

ZUR ROLLE DER GRENZSCHICHT BEIM EINSATZ EINES STOSSWELLENROHRES ZUR UNTERSUCHUNG DER KINETIK PYROLYTISCHER REAKTIONSVORGÄNGE

Hans-Dieter KLOTZ^a, Helmut DROST^a und Jiří MAŠTOVSKÝ^b

^a Zentralinstitut für physikalische Chemie,
Akademie der Wissenschaften, DDR, 1199 Berlin-Adlershof, und

^b Institut für Thermomechanik
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 160 00 Prag 6

Eingegangen am 12. Juni 1981

Bei Stoßwellenrohr-Untersuchungen zur Kinetik der Pyrolyse einfacher Kohlenwasserstoffe (KW) ergab sich die Frage nach dem Einfluß der Grenzschicht auf das pyrolytische System und damit nach der Zuverlässigkeit der mit dem Stoßwellenrohr (SR) ermittelten kinetischen Daten. Untersucht wurde der Druck und der Wärmestrom durch die Grenzschicht während der Äthylenpyrolyse mittels am Endflansch des SR angebrachter Druckwandler und Filmthermometer. Es zeigte sich, daß im Gegensatz zu chemisch inerten in reaktiven KW-Systemen ein zusätzlicher Wärmestrom zur Wand auftritt, der mit der KW-Konzentration und der Pyrolysetemperatur zunimmt. Der zusätzliche Wärmestrom wird auf chemische Prozesse, insbesondere Rekombinationen und Assoziationen, in der Grenzschicht zurückgeführt. Die daraus resultierenden möglichen Konsequenzen hinsichtlich diagnostischer und kinetischer Untersuchungen zur KW-Pyrolyse im SR werden diskutiert.

Stoßwellenrohre (SR) werden in zunehmendem Maße zur Untersuchung der Kinetik pyrolytischer Stoffwandlungsvorgänge eingesetzt¹. Ein SR ist eine Vorrichtung zur Erzeugung einer Stoßwelle, die die Eigenschaft hat, ein ihr ausgesetztes Gas innerhalb einiger freier Weglängen und in Zeiten von einigen Nanosekunden adiabatisch nichtisotrop zu komprimieren und dabei auf Temperaturen von einigen 10^3 bis 10^4 K aufzuheizen. Als Vorzüge der SR-Technik gelten gemeinhin die schnelle und homogene Aufheizung auf eine vorgegebene Temperatur und die einfache und genaue Temperaturbestimmung mit einer Genauigkeit bis zu 2%. Darüber hinaus wird bei kinetischen Untersuchungen davon ausgegangen, daß die durch eine Stoßwelle erzeugten reaktiven Systeme reine Volumensysteme sind, die keinen Wandeffekten unterliegen. Eine derartige Feststellung ist bedeutsam insbesondere im Hinblick auf die Untersuchung der Kinetik realer chemischer Systeme, wodurch mögliche durch die Wand initiierte heterogen-katalytische Einflüsse außer Betracht bleiben können. Die Ursache für die Eliminierung von Wandeffekten bei einer Systemaufheizung im SR liegt im Mechanismus der Stoßwellenausbreitung längs des SR, speziell bei der Ausbildung einer hydrodynamischen Grenzschicht zwischen der ruhenden kalten Rohrwandung und der heißen — laminaren oder turbulenten — Gasströmung im Rohrrinnern.

Das aus der Strömungslehre übernommene Grenzschichtkonzept² hat sich als sehr vorteilhaft zum Verständnis und zur quantitativen Charakterisierung der physikalischen Vorgänge im SR erwiesen, auch wenn die Theorie der Grenzschicht im SR derzeit noch nicht als ausgearbeitet angesehen werden kann. So lassen sich z. B. die Dicke der Grenzschicht in Abhängig-

