames. In: Bockhorn, H. (Hrsg.) *Soot Formation in Combustion*, Springer Series in Chemical Physics 59, Kapitel 17, pp. 290–301. Springer-Verlag, 1994.
- [Dyr95] DYREMARK, A., WESTERHOLM, R., OVERVIK, E. und GUSTAVSSON, J.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emission from Charcoal Grilling. *Atmos. Environ.* **29**:1553–1558 (1995).
- [EG95] EL-GAMAL, M.: *Simulation der Rußbildung in vorgemischten Verbrennungssystemen*. Doktorarbeit, ITV, Universität Stuttgart, 1995.
- [Ehr89] EHRBURGER, P., LOUYS, F. und LAHAYE, J.: The concept of active sites applied to the study of carbon reactivity. *Carbon* **27**:389–393 (1989).
- [Eli97] ELIAS, H. G.: *An Introduction to Polymer Science*. VCH Verlagsgesellschaft, 1. Auflage, 1997.
- [Fah88] FAHR, A. und STEIN, S. E.: Reactions of vinyl and phenyl radicals with ethyne, ethene and benzene. In: *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, pp. 1023–1029, Pittsburgh, 1988. The Combustion Institute.
- [Fei93] FEITELBERG, A. S., LONGWELL, J. P. und SAROFIM, A. F.: Metal Enhanced Soot and PAH Formation. *Combust. Flame* **92**:241–253 (1993).
- [Fel85] FELDER, W. und MADRONICH, N.: *J. Phys. Chem.* **89**:3556 (1985).
- [Fra59] FRAZEE, J. D. und ANDERSON, R. C.: *Fuel* **38**:329–331 (1959).
- [Fre85] FRENKLACH, M., CLARY, D. W., GARDINER, JR., W. C. und STEIN, S. E.: Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-Tube Pyrolysis of Acetylene. In: *Twentieth-Symposium (International) on Combustion*, pp. 887–901, Pittsburgh, 1985. The Combustion Institute.
- [Fre88] FRENKLACH, M., CLARY, D. W., GARDINER, JR., W. C. und STEIN, S. E.: Effect of Fuel Structure on Pathways to Soot. In:

- Twenty-First Symposium (International) on Combustion*, pp. 1067–1076, Pittsburgh, 1988. The Combustion Institute.
- [Fre90] FRENKLACH, M.: A unifying picture of gas phase formation and growth of pah, soot, diamond and graphite. In: Tarter, J. C., Chang, S. und DeFrees, D. J. (Hrsg.) *Carbon in the Galaxy: Studies From Earth and Space*, NASA Conference Publication 3061, p. 259. 1990.
- [Fre91] FRENKLACH, M. und WANG, H.: Detailed Modeling of Soot Particle Nucleation and Growth. In: *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, pp. 1559–1566, Pittsburgh, 1991. The Combustion Institute.
- [Fre94] FRENKLACH, M. und WANG, H.: Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation. In: Bockhorn, H. (Hrsg.) *Soot Formation in Combustion*, Springer Series in Chemical Physics 59, Kapitel 10, pp. 165–192. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [Fre96a] FRENKLACH, M.: myf@euler.berkeley.edu. 1996.
- [Fre96b] FRENKLACH, M.: On surface growth mechanism of soot particles. In: *Twenty-Sixth-Symposium (International) on Combustion*, pp. 2285–2293, Pittsburgh, 1996. The Combustion Institute.
- [Fri77] FRIEDLANDER, S. K.: *Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Behavior*. John Wiley and Sons, 1977.
- [Fri98] FRIEDRICHS, G. und WAGNER, H. GG.: Investigation of the thermal decay of carbon suboxide. *Z. Physik. Chem.* **203**:1–14 (1998).
- [Fuc64] FUCHS, N. A.: *The Mechanics of Aerosols*. Pergamon Press, 1964.
- [Gil72] GILYAZETDINOV, L. P.: *Khim. Tverd. Topl.* **3**:103 (1972).
- [Gil83] GILBERT, R. G., LUTHER, K. und TROE, J.: Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. II. Weak collision rate constants. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**:169–177 (1983).
- [Hah92] HAHN, D. W. und CHARALAMPOPOULOS, T. T.: The role of iron additives in sooting premixed flames. In: *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, pp. 1007–1014, Pittsburgh, 1992. The Combustion Institute.
- [Har83] HARRIS, S. J. und WEIMER, A. M.: Determination of the rate constant for soot surface. *Combust. Sci. and Tech.* **32**:267 (1983).
- [Har85] HARRIS, S. J. und WEIMER, A. M.: Chemical kinetics of soot particle growth. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **36**:31 (1985).
- [Har88] HARRIS, S. J. und KENNEDY, I. M.: The Coagulation of Soot Particles with van der Waals Forces. *Combust. Sci. and Tech.* **59**:443–454 (1988).
- [Har90] HARRIS, S. J.: Surface Growth and Soot Particle Reactivity. *Combust. Sci. and Tech.* **72**:67 (1990).

