

KONZENTRATIONSPROFILE VOR EINER IM SAUERSTOFFSTROM VERBRENNENDEN KOHLENSTOFFOBERFLÄCHE—I. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

E. WICKE und G. WURZBACHER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster

(Received 25 October 1961)

Zusammenfassung—Mit Hilfe einer kapillaren Absaugsonde aus Quarzglas wurden Gasproben in verschiedenen Abständen von einer im Sauerstoffstrom verbrennenden Kohlenstoffoberfläche entnommen und analysiert. Auf diese Weise wurden die Konzentrationsprofile des Sauerstoffs, Kohlenmonoxyds und Kohlendioxyds bei verschiedenen Kohlenstofftemperaturen (1000° bis 1230°C), bei Zusatz steigender Mengen von Wasserdampf ($6\cdot 2 \cdot 10^{-3}$ – $1\cdot 01$ Prozent) sowie bei Zusatz von CCl_4 (0,3 Prozent) zum Frischgas erhalten. Die Auswertung der gemessenen Profile auf Grund einer modellmässigen Näherung ergibt einen Überblick über die Einflüsse der verschiedenen ineinander greifenden Teilprozesse: den Primärangriff des Sauerstoffs auf die Kohle, die Boudouard-Reaktion, sowie die homogene CO-Oxydation mit ihrer Beeinflussung durch Wasserdampf.

EINLEITUNG

OBERHALB etwa 1000°C reagiert Sauerstoff an einer Kohlenstoffoberfläche so schnell ab, dass seine Nachlieferung zur Kohlenstoffoberfläche hin die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes bestimmt. Normalerweise diffundiert der Sauerstoff aus einem vorbeistreichenden Gasstrom an die Oberfläche heran (Diffusionsgrenzschicht, vgl. Abb. 1) und ist an der Oberfläche selbst in nur geringer Konzentration vorhanden; die Konzentration des primären Reaktionsproduktes, des Kohlenmonoxyds, fällt umgekehrt von der Kohlenstoffoberfläche in den Gasraum hinein monoton ab.

Der Primärreaktion des Sauerstoffangriffs auf den Kohlenstoff, $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$, schliessen sich zwei Folgeraktionen an: die homogene Nachverbrennung des CO im Gasraum nach $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ und die von etwa 1100°C an ins Spiel kommende Reduktion des CO_2 am festen Kohlenstoff (Boudouard-Reaktion): $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$. Diese Folgereaktionen beeinflussen selbstverständlich auch die sich ausbildenden Konzentrationsprofile. Bei hinreichend hohen Temperaturen sollte das Zusammenwirken der drei Umsetzungen zu einem Maximum im Konzentrationsverlauf des CO_2 führen (Abb.

1; vgl. K. Fischbeck [2]), da die CO-Nachverbrennung im Gasraum CO_2 bildet, andererseits die Boudouard-Reaktion an der Kohlenstoffoberfläche CO_2 verbraucht. In der Nähe des CO_2 -Maximums sollte vor der Kohlenstoffoberfläche auch ein Temperaturmaximum, hervorgerufen durch die bei der CO-Nachverbrennung entwickelte Wärme, auftreten.

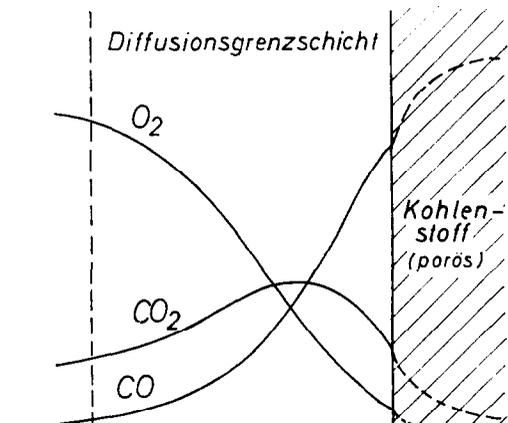


ABB. 1. Konzentrationsprofile vor einer verbrennenden Kohlenstoffoberfläche (schematisch).

Bisher haben lediglich Parker und Hottel versucht, solche Konzentrationsprofile zu messen [1]. Sie verwendeten kurze, strömungsseitig abgerundete Zylinder aus Elektrodenkohle, die in einen Luftstrom eingehängt abbrannten, fanden jedoch in den nahe der Oberfläche abgezogenen Gasproben ausschliesslich CO_2 als Reaktionsprodukt, kein CO . Wahrscheinlich enthielt ihre Verbrennungsluft Spuren von Feuchtigkeit, die in bekannter Weise die homogene Nachverbrennung des CO katalysierte, so dass das primär gebildete CO bereits vor Erreichen der Absaugsonde mit O_2 abreagierte (vgl. S. 284). Sekundär, d.h. durch Boudouard-Reaktion, konnte sich bei diesen Versuchen kaum CO bilden, da die Kohletemperatur, 890°C , hierfür nicht ausreichte. Die gemessene CO_2 -Konzentration nahm dementsprechend zur Kohleoberfläche hin monoton zu, die O_2 -Konzentration monoton ab.

Die im folgenden dargestellten Messungen wurden durchweg unter merklichem Einfluss der Boudouard-Reaktion durchgeführt (Kohle-

temperaturen 1000° bis 1230°C). Ausserdem wurde der Einfluss kleiner Wasserdampfgehalte in dem als Verbrennungsgas dienenden Sauerstoff auf die Konzentrationsprofile untersucht.

REAKTIONSAPPARATUR

Die experimentelle Anordnung, Abb. 2, gliedert sich in vier Teile: Das Reaktionsgefäss mit einem eingebauten Hohlzylinder aus hochreiner Spektralkohle, im folgenden stets als "Kohlerohr" bezeichnet; die Einrichtungen zur Messung und Trocknung des Sauerstoffstromes sowie zur Beimischung von Zusätzen; den elektrischen Teil zur Messung und Regelung der Kohletemperatur; die Absaugvorrichtung mit der verschiebbaren Quarzsonde und der (in Abb. 2 nicht mit aufgenommenen) Analysenapparatur.

Als *Reaktionsgefäss* diente ein Quarzglasrohr Q von etwa 50 cm Länge und 5,2 cm innerem Durchmesser. Der von unten her eintretende Frischgasstrom wurde in der Vorheizzone V auf