keit von der Zeit nach dem Durchgang der Stoßwelle, der Wärmestrom aus dem aufgeheizten System durch die Grenzschicht und der Temperatur-Gradient in der Grenzschicht nur für spezielle Bedingungen berechnen³. Weitgehend unklar sind die Vorgänge um die Ausbildung und die Eigenschaften der hydrodynamischen Grenzschicht für den Fall reaktiver chemischer Systeme. Etwas übersichtlicher sind die Verhältnisse hinter der reflektierten Stoßwelle am Endflansch des Stoßwellenrohres: hier bildet sich eine Gassäule aus, in der im idealen Fall konstante Temperatur (T_5) und konstanter Druck (p_5), herrschen. Zwischen dem heißen Gas und dem kalten Endflansch wächst eine dünne Temperatur-Grenzschicht, in der der Gradient in der Größenordnung von $10^5 - 10^7 \text{ K m}^{-1}$ liegt.

Anknüpfend an frühere Untersuchungen über die Grenzschicht in SR mit chemisch inerten⁴, angeregten oder dissoziierenden^{5,6} Systemen, sowie im Zusammenhang mit Untersuchungen zur chemischen Kinetik der pyrolytischen Umsetzung von einfachen Kohlenwasserstoffen^{7,8}, betrafen die nachfolgend zu beschreibenden Untersuchungen die Rolle von Temperatur-Grenzschicht-Vorgängen bei der Stoßwellen-Aufheizung von Äthylen-Argon-Gemischen. Insonderheit interessierte die Frage, ob bzw. in welcher Weise der Temperatur-Gradient durch die Grenzschicht infolge chemischer Vorgänge im pyrolytischen Reaktionssystem beeinflusst wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Untersuchungen wurden an einem sog. chemischen SR durchgeführt, dessen Eigenschaften bereits eine ausführliche Beschreibung erfahren haben⁹. Die Charakterisierung der Grenzschicht sollte über die durch den Wärmestrom vom pyrolytischen System verursachte Temperaturänderung der SR-Wand erfolgen. Zur Messung diente ein Dünnschicht-Thermometer¹⁰, das die Wandtemperatur (T_w) in eine Änderung des elektrischen Widerstandes umsetzte und diese Widerstandsänderung über eine Verstärkervorrichtung nahezu trägheitslos zu messen gestattet. Die Temperatur-Verläufe T_w (deren charakteristische Beispiele stellt die Abb. 1 dar) resultieren aus der photographischen Aufnahme von Widerstandskurven, die mittels eines Speicheroszillographen aufgezeichnet wurden. Das Thermometer befand sich dabei an der Wand des Endflansches. Im Endflansch angebracht war außerdem ein Piezo-Druckwandler⁹, der es ermöglichte, zusätzliche Aussagen über das pyrolytische System hinter der reflektierten Stoßwelle und über die Grenzschicht zwischen diesem System und dem Endflansch zu erhalten. Die insgesamt über 40 Messungen erfolgten im Temperaturbereich (T_5) von 800 bis 2 800 K und bei Gesamtdrücken ($p_5 = p_w$) von ca. $7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Als Reaktionssystem diente ein Äthylen-Argon-Gemisch mit Äthylen-Anteilen von 5 bzw. 10% sowie reines Ar als Vergleichssystem.

ERGEBNISSE

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Das Thermometer registriert als Folge der Stoßwellenreflektion einen Temperatursprung. Dieser Temperaturanstieg T_w erfolgt gleichzeitig mit dem Anstieg des Druckes p_w nach der Reflektion der SW. Die Höhe des Anstieges ist der Größe der Stoßmachzahl M_s und damit der Systemaufheizung direkt proportional (Abb. 1).

Die in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommenen Temperatur-Kurven weisen auf einen zusätzlichen Wärmestrom zur Wand hin für den Fall, daß anstelle des chemisch inaktiven Ar ein Argon-Äthylen-Gemisch der Stoßwellenaufheizung im SR unterworfen wird. Die Wandtemperatur steigt allmählich an, um nach Durchlaufen eines Maximums wieder langsam abzunehmen (Abb. 1a,b).