-
- [Hay81a] HAYNES, B. S. und WAGNER, H. G.G.: Soot formation. *Prog. Energy Combust. Sci.* **7**:229–273 (1981).
- [Hay81b] HAYNES, B. S. und WAGNER, H. G.G.: The surface growth phenomenon in soot formation. *Phys. Chem. N. F.* **133**:201 (1981).
- [Hay91] HAYNES, B. S.: Soot and Hydrocarbons in Combustion. In: Bartok, W. und Sarofim, A. F. (Hrsg.) *Fossil Fuel Combustion – A Source Book*, Kapitel 5, pp. 261–326. JW, 1991.
- [Hir49] HIRSCHFELDER, J. O. und CURTIS, C. F.: Theory of propagation of flames. Part I: General equations. In: *Third-Symposium (International) on Combustion*, pp. 121–127, Pittsburgh, 1949. The Combustion Institute.
- [Hir64] HIRSCHFELDER, J. O., CURTIS, C. F. und BIRD, R. B.: *Molecular theory of gases and liquids*. Wiley, New York, 2 Auflage, 1964.
- [Hom67] HOMANN, K. H. und WAGNER, H. G.G.: Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames. In: *Eleventh-Symposium (International) on Combustion*, pp. 371–379, Pittsburgh, 1967. The Combustion Institute.
- [Hom72] HOMER, J. B. und KISTIAKOWSKY, G. B.: Oxidation and Pyrolysis of ethylene in shock-waves. *Journal of Computational Physics* **47**:5290–5295 (1972).
- [Hom75] HOMANN, K. H.: *Reaktionskinetik*. Steinkopff, Darmstadt, 1975.
- [How80] HOWARD, J. B. und KAUSCH, W. J., JR.: Soot Control by Fuel Additives. *Prog. Energy Combust. Sci.* **6**:263–276 (1980).
- [How91] HOWARD, J. B.: Carbon addition and oxidation reactions in heterogeneous combustion and soot formation. In: *Twentieth-Symposium (International) on Combustion*, pp. 1107–1127, Pittsburgh, 1991. The Combustion Institute.
- [Hul57] HULST, H. C. VAN DE: *Light scattering by small particles*. Chapman and Hall, London, 1957 Nachdruck bei Dover, New York, 1981.
- [IAR83] International Agency for Research on Cancer (IARC): *IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, polynuclear aromatic compounds, Part 1, chemical, environmental and experimental data*, Band 32, Lyon, 1983.
- [Ish97] ISHIGURO, T., TAKATORI, Y. und AKIHAMA, K.: Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: first observation of inner core and outer shell. *Combust. Flame* **108**:231–234 (1997).
- [Jan98] JANDER, H.: Private Mitteilung. 1998.
- [Jon99] JONES, A. R.: Light scattering for particle characterization. *Prog. Energy Combust. Sci.* **25**:1–53 (1999).