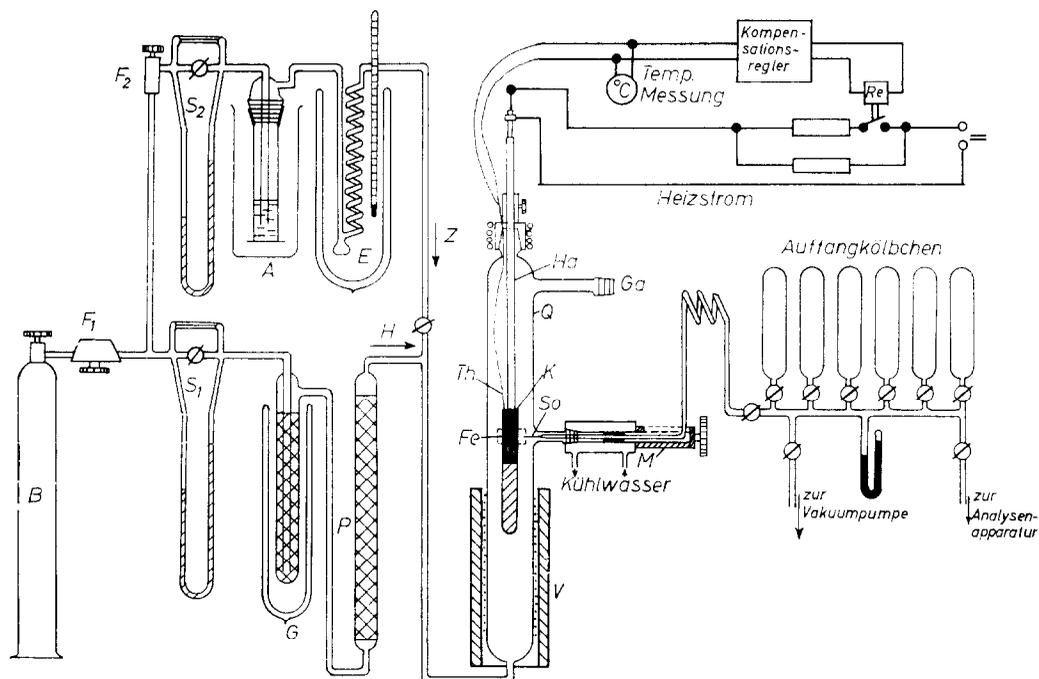


ABB. 2. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

eine Temperatur von 950°C gebracht und umströmte dann den Quarzglassträger (Abb. 3a) und das auf diesen glatt anschliessend aufgesetzte Kohlerohr *K*. Das Abgas verliess das Reaktionsgefäss bei *Ga*. In Höhe des Kohlerohrs befand sich am Reaktionsgefäss ein seitlicher Ansatz, durch den die Absaugsonde *So* eingeführt wurde.

Die *Kohlerohre* (Länge 60 mm, äusserer Durchmesser 15 mm, Wandstärke 3,5 mm) wurden aus Rundstäben der Spektralkohlesorte RW III* gefertigt, deren physikalische und reaktionskinetische Daten durch die Arbeiten von Rossberg und Wicke [3] sowie Hedden, Kopper und Schulze [4] gut bekannt sind. Innerhalb der Wandung des Kohlerohres befand sich parallel zur Zylinderachse eine 30 mm lange und 1,1 mm weite Bohrung, in die ein dünnes Pt-PtRh-Thermoelement *Th* eingeführt wurde, das durch eine Quarzkapillare vor der Berührung mit der Kohle geschützt war. Das Kohlerohr wurde über eine Halterung *Ha* aus Quarzglas gezogen, Abb. 3(a); eine in das Innere dieser Halterung eingeführte Heizwicklung aus Platinband gestattete es, Kohletemperaturen bis zu 1230°C zu erreichen.

Die Gasproben wurden stets auf halber Länge des Kohlerohres, d.h. 30 mm von jedem Ende entfernt, in Höhe der Thermoelement-Lötstelle gezogen.

Der *Sauerstoffstrom* (Stahlflasche *B*) passierte nach einem Feinregulierventil F_1 und einem Strömungsmesser S_1 zunächst zur Vortrocknung ein System von Kühlfallen *G*, die mit gläsernen Raschringen gefüllt und mit fester Kohlensäure gekühlt waren, anschliessend zur Intensivtrocknung ein P_2O_5 -Trockenrohr *P* von 130 cm Länge und 4,5 cm lichter Weite und trat dann in das Reaktionsgefäss ein. Trocknung mit P_2O_5 erniedrigt den Wasserdampfgehalt auf etwa $2,6 \cdot 10^{-6}$ Prozent; Sauerstoff mit dieser geringen Restfeuchte wird im folgenden als "trockener Sauerstoff" bezeichnet.

Parallel zu diesem Hauptstrom *H* wurde, wenn Wasserdampf oder Tetrachlorkohlenstoff beigemischt werden sollte, mittels des Ventils F_2 ein mit S_2 messbarer Zweigstrom *Z* eingestellt. Dieser passierte eine Waschflasche *A* mit Wasser

oder Tetrachlorkohlenstoff, deren Temperatur etwas höher gehalten wurde als dem gewünschten Sättigungsdampfdruck entsprach. Die genaue Einstellung der Sättigungskonzentration erfolgte in der thermostatierten Kühlschlange *E*; wie die Nachprüfung des Wassergehaltes im Zweigstrom

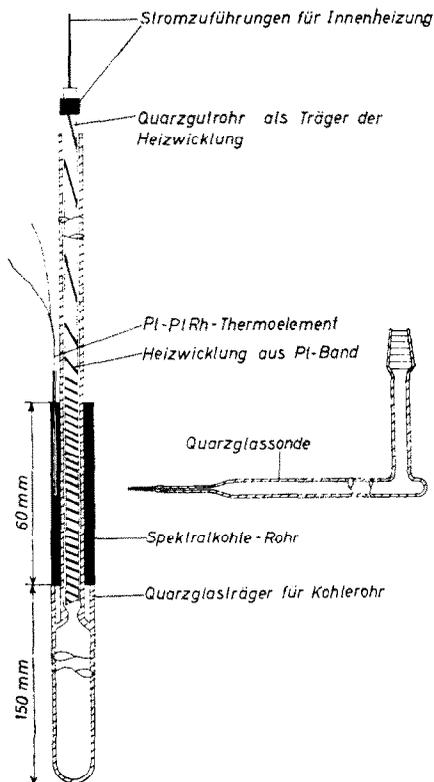


ABB. 3(a). Kohlerohr auf Quarzglashalterung mit Innenheizung und Absaugsonde aus Quarzglas.

(Absorption in *U*-Röhrchen mit $MgClO_4$) ergab, stellte sich hier das Gleichgewicht hinreichend rasch ein. Im Falle des Arbeitens mit CCl_4 -Zusatz befand sich zwischen S_2 und *A* noch ein P_2O_5 -Trockenturm.

Die Spannung des Thermoelementes und damit die *Kohletemperatur* wurde mit einem hochohmigen Millivoltmeter gemessen. Ein Kompensationsregler mit fest vorgegebenem Sollwert betätigte ein Relais zur Steuerung des Stroms der Innenheizung, wodurch eine Temperaturkonstanz von ± 3 Grad erreicht wurde.

* Hersteller: Ringsdorff-Werke GmbH, Mehlem/Rhein.

Zur Kontrolle der thermoelektrischen Temperaturanzeige diente ein Glühfadenpyrometer. Bei einer Anzeige des Thermoelements von 1180°C lieferte die pyrometrische Messung der Oberflächentemperatur des Kohlerohres (Rotfilter, $\lambda \approx 650\text{m}\mu$) $1200 \pm 10^{\circ}\text{C}$. (Absorption und Reflexion durch die Wand des Quarzgefäßes wurden dabei berücksichtigt).

Die *Absaugsonde*, Abb. 3(a), endet in einer feinen Quarzkapillare mit enger Öffnung, in der das eingesaugte Gasgemisch sehr schnell—innerhalb etwa 10^{-2} s—von Normaldruck auf den Druck in den Auffangkölbchen, Abb. 2, entspannt wird, der während des Absaugens auf etwa 5 Torr (normaler Fülldruck) anstieg. Durch diese rasche Expansion konnte vermieden werden, dass das Gasgemisch in der Absaugsonde noch nach $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ weiterreagierte. Da infolge des schnellen Abbrandes der Kohle im Sauerstoffstrom für das Absaugen einer einzelnen Gasprobe nur ungefähr 15 s zur Verfügung standen, andererseits für eine zuverlässige Analyse etwa 1 cm^3 NTP des Gasgemisches benötigt wurde, musste die Durchlässigkeit der Absaugsonde etwa $0,07\text{ cm}^3$ NTP/s bei einer Druckdifferenz von 1 atm und bei Versuchstemperatur betragen. Zur Herstellung von Sondenspitzen bestimmter Öffnungsweite wurde eine Quarzkapillare zunächst dünn ausgezogen und die Spitze an einer Diamantschleifscheibe so weit abgeschliffen, dass eine noch sehr kleine Öffnung entstand. Die so erhaltene Sondenspitze wurde dann längere Zeit mit konzentrierter wässriger Flusssäurelösung behandelt, bis die Durchlässigkeit die geforderte Grösse erreicht hatte. (Eintrittsöffnung etwa 50μ Durchmesser, s. Abb. 3b).