Der angezeigte Anstieg der Wandtemperatur für den Fall des untersuchten Äthylen-Argon-Gemisches erweist sich als deutlich abhängig von der Konzentration des Äthylens und von der Höhe der erzeugten Pyrolyse-Temperatur. Die Wandtemperatur, d.h. die Ausbildung des Temperatur-Maximums, ist um so höher, je höher die Äthylen-Konzentration im SR-System und je höher die Pyrolyse-Temperatur ist. Bei einer Pyrolyse-Temperatur von ca. 800 K, bei der noch keine Pyrolyseprodukte nachgewiesen wurden, blieb der allmähliche Temperaturanstieg aus; die Temperaturkurve verläuft analog derjenigen für ein nichtreagierendes Ar-System mit dem dafür charakteristischen langen Konstanzbereich (Abb. 1c).

Die vom Dünnschicht-Thermometer angezeigten Temperaturkurven weisen im Falle des untersuchten reaktiven Äthylen-Argon-Systems sofort nach dem Temperatursprung eine kleine Senke auf (Abb. 1). Auch diese Senke ist um so ausgeprägter, je höher die Äthylen-Konzentration im System ist und bei je höherer Temperatur die Pyrolyse durchgeführt wurde.

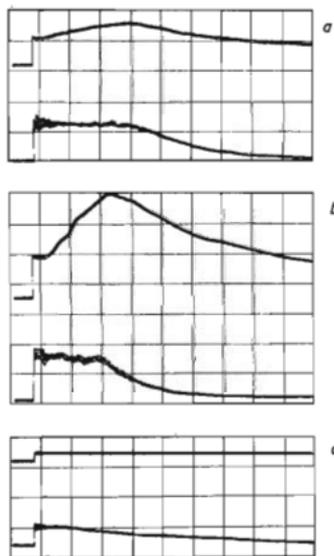


Abb. 1

Zeitliche Abhängigkeit von Temperatur T_w (obere Kurve) und Druck $p_w = p_5$ (untere Kurve) am Endflansch des SR während der C_2H_4 -Pyrolyse; Zeitachse: 0,5 ms/Teilung. a) $M_5 = 3,13$, $p_1 = 11$ kPa, $Ar/C_2H_4 = 0,95$, $T_5 = 1\ 909$ K, $p_5 = 705$ kPa; b) $M_5 = 4,17$, $p_1 = 5,3$ kPa, $Ar/C_2H_4 = 0,90$, $T_5 = 2\ 671$ K, $p_5 = 775$ kPa; c) $M_5 = 2,08$, $p_1 = 19$ kPa, $Ar/C_2H_4 = 0,90$, $T_5 = 884$ K, $p_5 = 350$ kPa

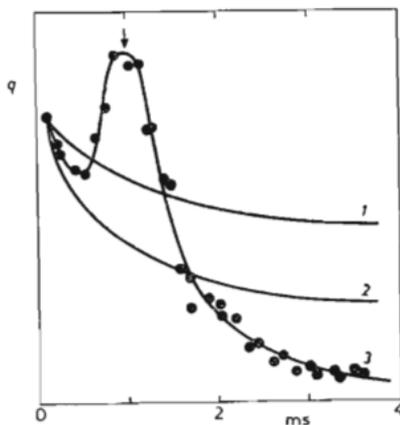
Der parallel mit der Wandtemperatur gemessene Druckverlauf zeigt nach dem Drucksprung als Folge der Stoßwellenreflektion in Gegensatz zur Temperaturkurve keinen weiteren Anstieg. Die anschließende Druckabnahme erfolgt auch etwas eher und schneller als die Temperaturabnahme.