- [Kar97] KARBACH, V.: *Aktualisierung und Validierung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen*. Diplomarbeit, IWR, Universität Heidelberg, 1997.
- [Kat93] KATAURA, NORIKAZU IRIE, KOBAYASHI, NOBUO, YOHJI ASHIBA, KIKUCHI, TAKAAI, HANYU und YAMAGUCHI, S.: Optical absorption of gas phase C_{60} and C_{70} . *Jpn. J. Appl. Phys.* **32 11B**:L1667–L1669 (1993).
- [Kaz95] KAZAKOV, A., WANG, H. und FRENKLACH, M.: Detailed Modeling of Soot Formation in Laminar Premixed Ethylene Flames at a Pressure of 10 Bar. *Combust. Flame* **100**:111–120 (1995).
- [Kee97] KEE, R. J., RUPLEY, F. M. und MILLER, J. A.: The Chemkin Thermodynamic Data Base. *Sandia National Laboratories Report SAND87-8215B* (elektr. Aktualisierung 1997) (1997).
- [Kel96] KELLERER, H., MUELLER, A., BAUER, H.-J. und WITTIG, S.: Soot formation in a shock tube under elevated pressure conditions. *Combust. Flame* **113-114**:67–80 (1996).
- [Ken97] KENNEDY, I. M.: Models of soot formation and oxidation. *Prog. Energy Combust. Sci.* **23**:95–132 (1997).
- [Ker91] KERN, R. D. und XIE, K.: Shock-tube studies of gas-phase reactions preceding the soot formation process. *Prog. Energy Combust. Sci.* **17**:191–210 (1991).
- [Kie85] KIEFER, J. H., MIZERKA, L. J., PATEL, M. R. und WEI, H.-C.: A shock tube investigation of major pathways in the high temperature pyrolysis of benzene. *J. Phys. Chem.* **89**:2013–2019 (1985).
- [Kij69] KIJEWski, H., TROE, J. und WAGNER, H. GG.: Einige Versuche zur thermischen Dissoziation von Kohlenstoffsuboxid. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* **68**(3-6):321–323 (1969).
- [Kö92] KÖYLÜ, Ü. Ö. und FAETH, G. M.: Structure of overfire soot in buoyant turbulent-diffusion flames at long residence times. *Combust. Flame* **89**:140–156 (1992).
- [Kö94] KÖYLÜ, Ü. Ö. und FAETH, G. M.: Optical-properties of overfire soot in buoyant turbulent-diffusion flames at long residence times. *Journal of Heat Transfer* **116**:152–159 (1994).
- [Kö95] KÖYLÜ, Ü. Ö., FAETH, G. M., FARIAS, T. L. und CARVALHO, M. G.: Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combust. Flame* **100**:621–633 (1995).
- [Kre91] KRESTININ, A. V., SMIRNOV, V. N. und ZASLONKO, I. S.: Modelling of $Fe(CO)_5$ decomposition and iron atom condensation behind shock waves. *Sov. J. Phys. Chem.* **8**(3):689–703 (1991).