Die Quarzsonde war über einen Schlift mit einer elastischen Glasrohrspirale verbunden, die zu den Auffangkölbchen führte (Abb. 2). Die Heranführung der Sonde an die Kohle erfolgte mit einem wassergekühlten Feintrieb. Der Abstand der Sondenspitze von der Kohleoberfläche wurde mittels eines Kathetometers mit Okularmikrometer bestimmt. Zur Vermeidung von Verzerrungen durch die Krümmung des Quarzgefäßes war dieses an der entsprechenden Stelle mit einem planen Fenster Fe versehen.

Die *Analyse der Gasproben* wurde nach einem

von Rossberg [5] beschriebenen Verfahren durchgeführt. Dabei wird zunächst das CO_2 durch Ausfrieren mit flüssiger Luft abgetrennt, dann das Restgemisch (O_2 , CO) über erhitztes P_2O_5 geleitet und das gebildete CO_2 wiederum ausgefrozen. Gasproben von 1 cm^3 NTP lassen sich nach dieser Methode auf 0.3 Prozent des eingesetzten Gasgemisches genau analysieren.

DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN

Zur Ausmessung eines Konzentrationsprofils wurde zunächst der Vorheizofen *V* des Reaktionsrohres, Abb. 2, auf Temperatur gebracht, die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs eingestellt (stets $102\text{ cm}^3\text{NTP/s}$) und gegebenenfalls der Zweigstrom zur Beladung des Frischgases mit Beimengungen eingeregelt. Dann wurde die Innenheizung des Kohlerohres in Betrieb gesetzt und nach Erreichen der gewünschten Kohletemperatur (5 min) die Temperaturregelung eingeschaltet. Etwa 2 Minuten danach begann die Entnahme der Gasproben, indem die Absaugsonde mit den Zuführungsleitungen zu den Auffangkölbchen an die Vakuumpumpe angeschlossen und die Sondenspitze auf den gewünschten Abstand zum Kohlerohr eingestellt wurde. Die Probenahme bestand dann darin, den Hahn zur Vakuumleitung zu schliessen und stattdessen eines der evakuierten Auffangkölbchen 15 s lang mit der Absaugsonde in Verbindung zu setzen; anschliessend wurden Absaugsonde und Zuleitungssystem wieder an die Vakuumpumpe angeschlossen. Meistens musste während der einzelnen Probenahmen die Absaugsonde nachgestellt werden, da sich sonst der Abstand Sondenspitze—Kohlerohr wegen des starken Abbrandes der Kohle rasch vergrösserte.

Bei jeder Kohletemperatur—und einem jeweils neu eingesetzten Kohlerohr—konnten auf diese Weise i.a. 6 Proben gezogen werden, die eine Messreihe bildeten und einen Satz von Konzentrationsprofilen (CO_2 , CO , O_2) festlegten. Dabei wurde durchweg von grösseren zu kleineren Abständen fortgeschritten (4,3 bis 0,43 mm), die letzte Probe jedoch noch einmal bei einem grösseren Abstand gezogen, um festzustellen, ob und wie weit sich die

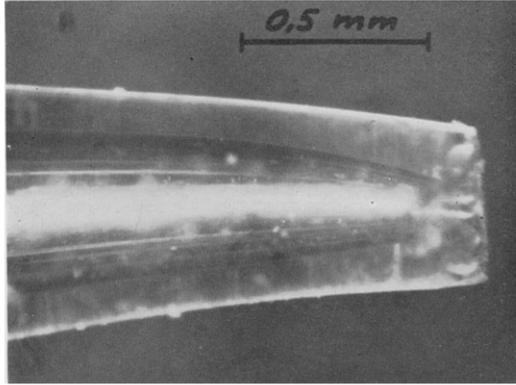


ABB. 3(b). Spitze einer Quarzglas-Absaugsonde (vergrössert).

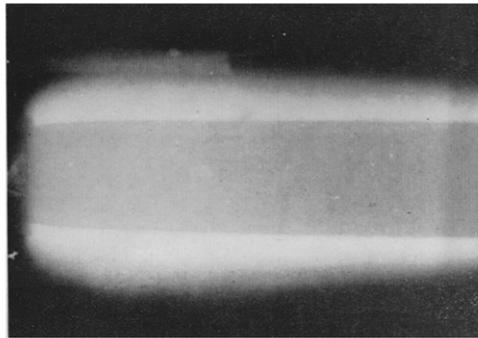


ABB. 4. Flammenzone in der Umgebung eines verbrennenden Kohlerohres.

Konzentrationsverteilungen während der gesamten Messzeit eventuell verschoben hatten.*

MESSERGEBNISSE

Wie bereits einleitend erwähnt, werden die Konzentrationsprofile durch zwei Folgereaktionen, die heterogene Boudouard-Reaktion und die homogene CO-Oxydation, zusätzlich beeinflusst. Die CO-Verbrennung machte sich beim Arbeiten mit reinem trockenem Sauerstoff durch eine starke Chemilumineszenz bemerkbar. Um die brennende Kohleoberfläche bildete sich eine blau leuchtende Flammenzone aus, die (etwa 8 mm dick) in der photographischen Wiedergabe, Abb. 4, gut zu erkennen ist. Schon bei wenig erhöhter Feuchtigkeit des Sauerstoffstroms wird die Flammenzone dünner und leuchtet weniger intensiv; mit mehr als 0,2 Prozent Wasserdampfgehalt ist sie nicht mehr zu beobachten. Unter diesen Bedingungen wird das CO überwiegend bereits im Porengefüge und an der äusseren Oberfläche der Kohlerohrwand zu CO₂ aufoxydiert, da H-Atome und OH-Radikale aus dem H₂O-Gehalt des Verbrennungsgases diese Reaktion sehr stark katalytisch beschleunigen. Wie die weiter unten diskutierten Messergebnisse mit feuchtem Sauerstoff zeigen (Abb. 7c, d), tritt dann nur noch wenig CO von der Kohlerohrwand in den Gasraum über.

Diese Beobachtungen führten dazu, das Messprogramm in zwei Gruppen aufzugliedern: Messreihen mit trockenem Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen des Kohlerohrs und Messreihen mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt des Sauerstoffstroms bei einer festgehaltenen Kohletemperatur. Ausserdem wurde noch eine Messreihe mit einem Zusatz von CCl₄-Dampf zum Sauerstoff durchgeführt, da zugesetzte Halogene H-Atome und OH-Radikale aus dem Reaktionsablauf der katalysierten CO-Oxydation wegfangen und damit die CO-Nachverbrennung stark hemmen. Von diesen Messreihen ist im folgenden eine Auswahl wiedergegeben (Tabelle 1 und 2, Abb. 5 bis 8), die das charakteristische

* Die Stationarität der Konzentrationsprofile ist nicht von vornherein gesichert, da sich die Reaktionsfähigkeit der Kohle hinsichtlich der Boudouard-Reaktion $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$ mit steigendem Abbrand ändert, vgl. Wicke und Hedden [6] (Änderung der Porenstruktur und der Grösse der inneren Oberfläche).

Verhalten der Konzentrationsprofile unter den verschiedenen Bedingungen gut erkennen lässt.