DISKUSSION

Hinsichtlich einer Deutung der gemessenen Temperaturkurven kann somit davon ausgegangen werden, daß letztlich chemische Vorgänge für die beobachteten Effekte verantwortlich sind. Ausgenommen davon ist lediglich der Temperatursprung am Kurvenanfang, der eindeutig durch die Aufheizung des Systems als Folge der Stoßwellenwirkung verursacht wird. Die Gleichzeitigkeit des Auftretens von Temperatur- und Drucksprung deutet darauf hin, daß Dünnschichtthermometer und Druckwandler die Vorgänge im SR "trägeitslos" ohne erfaßbare Relaxationseffekte registrieren. Dies dürfte insbesondere bedingt sein durch die zu diesem Zeitpunkt noch weitgehend ungestörte Temperatur-Grenzschicht, deren Dicke unter den vorgegebenen Bedingungen kaum mehr als einige 1/10 mm beträgt. Auf diese Weise steht das Dünnschicht-Thermometer praktisch in direktem Kontakt mit dem pyrolysierten System im SR, so daß Vorgänge darin, die mit Energieänderungen verknüpft sind, durch das Thermometer direkt erfaßt werden können. Damit läßt sich die gleich hinter dem Temperatursprung in den Temperatur-Kurven in Erscheinung tretende Senke als Folge energieverbrauchender Prozesse im pyrolytischen System interpretieren. Hierfür sind in erster Linie die verschiedenartigen Dissoziations-Prozesse verantwortlich zu machen, die zur Ausbildung des thermodynamischen Gleichgewichts führen.

Abb. 2

Zeitabhängigkeit der Wärmestromdichte q , (q in willk. Einheiten). 1 berechnet für den Fall einer turbulenten Grenzschicht: $q \sim t^{-1/5}$; 2 berechnet für den Fall einer laminaren Grenzschicht: $q \sim t^{-1/2}$ 3 gemessene Abhängigkeit für $M_3 = 3.91$, $p_1 = 5.3$ kPa $Ar/C_2H_4 = 0.90$, $T_5 = 2394$ K, $p_5 = 611$ kPa. Der Pfeil bei $t \approx 1$ ms zeigt die Ankunft der quenchenden Verdünnungswelle am Endflansch an



Für die Deutung des späteren Anstieges der Wandtemperatur T_w können mehrere Möglichkeiten in Betracht kommen: Infolge chemischer Prozesse schlägt die laminare Grenzschicht in eine turbulente um. Die Zeitabhängigkeit $q(t)$ der Wärmestromdichte ändert sich in diesem Falle von $q(t) \sim t^{-1/2}$ in $q(t) \sim t^{-1/5}$, was zur Folge hat, daß an Stelle einer konstanten Wandtemperatur T_w bei chemisch inaktiven Systemen eine zeitliche Temperaturzunahme $T_w(t) \sim t^{3/10}$ auftritt.

Chemische Vorgänge im pyrolytischen System und/oder in der Grenzschicht wirken der unter idealen Bedingungen stattfindenden Abnahme der Wärmestromdichte entgegen, so daß die Wärmestromdichte entweder zeitlich konstant bleibt oder zunimmt, wobei aus $q(t) = \text{const.}$ eine Temperaturerhöhung $T_w(t) \sim t^{1/2}$ resultieren würde.

Um zu zeigen, daß die erste der beiden Möglichkeiten nicht auf die vorliegenden Verhältnisse zutrifft, wurden aus den gemessenen Thermometerkurven die Zeitabhängigkeiten der Wärmestromdichten ermittelt und mit denen für laminare und turbulente Grenzschichten berechneten verglichen (Abb. 2). Die Berechnungen erfolgten unter Annahme eines konstanten Druckes (Abb. 1), temperaturproportionaler Wärmeleitfähigkeiten λ ($\lambda_m/\rho_m = \lambda_n/\rho_n$; ρ ist die Gasdichte, m, n sind willk. Gaszustände) sowie eines perfekten Gasverhaltens. Aus den Abbildungen geht hervor, daß bei niedrigen Temperaturen, bei denen noch keine nachweisbaren chemischen Umsetzungen auftreten, bis zum Eintreffen der quencheden Verdünnungswelle der zeitliche Abfall der gemessenen mit dem für die laminare Grenzschicht berechneten Wärmestromdichten qualitativ übereinstimmt. Im Falle einer pyrolytischen Äthylenumwandlung hinter der reflektierten Stoßwelle steigt nach einem kurzen Abfall die gemessene Wärmestromdichte steil an und übertrifft die Werte für eine mögliche turbulente Grenzschicht fast um das Doppelte. Nach Ankunft der Verdünnungswelle nimmt die Wärmestromdichte rasch ab und sinkt unter die berechneten Werte.