- [Kre98] KRESTININ, A. V., MORAVSKII, A. P. und TESNER, P. A.: A kinetic model of formation of fullerenes C_{60} and C_{70} in condensation of carbon vapor. *Chem. Phys. Reports* **17**(9):1687–1707 (1998).
- [Kro88] KROTO, H: Space, stars, C_{60} , and soot. *Science* **242**:1139–1145 (1988).
- [Kru99] KRUSE, TH.: *Untersuchungen zu Hochtemperaturreaktionen von Kohlenstoffradikalen mit atom- und molekülspektroskopischen Methoden*. Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1999.
- [Lah83] LAHAYE, J. und PRADO, G.: *Soot in Combustion Systems*. Plenum Press, 1983.
- [LAI92] LAI LÄNDERAUSSCHUSS FÜR IMISSIONSSCHUTZ: Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen — Entwicklungen von Beurteilungsmaßstäben für kanzerogene Luftverunreinigungen. Technical report, Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes NRW, 1992.
- [Lam89] LAM, F. W., HOWARD, J. B. und LONGWELL, J. P.: The Behaviour of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during the early Stage of Soot Formation. In: *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, pp. 323–332, Pittsburgh, 1989. The Combustion Institute.
- [Lee81] LEE, S. C. und TIEN, C. L.: Optical constants of soot in hydrocarbon flames. In: *Eighteenth-Symposium (International) on Combustion*, pp. 1159–1166, Pittsburgh, 1981. The Combustion Institute.
- [Maa88] MAAS, U.: *Mathematische Modellierung instationärer Verbrennungsprozesse unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen*. Doktorarbeit, IWR, Universität Heidelberg, 1988.
- [Mac96] MACADAM, S., BEÉR, J. M., SAROFIM, A. F. und HOFFMANN, A. B.: Soot surface growth by polycyclic aromatic hydrocarbon and acetylene addition. In: *Twenty-Sixth-Symposium (International) on Combustion*, pp. 2295–2302, Pittsburgh, 1996. The Combustion Institute.
- [Man99] MANGELSDORF, I. ET AL.: Durchführung eines Risikovergleichs zwischen Dieselmotoremissionen und Ottomotoremissionen hinsichtlich ihrer kanzerogenen und nicht-kanzerogenen Wirkung. Forschungsbericht, Umweltbundesamt, Berlin in Zusarbeit. mit dem Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung, 1999.
- [Mar96] MARINOV, N. M., PITZ, W. J., WESTBROOK, C. K., CASTALDI, M. J. und SENKAN, S. M.: Modeling of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Premixed Methane and Ethane Flames. *Combust. Sci. and Tech.* **116-117**:211–287 (1996).
- [Mar98] MARUYAMA, S. und YAMAGUCHI, Y: A molecular dynamics demonstration of annealing to a perfect C_{60} structure. *Chem. Phys. Lett.* **286**:343–349 (1998).

- [Meb96] MEBEL, A. M., DIAU, E. W. G., LIN, M. C. und MOROKUMA, K.: Ab Initio and RRKM Calculations for Multichannel Rate Constants of the $C_2H_3 + O_2$ Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **118**:9759–9771 (1996).
- [Meg90] MEGARIDIS, C. M. und DOBBINS, R. A.: Morphological Description of Flame-Generated Materials. *Combust. Sci. and Tech.* **71**:95–109 (1990).
- [Mel92] MELIUS, C. F., MILLER, J. A. und EVLETH, E. M.: Unimolecular reaction mechanisms involving C_3H_4 , C_4H_4 , and C_6H_6 . In: *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, p. 621, Pittsburgh, 1992. The Combustion Institute.
- [Mel96] MELIUS, C. F., COLVIN, M. E., MARINOV, N. M., PITZ, W. J. und SENKAN, S. M.: Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C_5H_5 cyclopentadienyl moiety. In: *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, p. 685, Pittsburgh, 1996. The Combustion Institute.
- [Mil91] MILLER, J. H.: The Kinetics of PAH Agglomeration in Flames. In: *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, pp. 91–98, Pittsburgh, 1991. The Combustion Institute.
- [Mit91] MITCHELL, J. B. A.: Smoke Reduction from Burning Crude Oil Using Ferrocene and Its Derivatives. *Combust. Flame* **86**:179–184 (1991).
- [Moc98] MOCHIZUKI, S., SASAKI, M. und RUPPIN, R.: An optical study of C_{60} vapour, microcrystal beam and film. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**:2347–2361 (1998).
- [Moh88] MOHR, U. und DUNGWORTH, D. L.: Relevance to Humans of Experimentally Induced Pulmonary Tumors in Rats and Hamsters. In: Mohr, U. Editor-in-Chief (Hrsg.) *Inhalation Toxicology*. Springer-Verlag, 1988.
- [Mos95] MOSS, J. B., STEWART, C. D. und YOUNG, K. J.: Modeling Soot Formation and Burnout in a High Temperature Laminar Diffusion Flame Burning under Oxygen-Enriched Conditions. *Combust. Flame* **101**:491 (1995).
- [Mü91] MÜLLER, P. H.: *Lexikon der Stochastik*. Akademie-Verlag, Berlin, 5. Auflage, 1991.
- [Nag62] NAGLE, J. und STRICKLAND-CONSTABLE, R. F.: Oxidation of carbon between 1000 and 2000. In: *Proceedings of the Fifth Conference on Carbon*, pp. 154–164. Pergamon Press, 1962.
- [Neh00] NEHSE, M.: *Automatische Erstellung von detaillierten Reaktionsmechanismen zur Modellierung der Selbstzündung und laminarer Vormischflammen von gasförmigen Kohlenwasserstoff-Mischungen*. Doktorarbeit, IWR, Universität Heidelberg, 2000.