MESSUNGEN MIT TROCKENEM SAUERSTOFF

Die numerischen Ergebnisse von 5 Messreihen dieser Art sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Spalte gibt neben der Nummer der Messreihe die Kohletemperatur an, wie sie mit

Tabelle 1. Ergebnisse der Gasanalysen bei den Messreihen mit trockenem Sauerstoff (getrocknet mit P₂O₅; Wasserdampfgehalt 2,6 · 10⁻⁶ Prozent

	Ort der Probe- nahme $x =$ $r - r_w$ (cm)	γ_{CO_2}	γ_{CO}	$\gamma_{\text{O}_2} =$ $1 - \gamma_{\text{CO}_2}$ $- \gamma_{\text{CO}}$	
Messreihe 44 1100°C Abb. 5(a)	0,043	0,587	0,325	0,088	
	0,086	0,576	0,262	0,162	
	0,171	0,549	0,158	0,293	
	0,257	0,488	0,094	0,418	
	0,342	0,399	0,058	0,543	
	0,430	0,311	0,028	0,661	
Messreihe 39 1180°C Abb. 5(b)	0,043	0,553	0,352	0,095	
	0,086	0,557	0,302	0,141	
	0,171	0,564	0,199	0,237	
	0,257	0,529	0,128	0,343	
	0,430	0,394	0,048	0,558	
Messreihe 45 1180°C Abb. 5(c)	0,043	0,582	0,374	0,044	
	0,086	0,588	0,294	0,118	
	0,171	0,577	0,192	0,231	
	0,257	0,538	0,110	0,352	
	0,342	0,468	0,073	0,459	
	0,430	0,368	0,035	0,597	
Messreihe 42 1230°C Abb. 5(d)	0,043	0,573	0,386	0,041	
	0,086	0,607	0,321	0,072	
	0,171	0,638	0,219	0,133	
	0,257	0,647	0,143	0,210	
	0,342	0,572	0,086	0,342	
	0,430	0,572	0,055	0,373	
Messreihe 61 1000°C Abb. 6	0,086	} (1)	0,622	0,255	0,123
	0,171		0,585	0,204	0,211
	0,257		0,495	0,156	0,349
	0,430		0,384	0,114	0,502
	0,086		} (2)	0,778	0,108
0,171	0,761	0,074		0,165	
0,257	0,719	0,047		0,230	
0,430	0,564	0,020		0,416	

(1) vor Ausbildung der Flammenzone.

(2) nach Ausbildung der Flammenzone.

dem Thermolement innerhalb der Kohlerohrwand gemessen wurde, sowie die Nummer der Abbildung, in der die betreffenden Konzentrationsprofile im folgenden dargestellt sind. Die nächsten Spalten enthalten den Abstand der jeweiligen Probenahme von der Kohlerohroberfläche, die Molenbrüche γ_{CO_2} und γ_{CO} aus den Analysen dieser Proben und die aus der Bilanz $\sum \gamma_i = 1$ berechneten Molenbrüche γ_{O_2} .

Bei Kohletemperaturen ab 1100°C ergeben die gemessenen Konzentrationsprofile ein ein-

heitliches Bild (Abb. 5a-d): Die Konzentration des Sauerstoffs verläuft in guter Näherung geradlinig, eine lineare Extrapolation ergibt an der Kohlerohrwand nahezu den Wert null. Mit steigender Temperatur wird der Konzentrationsabfall flacher und leicht durchgekrümmt. Die Konzentrationsverteilung des CO ist bemerkenswert unabhängig von der Kohletemperatur; sie fällt stets von etwa 40 Prozent in 0,43 mm Abstand mit zur Abszisse konvexer Krümmung ab. Diese Krümmung wird in erster Linie dadurch verursacht, dass die homogene Nachverbrennung längs des Diffusionsweges CO verbraucht. (Der Einfluss der Zylindersymmetrie des Systems ist demgegenüber gering). Das Konzentrationsprofil des CO_2 dagegen ist konkav zur Abszisse gekrümmt und durchläuft ein flaches Maximum, das sich mit steigender Kohletemperatur zu grösseren Abständen verschiebt und stärker ausprägt. Bei 1230°C, Abb. 5(d), tritt das Maximum sehr deutlich hervor; bei 1100°C, Abb. 5(a), liegt es vermutlich in der Nähe des bei kleinstem Abstand erhaltenen Messpunktes.

Im Einzelnen geben diese Messreihen auch einen Eindruck von der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. In Abb. 5 (a) und (b) ordnen sich die Analysen der letzten Probenahme (Nr. 6) glatt zwischen die beiden ersten ein, d.h. die Konzentrationsprofile sind hier während der Messzeit konstant. Abb. 5(c) stellt eine Wiederholung der in 5(b) wiedergegebenen Messung an einem neu eingesetzten Kohlerohr dar, die Übereinstimmung ist bemerkenswert gut. In Abb. 5(d) fällt die Analyse der letzten Probenahme aus dem zu Anfang gemessenen Verlauf etwas heraus; der wahrscheinliche Verlauf der Konzentrationsprofile in der Mitte des Messzeitintervalls ist gestrichelt eingetragen.

In den voranstehend beschriebenen Versuchen bildete sich die leuchtende Flammenzone. Abb. 4, bereits während der Einstellung der Temperatur des Kohlerohres aus. Bei Messreihen, die mit 1000°C gefahren werden sollten, benötigte die Flammenzone dagegen nach Einstellung der Kohletemperatur noch eine Induktionszeit von mehreren (etwa 7) Minuten zur Ausbildung. (Sie entstand dann plötzlich, wenn eine Kohlepartikel, die sich während des Abbrandes von der Rohrwand löste, in unmittelbarer Nähe der

Tabelle 2. Ergebnisse der Gasanalysen bei den Messreihen mit Sauerstoff steigenden Feuchtigkeitsgehaltes bzw. mit CCl_4 -Zusatz. (Temperatur des Kohlerohres 1180°C)

	Ort der Probe- nahme $x =$ $r - r_0$ (cm)	γ_{CO_2}	γ_{CO}	$\gamma_{O_2} =$ $1 - \gamma_{CO_2}$ $- \gamma_{CO}$
Messreihe 48	0,043	0,717	0,185	0,098
0,02% H_2O	0,086	0,713	0,141	0,146
Abb. 7(a)	0,171	0,666	0,070	0,264
	0,257	0,587	0,039	0,374
	0,342	0,491	0,019	0,490
	0,430	0,379	0,005	0,616
Messreihe 49	0,043	0,735	0,182	0,083
0,052% H_2O	0,086	0,733	0,127	0,140
Abb. 7(b)	0,171	0,676	0,055	0,269
	0,257	0,573	0,026	0,401
	0,342	0,469	0,014	0,517
	0,430	0,341	0,007	0,652
Messreihe 47	0,043	0,792	0,097	0,111
0,21% H_2O	0,086	0,765	0,063	0,172
Abb. 7(c)	0,171	0,665	0,024	0,311
	0,257	0,540	0,010	0,450
	0,342	0,418	0,005	0,577
	0,430	0,307	0,001	0,692
Messreihe 46	0,043	0,860	0,095	0,045
0,76% H_2O	0,086	0,829	0,057	0,114
Abb. 7(d)	0,171	0,722	0,020	0,258
	0,257	0,568	0,007	0,425
	0,342	0,433	0,003	0,564
	0,430	0,301	0,002	0,697
Messreihe 40	0,086	0,575	0,249	0,176
0,3% CCl_4	0,171	0,585	0,142	0,273
Abb. 8	0,257	0,530	0,081	0,389
	0,430	0,378	0,030	0,592

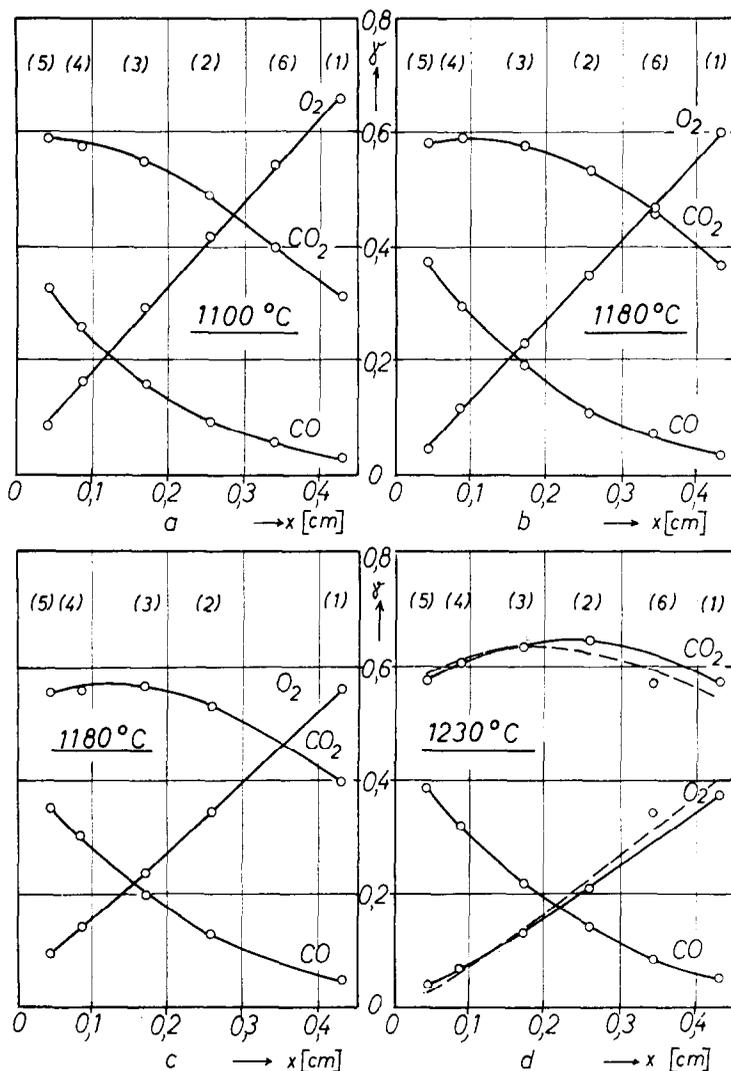


ABB. 5(a-d). Konzentrationsprofile mit trockenem Sauerstoff als Verbrennungsgas bei verschiedenen Kohleteemperaturen. Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die Reihenfolge der Probenahmen an.

Kohleoberfläche verbrannte.) Infolge der verzögerten Ausbildung der Flammenzone konnten in diesem Falle Gasproben vor und nach der Zündung gezogen und die entsprechenden Konzentrationsprofile ermittelt werden. Abb. 6. Vor Ausbildung der Flammenzone (gestrichelte Kurven) liegen die CO -Konzentrationen wesentlich höher, die CO_2 -Konzentrationen niedriger, die O_2 -Konzentration fällt geradliniger und steiler ab als nach der Zündung.

Allerdings sind diese Ergebnisse mit den

Messungen bei 1100° bis 1230°C nicht unmittelbar zu vergleichen, weil hier bei schon recht starkem Abbrand gemessen werden musste und die Stationarität der Konzentrationsverläufe wegen der Kürze der zur Verfügung stehenden Messzeit nicht gesichert werden konnte.

MESSUNGEN MIT ZUSÄTZEN ZUM SAUERSTOFFSTROM

Für diese Messreihen wurde eine einheitliche Kohleteperatur von 1180°C gewählt. Die

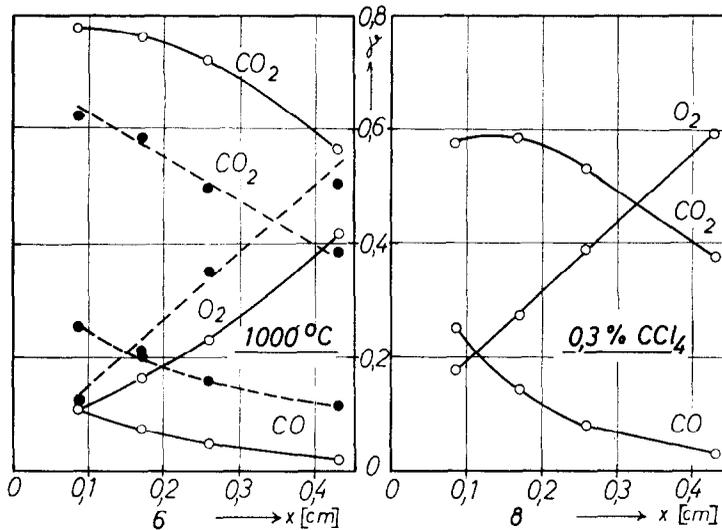


ABB. 6. Konzentrationsprofile mit trockenem Sauerstoff als Verbrennungsgas bei einer Kohletemperatur von 1000°C .

Gestrichelt: Probenahme vor Ausbildung der Flammenzone.

Ausgezogen: Probenahme nach Ausbildung der Flammenzone.

ABB. 8. Konzentrationsprofile mit Sauerstoff unter Zusatz von $0,3\% \text{CCl}_4$ -Dampf. Kohletemperatur 1180°C .

numerischen Daten sind analog zur Tabelle 1 in Tabelle 2 zusammengestellt.

Der Einfluss *steigender Wasserdampfgehalte* im Sauerstoffstrom auf die Konzentrationsprofile geht aus Abb. 7 (a–d) hervor. Am deutlichsten wirkt sich dieser Einfluss beim CO_2 aus: der Konzentrationsabfall wird steiler, das Profil streckt sich zu einer Geraden hin, das Maximum verschwindet. Auch der Konzentrationsabfall des O_2 steilt sich noch etwas auf, während die CO -Konzentration im gesamten Bereich abnimmt und bei Feuchtigkeitsgehalten um 1 Prozent, Abb. 7(d), kaum noch eine Rolle spielt. Bereits bei 0,21 Prozent Feuchtigkeit, Abb. 7(c), ist nur noch ein sehr schwaches Leuchten der auf eine Dicke von 1 bis 2 mm reduzierten Flammenzone am Kohlerohr zu beobachten, d.h. hier brennt das CO überwiegend schon im porösen Gefüge der Kohlewand zu CO_2 ab. Die Konzentrationsprofile nähern sich daher immer mehr dem Fall der normalen Gegenstromdiffusion $\text{O}_2 - \text{CO}_2$. Für eine solche Gegenstromdiffusion wurden die Profile unter Vorgabe von $\gamma_{\text{O}_2} = 0,7$ bei $x = 0,43$ cm und $\gamma_{\text{O}_2} = 0$ bei $x = 0$ sowie Vernachlässigung

des CO -Gehaltes für das hier vorliegende zylindersymmetrische System berechnet und in Abb. 7(d) gestrichelt eingezeichnet. Wie der Vergleich mit den gemessenen Profilen zeigt, liegt bei 0,76 Prozent Wasserdampfgehalt, d.h. etwa 30 Prozent Sättigungsfeuchte des Sauerstoffstroms bei 20°C , praktisch bereits dieser einfache Fall vor. Er verführt leicht dazu, den Angriff des Sauerstoffs auf den Kohlenstoff, irrtümlich als einstufige Reaktion $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ zu formulieren.