Aus dieser Gegenüberstellung von berechneten und experimentell bestimmten Wärmestromdichten läßt sich folgern, daß die Zunahme des Wärmestromes und der damit verknüpfte Anstieg der Wandtemperatur nicht durch Effekte in der hydrodynamischen Grenzschicht, sondern durch chemische Prozesse verursacht wird. Bezogen auf die vorliegenden Untersuchungsergebnisse bedeutet das, daß, falls im Verlauf des Pyrolysevorgangs die Thermometerkurve einen Anstieg aufweist, d. h. einen zusätzlichen Wärmestrom zur Wand anzeigt hierfür energiefreisetzende Prozesse im pyrolytischen System verantwortlich zu machen sind. Der Anteil derartiger Prozesse im Verlauf der Pyrolyse ist jedoch, verglichen mit den energieverbrauchenden Reaktionen, gering, da der Pyrolyse-Vorgang zu diesem Zeitpunkt insgesamt ein energieverbrauchender Prozeß ist. Die den Temperaturanstieg verursachenden wärmefreisetzenden Prozesse können demnach nicht aus dem System im Innern des SR herrühren.

Es liegt nahe, den Wärmestrom zur reflektierenden Wand auf Vorgänge in der Temperatur-Grenzschicht, insbesondere auf Rekombinations- und Assoziations-

reaktionen, zurückzuführen. Ausgangspunkt dafür ist zunächst die intensive „Pumpwirkung“, die die Grenzschicht auf Grund des Temperaturgefälles vor allem auf die leichten Bestandteile des pyrolytischen Systems im Innern des SR ausübt, als deren Folge hauptsächlich C/H-Radikale unterschiedlicher Zusammensetzung in die Grenzschicht gelangen. Ihre Rekombination unter Energiefreisetzung ergibt sich als Resultat der niedrigen Temperatur in der Grenzschicht in einer Art Quenchvorgang. An diesen Rekombinationsprozessen dürften auch die Innenoberflächen des SR, darunter die des Thermometers selbst, teilhaben, worauf die festgestellten Rußablagerungen schließen lassen.

Die Vergrößerung des Wärmestromes zur Wand, wie er im Anstieg der Temperatur-Kurve in Erscheinung tritt, steht in direkter Beziehung zur Menge der rekombinierenden Teilchen, d. h. je mehr reaktive Teilchen beim Pyrolyseprozeß gebildet werden, um so mehr werden von ihnen in der Grenzschicht rekombinieren. Damit ergibt sich auch eine Erklärung für die Zunahme des Temperaturanstiegs mit erhöhter Pyrolysetemperatur und zunehmendem Äthylen-Anteil im Argon-Äthylen-Gemisch. Der Effekt dürfte durch die parallel zum Pyrolyseverlauf stattfindende Verbreiterung der Grenzschicht eine zusätzliche Verstärkung erfahren.

Eine genaue Auswertung der Druck- und Temperatur-Kurven läßt darüber hinaus erkennen, daß das Maximum der Oberflächentemperatur zum Zeitpunkt der größten Quenchungsgeschwindigkeit auftritt, zu einem Zeitpunkt, wo die Rekombinationsprozesse in der Grenzschicht mit denen im System zusammenfallen. Der sich daran anschließende Abfall der Temperaturkurve, gleichbedeutend mit einem stark verminderten Wärmestrom zur Wand, ergibt sich als Folge der im Prozeß der Quenchung stattfindenden allgemeinen Abkühlung des Systems. Überraschend hierbei ist, daß das Oberflächen-Thermometer dann noch eine erhöhte Wandtemperatur anzeigt, nachdem die Druckkurve auf ihren Wert (p_1) zum Zeitpunkt vor dem Durchgang der Stoßwelle abgesunken ist. Das deutet darauf hin, daß chemische Reaktionen auch nach Ablauf des Quenchprozesses stattfinden. Nicht auszuschließen sind in diesem Zusammenhang energiefreisetzende Reaktionen auf der Oberfläche des Thermometers, z. B. die Abscheidung und Assoziation von Kohlenstoff.

Hinsichtlich des Einsatzes eines SR zur Untersuchung der Kinetik pyrolytischer Reaktionsvorgänge ergeben sich aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen nachstehende Schlußfolgerungen: Im Falle reaktiver chemischer Systeme lassen sich die kinetischen Untersuchungen am SR nicht mehr als frei von Wandeinflüssen auffassen. Die Ausbildung der Grenzschicht und ihr Einfluß auf das pyrolytische Volumensystem ist in diesem Sinne analog der Wirkung einer Phasengrenzfläche zu interpretieren.

Durch die Existenz der Grenzschicht findet während des gesamten Pyrolyse-Vorgangs eine Abwanderung vor allem leichter reaktiver Spezies aus dem pyrolytischen System statt. Beobachtungen des pyrolytischen Systems während des Pyrolyseprozesses werden entsprechend niedrigere Konzentrationen von Spezies registrieren, als

unter Zugrundelegung eines reinen Volumensystems angenommen werden darf. Diese Konzentrationsabweichungen nehmen zu mit der Höhe der Pyrolysetemperatur, mit ansteigender Konzentration an reaktiver Ausgangssubstanz, mit abnehmender Aktivierungsenergie sowie mit der Dauer des pyrolytischen Vorgangs. Demzufolge ist bei der Anwendung optischer Analysemethoden an SR die Unterschiede von Konzentration und Art der Spezies in Volumen und den Grenzschichten zu berücksichtigen.

Für den Fall eines Kohlenwasserstoff-Systems erscheint es im Hinblick auf die Abscheidung fester Kohlenstoff-Verbindungen notwendig, das pyrolytische SR-System sowohl thermodynamisch als auch kinetisch als heterogenes chemisches System zu betrachten.

Der Pyrolyse-Vorgang im SR ist während des gesamten Verlaufs mit einem in der Grenzschicht ablaufenden Quenchprozeß verknüpft, d. h. Rekombinations- und Assoziationsreaktionen sind während des gesamten pyrolytischen Vorgangs in Betracht zu ziehen und nicht erst im Gefolge des durch die Verdünnungswelle verursachten Quenchprozesses.

In Anwesenheit reaktiver Systeme gestatten Dünnschichtthermometer gegenwärtig keine verlässlichen Aussagen über die durch die Pyrolyse hervorgerufenen thermischen Änderungen im Inneren des SR, da hierzu die genaue Kenntnis des örtlichen sowie des zeitlichen Verlaufes der Rekombinationsprozesse in der Temperatur-Grenzschicht erforderlich ist.

LITERATUR

1. Bowman C. T., Hanson R. K.: *J. Chem. Phys.* 83, 757 (1979).
2. Oertel H.: *Stoßrohre*, Springer, Berlin 1966.
3. Dynner H. E.: *Phys. Fluids* 9, 879 (1966).
4. Mařtovský J., Slepíčka F.: *Wärme- und Stoffübertragung* 3, 237 (1970).
5. Mařtovský J.: *Strojnický časopis* 24, 232 (1973).
6. Mařtovský J. in the book: *Thermal Conductivity* 15 (V. V. Mirkovich, Ed.), Proc. 15. Int. Conf. on Thermal Cond., Plenum, New York 1978.
7. Klotz H.-D., Drost H., Spangenberg H.-J.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 261, 201 (1980).
8. Klotz H.-D., Drost H., Timm U., Spangenberg H.-J.: *Mitteilungsbl. Chem. Gesellsch. DDR, Beiheft* 30, 110 (1980).
9. Klotz H.-D., Drost H., Timm U., Dessau L.: *Z. Phys. Chem. im Druck*.
10. Kmoniček V., Korejs B.: *Czech. Pat.* 123 307, *Brit. Pat.* 1 085 506, *Swiss. Pat.* 447 652.