- [Neo81] NEOH, K. G., HOWARD, J. B. und SAROFIM, A. F.: Soot oxidation in flames. In: Siegl, D. C. und Smith, G. W. (Hrsg.) *Particulate Carbon: Formation During Combustion*. Pergamon Press, 1981.
- [Pal62] PALMER, H. B. und HIRT, T. J.: Thermal decomposition kinetics of carbon suboxide. *J. Am. Chem. Soc.* **84**:113–114 (1962).
- [Pie93] PIERSON, H. O.: *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 1993.
- [Poo98] POOLA, R. B., STORK, K. C., SEKAR, R. R., CALLAGHAN, K. und NEMSER, S.: Variable Air Composition with Polymer Membrane – A New Low Emissions Tool. SAE Paper 980178, 1998.
- [Pop93] POPE, C. J., MARR, J. A. und HOWARD, J. B.: Chemistry of fullerenes C₆₀ and C₇₀ formation in flames. *J. Phys. Chem.* **97**:11001–11013 (1993).
- [Pra69] PRATT, G. L.: *Gas Kinetics*. John Wiley and Sons Ltd., 1969.
- [Pre98] PRESCHER, G.: Charakterisierung von Ruß und Katalysatoren. Symposium der Projektgruppe FRM-II der TU München: Neutronen für Industrie und Medizin, 1998.
- [PSA99] Pressemitteilung PSA (Peugeot–Citroën), 1999.
- [Pur93] PURI, R., RICHARDSON, T. F., SANTORO, R. J. und DOBINS, R. A.: Aerosol dynamics processes of soot aggregates in a laminar ethyne diffusion flame. *Combust. Flame* **92**:320 (1993).
- [Rit87] RITRIEVI, K. E., LONGWELL, J. P. und SAROFIM, A. F.: The effects of ferrocene addition on soot particle inception and growth in premixed ethylene flames. *Combust. Flame* **70**:17–31 (1987).
- [Ros94] ROSNER, D. E. und TANDON, P.: Prediction and correlation of accessible area of large multiparticle aggregates. *AIChE Journal* **40**:1167 (1994).
- [Rot84] ROTH, P. und JUST, T.: Kinetics of high temperature, low concentration CH₄ oxidation verified by H and O atom measurements. In: *Twentieth-Symposium (International) on Combustion*, pp. 807–818, Pittsburgh, 1984. The Combustion Institute.
- [Ruf98] RUF, B.: *Simulation der Diamantabscheidung aus der Gasphase in Flammen- und Heißdrahtreaktoren*. Doktorarbeit, IWR, Universität Heidelberg, 1998.
- [Sch94] SCHÄFER, T.: *Chemische Interpretation und reaktionskinetische Deutung experimenteller Untersuchungen zur Rußbildung in Ethin-Sauerstoff-Argon-Flammen*. Doktorarbeit, Fachbereich Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, 1994.