Die berechneten Profile in Abb. 7(d) verlaufen nahezu geradlinig; die Zylindersymmetrie der apparativen Anordnung beeinflusst somit die Gestalt der Konzentrationsprofile verhältnismässig wenig. Man kann daher bei der Auswertung der Konzentrationsprofile näherungsweise die einfachere zu behandelnde eindimensionale Anordnung als Modell zugrundelegen, um einen qualitativen Überblick über das Zusammenwirken der verschiedenen Einflussgrößen zu erhalten.

Das Ergebnis der Messreihe mit *Tetrachlorkohlenstoff-Zusatz* ist in Abb. 8 dargestellt. Das durch Zersetzung des CCl_4 entstehende

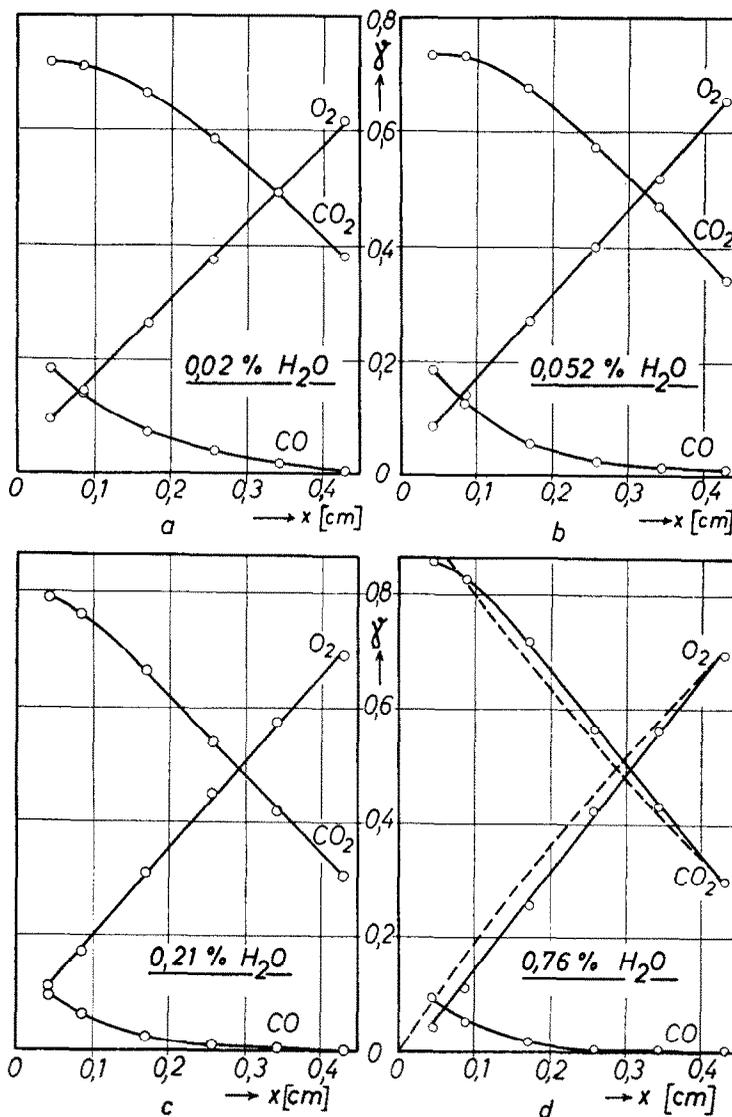


ABB. 7(a-d). Konzentrationsprofile mit Sauerstoff verschiedenen Feuchtigkeitsgehaltes bei einer Kohletemperatur von 1180°C. (Die gestrichelten Kurven in 7(d) sind die gerechneten Profile für normale Gegenstromdiffusion von O₂ und CO₂ im zylindersymmetrischen System ohne Berücksichtigung des CO.)

Chlor hemmt, wie bereits erwähnt, zunächst die homogene CO-Nachverbrennung, soweit sie über Radikalketten unter Mitwirkung von H-Atomen und OH-Radikalen verläuft. Ausserdem beschleunigt das Halogen, wenn es nicht in zu hoher Konzentration (< 2 Prozent Cl₂) vorliegt, die heterogene Boudouard-Reaktion, wie Hedden, Kopper und Schulze [4] feststellten.

Beide Einflüsse sollten die CO-Konzentration im Gasraum vor der Kohlewand erhöhen, die CO₂-Konzentration erniedrigen. Bei der Durchführung der Messreihe bildete sich die blaue Flammenzone nur in stark reduzierter Form (etwa 2,5 mm dick) aus. Ausserdem lösten sich beim Abbrand der Kohle, im Gegensatz zu den anderen Messreihen, zahlreiche feine Flocken

von der Kohlerohrwand ab, welche die Absaugsonde verstopften, sobald diese bis auf etwa 0,5 mm an die Kohleoberfläche herangeführt wurde. Deshalb wurde die letzte Probe dieser Messreihe im Abstand 0,86 mm gezogen.

Die gemessenen Konzentrationsprofile, Abb. 8, unterscheiden sich von den bei 1180°C mit reinem Sauerstoff erhaltenen (Abb. 5b, c) nur geringfügig. Die CO-Gehalte der Proben sind tatsächlich noch etwas geringer. Der erwartete Effekt des CCl_4 -Zusatzes wurde nicht gefunden.

AUSWERTUNG IN EINDIMENSIONALER NÄHERUNG

(Modell der ebenen Kohlenstoffoberfläche)

Wie bereits erwähnt, stellt eine ebene Kohlenstoffoberfläche als Modell für die in Wirklichkeit zylindersymmetrische Versuchsanordnung eine brauchbare Näherung dar, um einen Überblick über die verschiedenen Einflussgrößen und ihr Zusammenwirken zu erhalten. Eine solche eindimensionale Behandlung liefert, wie in Teil II [7] gezeigt werden wird, für das Konzentrationsprofil des CO gegen den Abstand x von der Kohlenstoffoberfläche:

$$\ln(1 - \gamma_{\text{CO}}/2) = - \frac{j_{\text{CO}}^{(w)}}{2c\sqrt{(k \cdot D)}} \cdot \exp\left[-\sqrt{\left(\frac{k}{D}\right)} x\right] \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

- γ_{CO} , den Molenbruch des CO;
- $j_{\text{CO}}^{(w)}$, den molaren CO-Strom an der Kohlenstoffoberfläche [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$];
- c , die Gesamtkonzentration [mol cm^{-3}];
- k , die Geschwindigkeitskonstante der homogenen CO-Verbrennung ($2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$) [s^{-1}];
- D , den mittleren Diffusionskoeffizienten der Gase im Gemisch [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] und;
- $x = r - r_w$, den Abstand von der Kohlerohrwand.

Die homogene CO-Verbrennung wurde bei der Ableitung von Gl. (1) als Reaktion erster Ordnung angesetzt:

$$\dot{n}_{\text{chem}} = -k \cdot c \cdot \gamma_{\text{CO}} \quad (\text{mol CO cm}^{-3} \text{s}^{-1})$$

Die Temperaturabhängigkeit der Größen ($c \cdot D$) und (k/D) wurde vernachlässigt, d.h. es wurde isotherm gerechnet. Aus diesem Grunde liefert die Auswertung der Messergebnisse nur Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstante k über die im Messbereich tatsächlich vorliegende Temperaturverteilung.

Zum Vergleich mit den gemessenen CO-Profilen logarithmiert man zweckmässig Gl. (1) und trägt $\ln[-\ln(1 - \gamma_{\text{CO}}/2)]$ gegen x auf. Man erhält dann Geraden, deren Neigung $\sqrt{(k/D)}$ und deren Ordinatenabschnitt den Ausdruck $\ln [j_{\text{CO}}^{(w)}/2c\sqrt{(k \cdot D)}]$ darstellen. Alle gemessenen CO-Profile liessen sich in dieser Weise zu Geraden strecken und auswerten; Abb. 9 gibt zwei Beispiele. Die erhaltenen Werte für $\sqrt{(k/D)}$ und $j_{\text{CO}}^{(w)}/2c\sqrt{(k \cdot D)}$ sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Das Produkt dieser beiden Größen, in der vorletzten Spalte aufgeführt, gibt als $j_{\text{CO}}^{(w)}/2cD$ ein Mass für den CO-Strom von der Kohlenstoffoberfläche zum Gasraum.

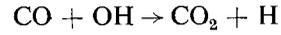
Die letzte Spalte der Tabelle 3 enthält die Geschwindigkeitskonstanten k der CO-Nachverbrennung, berechnet aus $[\sqrt{(k/D)}]^2 \cdot D$ mit einem Mittelwert für den Diffusionskoeffizienten D von $4,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ (Mittel zwischen $D(\text{CO}_2\text{-Luft})$ und $D(\text{O}_2 - \text{N}_2)$ bei 2000°K).

Wie die ersten vier in Tabelle 3 aufgeführten Messungen zeigen, ist der CO-Strom von der Kohlenstoffoberfläche zum Gasraum (vorletzte Tabellenspalte) von der Temperatur des Kohlerohrs bemerkenswert unabhängig. Dagegen nimmt er mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt des Sauerstoffstroms deutlich ab, vgl. die untere Hälfte der Tabelle 3. Hier wird das CO mehr und mehr bereits in den Oberflächenbezirken des porösen Kohlegefüges zu CO_2 oxydiert, wie aus der Kontraktion der blauen Leuchtzone mit steigendem Wasserdampfgehalt auch schon qualitativ geschlossen werden konnte (S. 284).

Ein ähnliches Verhalten zeigen die in der letzten Tabellenspalte aufgeführten Werte der Geschwindigkeitskonstanten k . Mit steigendem Molenbruch an Wasserdampf im Sauerstoffstrom nehmen sie bis in die Nähe eines Sättigungswertes zu, wie in Abb. 10 im doppelt logarithmischen Diagramm dargestellt. Allerdings ist der Anstieg, insgesamt um den Faktor 4, verhältnismässig geringfügig und wesentlich schwächer, als man auf Grund

der starken katalytischen Beschleunigung der CO-Verbrennung durch Wasserdampf erwarten sollte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Zone der CO-Verbrennung sich mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt zur Kohleoberfläche hin zurückzieht und dadurch die mittlere Temperatur im Messbereich, auf die sich die k -Werte in Tabelle 3 beziehen, absinkt.

Als wesentlichster Umsatzweg des CO bei der Wasserdampf- oder Wasserstoff-katalysierten homogenen Verbrennung wird heute allgemein die Teilreaktion



angesehen (vgl. z.B. [8-10]; dort weitere Literaturangaben). Diese Reaktion lässt sich

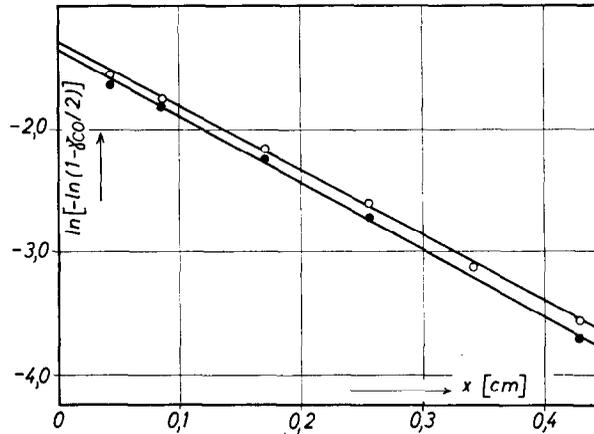


ABB. 9. Auswertung des CO-Profiles (eindimensional).

- : Versuch 39; $\sqrt{(k/D)} = 5,49 \text{ cm}^{-1}$; $\frac{j_{\text{CO}}^{(w)}}{2c\sqrt{(k \cdot D)}} = 0,253$
- : Versuch 42; $\sqrt{(k/D)} = 5,36 \text{ cm}^{-1}$; $\frac{j_{\text{CO}}^{(w)}}{2c\sqrt{(k \cdot D)}} = 0,243$

Tabelle 3. Auswertung gemessener CO-Profile nach dem eindimensionalen Modell

Messreihe	Temp. d. Kohle (°C)	Wasserdampf- d. O ₂ gehalt %	$\sqrt{(k/D)}$ (cm ⁻¹)	$\frac{j_{\text{CO}}^{(w)}}{2c \cdot \sqrt{(k \cdot D)}}$	$\frac{j_{\text{CO}}^{(w)}}{2cD}$ (cm ⁻¹)	k (s ⁻¹)
44	1100		6,30	0,243	1,47	179
39	1180	(2,6 · 10 ⁻⁶)	5,49	0,253	1,39	135
45	1180	Trocknung	5,89	0,267	1,57	156
42	1230	mit P ₂ O ₅	5,36	0,243	1,30	130
40*	1180		6,33	0,212	1,34	181
52	1180	0,0062	6,9	0,160	1,10	214
48	1180	0,02	8,6	0,167	1,44	332
49	1180	0,052	9,3	0,135	1,26	389
47	1180	0,21	11,4	0,077	0,88	585
46	1180	0,76	11,6	0,074	0,86	607
41	1180	1,01	11,6	0,090	1,04	607

* 0,3% CCl₄-Dampf im Sauerstoffstrom.

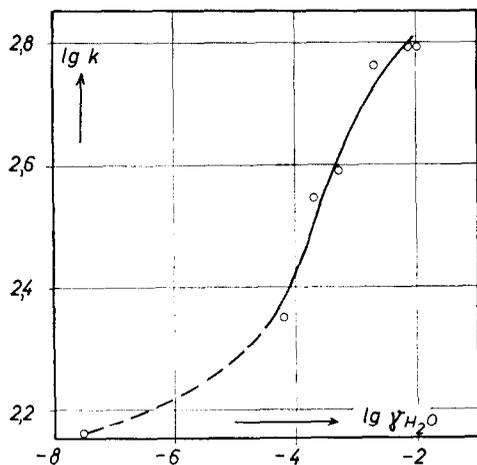


Abb. 10. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k vom Wasserdampfmolenbruch.

durch Zusatz flüchtiger Halogenverbindungen (z.B. CCl_4) inhibieren (siehe z.B. [11, 12]). Die Messreihe 40, bei der dem mit P_2O_5 getrockneten Sauerstoff 0,3 Prozent CCl_4 zugesetzt wurde, ergab keine Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstanten k . Offenbar sind bei so geringen Restfeuchten ($2,6 \cdot 10^{-6}$ Prozent) OH- und H-Radikale nicht mehr wesentlich am Umsatz des CO beteiligt. Dieser Schluss wird auch durch die Form der in Abb. 10 wiedergegebenen Kurve nahegelegt, die bei sehr niedrigen Wassergehalten wesentlich flacher zu verlaufen scheint.

Ein Vergleich der für die Geschwindigkeitskonstante k erhaltenen Werte mit den Angaben anderer Autoren ist recht unsicher, da die mittlere Temperatur innerhalb des durchmessenen Abstandsbereiches von der Kohleoberfläche nicht bekannt ist. Eine rohe Abschätzung der Temperaturverteilung in der Nähe der Kohlenstoffoberfläche liefert für die Versuche mit trockenem Sauerstoff (Kohletemperatur $1453^\circ\text{K} \approx 1180^\circ\text{C}$) eine mittlere Gastemperatur von etwa 2000°K . Bei den Versuchen mit 0,2 bis 1 Prozent Wasserdampfzusatz dürfte die mittlere Temperatur der Gasgrenzschicht etwa 1700°K betragen.

In Tabelle 4 sind den Ergebnissen eigener Messungen die Angaben von Fenimore und Jones [8] gegenübergestellt. Diese Autoren

ermittelten k aus dem Konzentrationsabfall des CO und O_2 hinter flachen CO-Luft-Flammen (25 bis 27 Prozent CO). Ihre Werte liegen, trotz höherer Gastemperatur, um den Faktor 1/20 bis 1/10 niedriger als die hier für etwa gleichen Wasserdampfgehalt mitgeteilten.

Westenberg und Fristrom [9] haben aus der

Tabelle 4. Vergleich von Geschwindigkeitskonstanten k der CO-Verbrennung verschiedener Herkunft mit eigenen Ergebnissen

Herkunft des Wertes	Wasserdampfgehalt (%)	Temperatur ($^\circ\text{K}$)	k (s^{-1})
Fenimore und Jones [8]	$\approx 0,2$ $\approx 0,4$	1993 2093	20 50
eigene Messung; Mittel aus den Messreihen 39 und 45	$(2,6 \cdot 10^{-6})$ Trocknung mit P_2O_5	≈ 2000 (geschätzt)	146
eigene Messung; Messreihe 47	0,21	≈ 1700 (geschätzt)	585
eigene Messung; Messreihe 46	0,76		601
Berechnet nach Westenberg und Fristrom [9]	1,0 (40% O_2)	1600 1700	264 613

Messung von Konzentrationsverteilungen in $\text{CH}_4\text{-O}_2$ -Flammen eine Beziehung für die Reaktionsgeschwindigkeit der CO-Verbrennung abgeleitet:

$$-\frac{d[\text{CO}]}{dt} = 3 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-45\,000/RT) [\text{CO}] \times [\text{H}_2\text{O}]^{1/2} \cdot [\text{O}_2]^{1/4}$$

(Konzentrationen $[\text{CO}]$, $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{O}_2]$ in mol/cm^3 ; t in s). Diese Gleichung, die bei Sauerstoffkonzentrationen oberhalb 5 Prozent und mittleren Wasserdampfgehalten gilt, liefert für $k(= -d \ln [\text{CO}]/dt)$:

$$k = 3 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-45\,000/RT) \cdot c^{3/4} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \cdot \gamma_{\text{O}_2}^{1/2}$$

(c = Gesamtkonzentration des Gases)

Die damit berechneten Werte für k ($T = 1600$ sowie 1700°K ; $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01$; $\gamma_{\text{O}_2} = 0,40$ als mittlerem Sauerstoffgehalt bei den Messreihen

46 und 41), die ebenfalls in Tabelle 4 aufgenommen sind, liegen wesentlich näher bei den eigenen Messungen als die von Fenimore und Jones erhaltenen. Der Grund für das Herausfallen der letzteren dürfte in der Vernachlässigung der Rückreaktion ($2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$) liegen, die bei den geringen Sauerstoffkonzentrationen dieser Messungen (< 5 Prozent O_2) nicht mehr statthaft erscheint (siehe dazu [9]).

Auf die Ergebnisse der Messungen mit scharf getrocknetem Sauerstoff ist die Geschwindigkeitsgleichung von Westenberg und Fristrom nicht anwendbar. Jedoch zeigen Abschätzungen, dass die gefundenen k -Werte mit den an trockenen CO-Luft-Flammen erhaltenen Flammgeschwindigkeiten (vgl. [13, 14]) in Einklang stehen.

ANERKENNUNG

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Apparate-Leihgaben, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

LITERATUR

1. A. S. PARKER und H. C. HOTTEL, *Industr. Engng Chem.* **28**, 1334 (1936).
2. K. FISCHBECK, *Der Chemieingenieur*, Bd. III, erster Teil, S. 259, Akad. Verlagsgesellschaft mbH., Leipzig (1937).
3. M. ROSSBERG und E. WICKE, *Chem.-Ing. Tech.* **28**, 181 (1956).
4. K. HEDDEN, H. H. KOPPER und V. SCHULZE, *Z. Phys. Chem. N.F.* **22**, 23 (1959).
5. M. ROSSBERG, *Brennstoff-Chem.* **37**, 121 (1956).
6. E. WICKE und K. HEDDEN, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **57**, 636 (1953).
7. P. HUGO, E. WICKE und G. WURZBACHER, *Int. J. Heat Mass Transfer* (erscheint demnächst).
8. C. P. FENIMORE und G. W. JONES, *J. Phys. Chem.* **61**, 651 (1957).
9. A. A. WESTENBERG und R. M. FRISTROM, *J. Phys. Chem.* **65**, 591 (1961).
10. S. W. BENSON, *The Foundations of Chemical Kinetics*. McGraw-Hill, New York (1960).
11. J. R. ARTHUR und J. R. BOWRING, *J. Chem. Soc.* **51**, 1 (1949).
12. J. R. ARTHUR und J. R. BOWRING, *Industr. Engng Chem.* **43**, 528 (1951).
13. T. G. SCHOLTE und P. B. VAAGS, *Combust. Flame*, **3**, 503 (1959).
14. C. FRANZE und H. G. WAGNER, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **60**, 525 (1956).

Abstract—With a capillary suction probe made of quartz glass, samples of the gas were taken at different distances from a carbon surface burning in a stream of oxygen and analysed. Thus concentration profiles of oxygen, carbon monoxide and carbon dioxide at various temperatures of the carbon (1000–1230°C) were obtained while increasing quantities of water vapour ($6.2 \cdot 10^{-3}$ –1.01 per cent) and CCl_4 (0.3 per cent) were mixed with the live-gas. The evaluation of the determined profiles by a model approximation renders a survey of the influences intermeshing partial processes: the primary reaction of oxygen with carbon, the Boudouard-reaction and the homogeneous CO-oxidation influenced by the water vapour.

Résumé—A l'aide d'une sonde capillaire à aspiration, en quartz, on prélève, pour les analyser, des échantillons de gaz à différentes distances d'une surface de carbone brûlant dans un courant d'oxygène. On détermine ainsi les profils de concentration d'oxygène, d'oxyde de carbone et de gaz carbonique, pour différentes températures du carbone (1000–1230°C), quand on mélange le gaz frais avec des quantités croissantes de vapeur d'eau ($6,2 \cdot 10^{-3}$ –1.01%) et de CCl_4 (0,3%). Le calcul, par une approximation type, de profils déterminés permet d'évaluer les influences des réactions partielles qui se produisent: réaction primaire de l'oxygène et du carbone, réaction de Boudouard, et oxydation homogène de CO due à la vapeur d'eau.

Аннотация—С помощью капиллярной трубки из кварцевого стекла отбирались (отсасывались) пробы газа на различных расстояниях от поверхности углерода, горящего в потоке кислорода. Таким образом, были получены профили концентрации кислорода, окиси и двуокиси углерода при различных температурах углерода (1000–1230°C) и при увеличении количества подмешиваемых в свежий газ водяного пара ($6,2 \cdot 10^{-3}$ –1,01%) и CCl_4 (0,3%). Оценка экспериментальных кривых распределения на основе модельного приближения позволяет выявить роль и взаимовлияние различных проникающих друг в друга отдельных процессов: первичной реакции кислорода с углеродом, Бодо-реакции, а также гомогенного окисления CO при учёте влияния примеси водяного пара.