- [Sei86] SEINFELD, J. H.: *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley and Sons, 1986.
- [Sie92] SIEGEL, R. und HOWELL, J. R.: *Thermal Radiation Heat Transfer*. Hemisphere Publishing Corporation, 3. Auflage, 1992.
- [Sma89] SMALLEY, R. E.: In: Bernstein, E. R. (Hrsg.) *Cluster Spectroscopy*. Elsevier, 1989 siehe auch dortige Referenzen.
- [Soj01] SOJKA, J., WARNATZ, J., VLASOV, P. A. und ZASLONKO, I. S.: Kinetic Modeling of Carbon Suboxide Thermal Decomposition and Formation of Soot-Like Particles Behind Shock Waves. *Combust. Sci. and Tech.* (2001) als Veröffentlichung angenommen.
- [Ste78] STEIN, S. E.: *J. Phys. Chem.* **82**:566 (1978).
- [Ste85] STEIN, S. E. und FAHR, A.: High-Temperature Stabilities of Hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* **89**:3714–3725 (1985).
- [Ste91] STEIN, S. E., WALKER, J. A., SURYAN, M. M. und FAHR, A.: A New Path to Benzene in Flames. In: *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, p. 85, Pittsburgh, 1991. The Combustion Institute.
- [Sto98] STORK, K. C. und POOLA, R. B.: Membrane-Based Air Composition Control for Light-Duty Diesel Vehicles: A Benefit and Cost Assessment. Technology Assessments ANL/ESD/TM-144, Argonne National Laboratory, Ill., USA, 1998.
- [Sun95] SUNDERLAND, P. B., KÖYLÜ, Ü. Ö. und FAETH, G. M.: Soot formation in weakly buoyant acetylene-fueled laminar jet diffusion flames burning in air. *Combust. Flame* **100**:310 (1995).
- [Tro83] TROE, J.: Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. I. Strong collision rate constants. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**:116–169 (1983).
- [Tsu81] TSUBOI, T. und HASHIMOTO, K.: Shock-Tube Studies on homogeneous thermal oxidation of methanol. *Combust. Flame* **42**:61–76 (1981).
- [Vis87] VISKANTA, R. und MENGÜC, M. P.: Radiation Heat Transfer in Combustion Systems. *Prog. Energy Combust. Sci.* **13**:97–160 (1987).
- [Vov00] VOVELLE, C. und DELFAU, J. L.: Formation of aromatics in combustion systems. In: Vovelle, C. (Hrsg.) *Pollutants from Combustion*, Band 547 von *Series C: Mathematical and Physical Sciences.*, nato science series 28, pp. 205–240. Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [vS17] SMOLUCHOWSKI, M. VON: Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen. *Z. Physik. Chem.* **92**:129 (1917).

-
- [Wal90] WALKER, JR., P. L.: Carbon: An old but new material revisited. *Carbon* **28**:261–279 (1990).
- [Wan97] WANG, H. und FRENKLACH, M.: A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. *Combust. Flame* **110**:173–221 (1997).
- [War84] WARNATZ, J.: Rate Coefficients in the C/H/O System. In: Gardiner, W. C. (Hrsg.) *Combustion Chemistry*. Springer-Verlag, 1984.
- [War96] WARNATZ, J., BEHRENDT, F., SOJKA, J., WAGNER, H. GG., ZASLONKO, I. S., VLASOV, P. A., KARASEVICH, YU. K. und STARIKOVSKII, A. YU.: Computer modeling of iron clusters growth and decomposition behind shock waves. In: *Proceedings of the 3rd Workshop on Modeling of Chemical Reaction Systems, available on CD*, Heidelberg, Germany, 1996.
- [War97] WARNATZ, J., BEHRENDT, F., SOJKA, J., WAGNER, H. GG., ZASLONKO, I. S., VLASOV, P. A., KARASEVICH, YU. K., SMIRNOV, V. N. und ZHIL'TSOVA, I. V.: Kinetic modeling of microparticles formation in gas phase reacting systems heated behind shock waves. In: Roy, G. D., Frolov, S. M. und Givi, P. (Hrsg.) *Proceedings of the International Colloquium on Advanced Computation and Analysis of Combustion*, pp. 64–78, Moscow, Russia, 1997. ENAS Publishers.
- [War99] WARNATZ, J., MAAS, U. und DIBBLE, R. W.: *Combustion*. Springer-Verlag, 2. Auflage, 1999.
- [Wie89] WIESCHNOWSKY, U., BOCKHORN, H. und FETTING, F.: Some new observations concerning the mass growth of soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames. In: *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, pp. 343–352, Pittsburgh, 1989. The Combustion Institute.
- [Wil85] WILLIAMS, F. A.: *Combustion theory*. Benjamin/Cummings Publishing Company Inc., Menlo Park, CA, 2 Auflage, 1985.
- [Woo91] WOODS, I. T. und S., HAYNES B.: Soot surface growth and active sites. *Combust. Flame* **85**:523 (1991).
- [Woo94] WOODS, I. T. und HAYNES, B. S.: Active sites in soot growth. In: Bockhorn, H. (Hrsg.) *Soot Formation in Combustion*, Springer Series in Chemical Physics 59. Springer-Verlag, 1994.
- [Wul90] WULKOW, M. und ACKERMANN, J.: Numerical simulation of macromolecular kinetics – recent developments. Technical Report Preprint SC 90-15, Konrad-Zuse-Zentrum, Berlin, 1990.
- [Wul91] WULKOW, M.: Adaptive treatment of polyreactions in weighted sequence spaces. Technical Report Preprint SC 91-17, Konrad-Zuse-Zentrum, Berlin, 1991.

- [Wul96] WULKOW, M.: The simulation of molecular weight distributions in polyreaction kinetics by discrete Galerkin methods. *Macromol. Theory Simul.* **5**:393–416 (1996).
- [Yam98] YAMAGUCHI, Y. und MARUYAMA, S.: A molecular dynamics simulation of the fullerene formation process. *Chem. Phys. Lett.* **286**:336–342 (1998).
- [Zha98] ZHAO, H. und LADOMMATOS, N.: Optical diagnostics for soot and temperature measurement in diesel engines. *Prog. Energy Combust. Sci.* **24**:221–255 (1998).

„Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.“

.....

Danksagung

Die Arbeit soll nicht abgeschlossen werden, ohne all jenen zu danken, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben:

Insbesondere danke ich:

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz für die Aufgabenstellung sowie die gewährte Freiheit bei der Durchführung der Arbeit,

Herrn Prof. Dr. Bernhard Schramm für die Übernahme der Begutachtung,

Herrn Dr. Pavel Vlassov für die zahlreichen Diskussionen und fruchtbaren Anregungen, die in herausragender Form zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben,

Frau Dipl.-Ing. Maria Nehse und den Herren Dipl.-Chem. Volker Karbach und Dipl.-Phys. Markus Nullmeier für das ausführliche Behandeln von Fragen der Reaktionskinetik und der Rußbildung,

Frau Dr. Maren Thiele und den Herren Privatdozent Dr. Frank Behrendt, Dipl.-Ing. Till Katzenmeier, Dipl.-Phys. Stefan Selle und Dipl.-Phys. Marc Lange für ihre vorbildliche Unterstützung und ihren Tips im Umgang mit Hard- und Software jeglicher Art,

meinem Zimmerkollegen Herrn Dr. Guido Mießen für die vielen interessanten Gespräche nicht nur über Kohlenstoff

und allen übrigen Mitarbeitern der FG Reaktive Strömung für das angenehme Klima innerhalb und außerhalb des IWR.

Bei meinen Eltern möchte ich mich ebenfalls ausdrücklich bedanken. Ohne ihre langjährige Unterstützung in vielen Bereichen wären mir mein Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen.