

# Zur Kinetik von Oxydationsreaktionen

Von W. JOST<sup>1</sup>

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen  
(Z. Naturforsch. 18 a, 160—163 [1963]; eingegangen am 7. Dezember 1962)

*Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet*

In einer Apparatur zur plötzlichen adiabatischen Kompression von Gasgemischen lassen sich schnelle Gasreaktionen, darunter die Knallgasreaktion und Oxydationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen kinetisch untersuchen. Neben der Druckregistrierung hat sich Probenahme mittels einer zu vorgegebenen Zeiten während der Induktionszeit (von ca. 1 bis 100 msec) durchschlagenden Membran als Analysenmethode bewährt. Nach noch kürzeren Reaktionszeiten (1–100  $\mu$ sec) schließt sich dann die Stoßwellenmethode als geeignetes Verfahren an.

Es ist schwierig, Oxydationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen stationär zu untersuchen. Sofern man in das Gebiet merkbarer Reaktionsgeschwindigkeit hinein vorstößt, beobachtet man meistens, eventuell nach einer Induktionszeit, eine beschleunigte Reaktion, die u. U. zur Explosion führt. Sicher stationär hat man die Reaktion in einer Flamme auf einem Brenner. Hier kann man im Prinzip – und in eingeschränktem Sinn auch tatsächlich – folgendermaßen vorgehen. Man kann die Gleichung für den stationären Zustand anschreiben<sup>2</sup> (wir beschränken uns auf die Gleichung für die Temperatur); diese enthält einen Wärmeleitungsterm, einen Konvektionsterm und einen Quellenterm, entsprechend der Wärmeproduktion durch chemische Reaktion (also im wesentlichen Reaktionsgeschwindigkeit mal Reaktionswärme, dividiert durch Wärmekapazität). Kennt man Temperatur und Konzentrationsfeld sowie das Strömungsfeld, ferner Wärmeleitfähigkeiten und Diffusionskoeffizienten, so sind zwei von drei Termen der Gleichung empirisch gegeben, und es bleibt als negativer Wert davon der dritte, der Reaktionsterm. So ist es im Prinzip möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit in einer Flamme als Funktion von Temperatur und Konzentrationen (in dem möglichen Variabilitätsbereich) zu ermitteln. Bisher ist nur in speziellen Fällen eine Annäherung an dieses ideale Ziel erreicht (BURGOYNE und WEINBERG, FRIEDMANN, FRISTROM, FENIMORE und JONES, DIXON-LEWIS, Göttinger Arbeiten).

Es sei hier nur ein Ergebnis der Göttinger Messungen an Methan- und Wasserstoff-Flammen bei

Niederdruck (bis etwa 1/200 Atmosphäre) erwähnt: hier hat es den Anschein, als wäre bei Temperaturen zwischen 1000 und 1500 °K die Reaktion weit vor dem Gleichgewicht abgestoppt. In Wirklichkeit ist die Reaktion nicht zum Stillstand gekommen, aber zum Erreichen des Gleichgewichts ist es nötig, daß exotherme Rekombinationsreaktionen wie



im Dreierstoß ablaufen, was Relaxationszeiten der Größenordnung 1 Sekunde erfordern kann, entsprechend Entfernungen im strömenden Gemisch in der Apparatur von mindestens Metern, während man natürlich Messungen an stationären flachen Flammen nur über Entfernungen von wenigen Zentimetern ausführen kann.

Ein zweites Verfahren zur Messung im quasi-stationären Zustand ist die Beobachtung vollausgebildeter, hinreichend idealer Detonationen. Der Reaktionsverlauf und die zugänglichen Informationen können von denen in einer Flamme teilweise erheblich abweichen, denn das Geschehen in einer Flamme wird wesentlich von Transportvorgängen bestimmt; in Detonationen treten an deren Stelle gasdynamische Erscheinungen. Der Einleitungsvorgang der Reaktion kann in einer Flamme nahezu irrelevant sein, weil vom heißen Ende die Wärme und u. U. freie Radikale immer verfügbar sind. In einer Detonation kann die Einleitungsreaktion hinter einer Stoßfront, zwar bei recht hohen Temperaturen (von z. B. 1500 °K), aber auch kurzen Zeiten (u. U. unterhalb einer Mikrosekunde), bestimmend wer-

<sup>1</sup> Zur Zeit University of California, Berkeley, Calif., U.S.A.

<sup>2</sup> Normalerweise ein System von ziemlich vielen Gleichungen, nämlich hinsichtlich Stationarität der Temperaturverteilung und hinsichtlich der Verteilung der Konzentration jeder ein-

zelnen Teilchenart. Die Zahl der unabhängigen Gleichungen ist als Folge der Erhaltungssätze niedriger, aber meistens noch sehr hoch.



den. Für Flammen stehen etwa 1000-mal längere Reaktionszeiten zur Verfügung.

Die Untersuchung der Reaktion nach klassischen Methoden, einschließlich der Erscheinung der kalten Flammen, hat zu bedeutenden Aufschlüssen geführt, allerdings bei wesentlich längeren Reaktionszeiten und nicht frei von Wandeinflüssen.

Wir haben, mit wiederholten längeren Unterbrechungen, versucht, Aufschlüsse über den gleichen Typus von Reaktionen in adiabatisch komprimierten Gemischen zu erhalten, wobei Wandeinflüsse so gut wie sicher ausgeschlossen sind<sup>3</sup>.

Im folgenden soll über Versuche berichtet werden, die zur Zeit der Vorbereitungen des zitierten Manuskripts<sup>1</sup> noch nicht vorlagen.

Die in Göttingen auf der Basis früherer Erfahrungen entwickelten Apparaturen erlauben eine Kompression des Gemischs mit Abstopfung der Kolbenbewegung über einen sehr kurzen Abstand (Bruchteile eines Millimeters) und Registrierung des Druckverlaufs ohne Störungen durch Schwingungen in der Apparatur. Der registrierte Druckverlauf entspricht der Abb. 1.

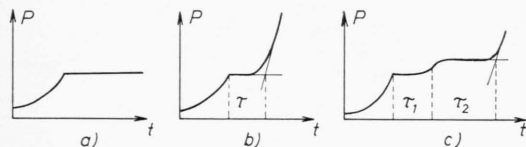


Abb. 1. Druckregistrierung in der Kompressionsapparatur (schematisch). a) Kompression von Luft, b) Brennstoff+Luft, Einstufenzündung, c) Brennstoff+Luft, Zweistufenzündung.

Der Kolben wird so plötzlich gebremst, daß die Druck-Zeitkurve einen scharfen Knick aufweist; bei b wird als Induktionszeit  $\tau$  die Zeit vom Ende der Kompression bis zum Schnittpunkt der Tangente an die Kurve schnellen Druckanstiegs mit der Horizontalen verstanden. Bei zweistufiger Zündung wird die gesamte Induktionszeit  $\tau_t$  in zwei Teile  $\tau_1$  und  $\tau_2$  aufgespalten durch den Wendepunkt zwischen beiden Stufen. Der Meßbereich liegt etwa zwischen 1 und 100 msec; kleinere Zeiten würde die Zeitauflösung noch zulassen, doch spielen dann Vorreaktionen während der Kompression schon eine Rolle. Eine Ausdehnung der Versuche nach wesentlich kürzeren Induktionszeiten ist möglich mit der Stoßwellen-Methode, die wir auch anwandten, und deren

Resultate die bei längeren Induktionszeiten gewonnenen bestätigten.

In Abb. 2 sind gemessene Induktionszeiten für n-Hexan-Luft-Mischungen aufgetragen als Funktion des Gesamtdrucks für gegebene Endtemperatur  $T_E$ .

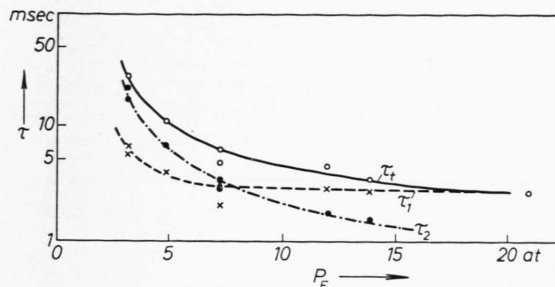


Abb. 2. Induktionszeiten für n-Hexan-Luftmischungen.  $T_E = 740^\circ\text{K}$ ;  $\lambda = 0,92$ .

Im einzelnen bedeuten:

- $\lambda$  stöchiometrisches Verhältnis (Brennstoff-Konzentration, dividiert durch Brennstoff-Konzentration im stöchiometrischen Gemisch, entsprechend  $\text{C}_6\text{H}_{14} + 9,5 \text{ O}_2 = 6 \text{ CO}_2 + 7 \text{ H}_2\text{O}$ ),
- $T_E$  Endtemperatur des komprimierten Gemisches,
- $\tau_1$  erste Induktionszeit vom Ende der Kompression bis zum Wendepunkt,
- $\tau_2$  zweite Induktionszeit, vom Wendepunkt bis zum schnellen Druckanstieg,
- $\tau_t = \tau_1 + \tau_2$ , gesamte Induktionszeit,
- $P_E$  Druck am Ende der Kompression,
- $P_2$  Druck am Beginn des (nahezu) horizontalen Teils der zweiten Induktionsperiode,
- $T_2$  entsprechende Temperatur, die in diesem Fall während der zweiten Induktionszeit wesentlich ansteigt.

Die auffallendste Erscheinung ist die geringe Druckabhängigkeit der ersten Induktionszeit; bei Drucken oberhalb 5 at ist  $\tau_1$  fast druckunabhängig.

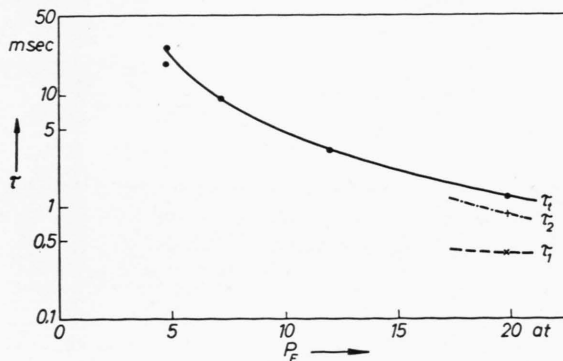


Abb. 3. Induktionszeiten für n-Hexan-Luftmischungen.  $T_E = 740^\circ\text{K}$ ;  $\lambda = 0,49$ .

<sup>3</sup> Vergl. W. Jost, Knock Reaction, Ninth International Symposium on Combustion, Cornell 1962, to appear 1963. Dasselbst weitere Literatur.

Abb. 3 zeigt dasselbe für ein mageres n-Hexan-Luft-Gemisch. Hier wird die Gesamtinduktionszeit weitgehend von  $\tau_2$  bestimmt (der Druck ist logarithmisch aufgetragen!). Deshalb läßt sich  $\tau_1$  nicht über einen größeren Druckbereich bestimmen. Es darf aber angenommen werden, daß  $\tau_1$  wieder nur schwach druckabhängig ist; denn anderenfalls müßte es sich bei niederen Drucken bemerkbar machen.

Abb. 4 zeigt Ergebnisse für n-Oktan und iso-Oktan. Aufgetragen sind die Induktionszeiten als Funktion der variierten Sauerstoff-Konzentration.

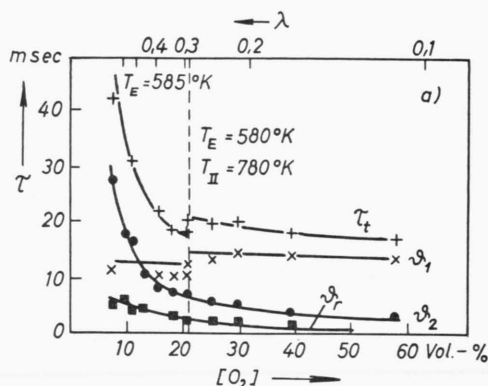


Abb. 4 a.

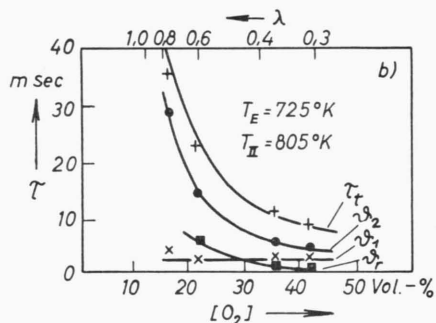


Abb. 4 b.

Abb. 4. Induktionszeiten für a) n-Oktan (0,5 Vol.-Prozent) und b) iso-Oktan (0,99 Vol.-Prozent) als Funktion der Sauerstoffkonzentration.

Neben der Sauerstoff-Konzentration als Abszisse (Volumen-Prozent im Gemisch) ist oben noch das entsprechende stöchiometrische Verhältnis  $\lambda$  für den Brennstoff aufgetragen. Die analogen Erscheinungen (wie bei anderen Versuchen auch) liegen bei Iso-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan) bei nahezu doppelt so hohen Brennstoff-Konzentrationen und bei ca. 150 °C höheren Temperaturen als bei n-Oktan.

Die Auftragung in Abb. 4 ist etwas anders als in den früheren Abbildungen. Die gesamte Induktionszeit  $\tau_t$  ist aufgetragen wie früher. Die Aufspaltung in einzelne Induktionszeiten ist aber wie in Abb. 5 vorgenommen: durch den Wendepunkt ist eine Tangente gelegt, welche die Horizontale durch den Kompressionsenddruck im Endpunkt von  $\vartheta_1$ , die Horizontale durch den Druck zu Beginn der zweiten Stufe im Anfangspunkt von  $\vartheta_2$  trifft, während die Tangentenschnittpunkte selbst das Stück  $\vartheta_r$  begrenzen, welches ein Maß für die maximale reziproke Reaktionsgeschwindigkeit am Ende der ersten Induktionszeit ist. Offenbar ist diese Reaktionszeit viel stärker vom Sauerstoff-Druck abhängig als die gesamte erste Induktionszeit, die auch vom Sauerstoffdruck nahezu unabhängig ist.

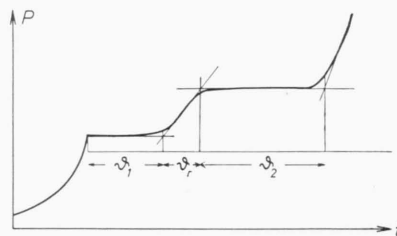


Abb. 5. Aufspaltung der Induktionszeiten in Abb. 4.

Abb. 6 gibt, für drei konstant gehaltene Kompressionsenddrücke, die Beziehung zwischen gesamter Induktionszeit  $\tau_t$  und Brennstoff-Partialdruck an, für n-Hexan und eine Kompressions-Endtemperatur von 740 °K.

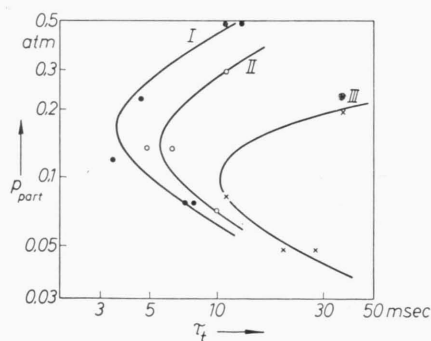


Abb. 6. Gesamte Induktionszeit  $\tau_t$  in Abhängigkeit vom Brennstoff-Partialdruck  $p_{part}$  für n-Hexan bei konstant gehaltenen Kompressionsenddrücken  $P_E$ . Kurve I:  $P_E=12$  atm; Kurve II:  $P_E=7,2$  atm; Kurve III:  $P_E=4,8$  atm. Kompressions-Endtemperatur  $T_E=740$  °K.

In den Abb. 7 und 8 schließlich sind Ergebnisse analytischer Untersuchungen zu verschiedenen Zeit-

punkten der Induktionszeit zusammengestellt, für n-Okтан und iso-Okтан, wiederum bei iso-Okтан mit der doppelten Brennstoff-Konzentration von der des n-Okтans.

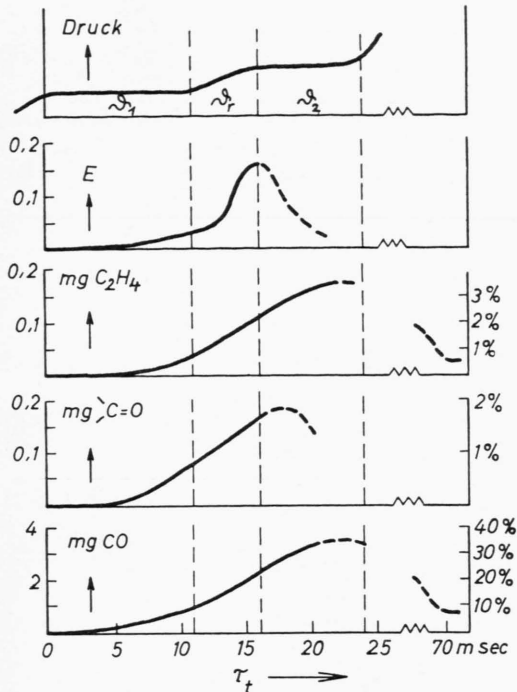


Abb. 7. Ergebnisse analytischer Untersuchungen zu verschiedenen Zeiten  $\tau_t$  nach Kompressionsende, n-Okтан ( $\lambda=0,3$ ; 5,13 mg). E=Extinktion bei  $9,72 \mu$ .

Für diese Versuche ist das Reaktionsgefäß mit einer Membran versehen, die durch einen automatischen Mechanismus zu verschiedenen Zeitpunkten durchschlagen werden kann. Das Gemisch strömt dann (prak-

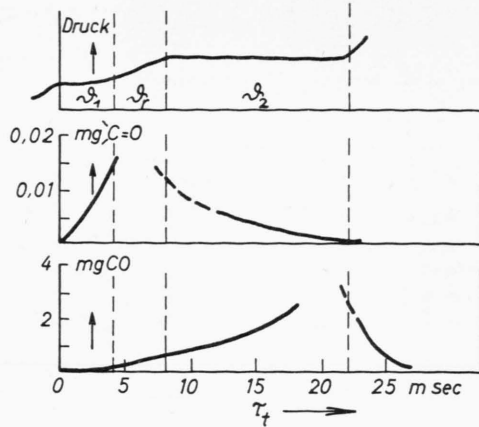


Abb. 8. Ergebnisse analytischer Untersuchungen zu verschiedenen Zeiten  $\tau_t$  nach Kompressionsende, iso-Okтан ( $\lambda=0,6$ ; 12,4 mg).

tisch momentan, wie aus der Druckregistrierung zu entnehmen) in kaltem Stickstoff bei reduziertem Druck, wo die Reaktion abgebremst wird. Das Gemisch kann dann spektroskopisch, gaschromatographisch oder auch nach konventionellen Methoden analysiert werden. Nicht gezeigt ist der Brennstoffverbrauch, der erst in der ersten Reaktionsperiode beginnt, und auch am Ende von  $\tau_2$  noch unvollkommen ist.

Die Experimente zeigen, daß es möglich ist, mit Kohlenwasserstoff-Luftgemischen (aber auch mit anderen organischen Stoffen, und auch z. B. mit Wasserstoff) im Bereich zwischen 1 und 100 msec so detaillierte Untersuchungen auszuführen, wie sie für eine kinetische Analyse benötigt werden. Nach dem Bereich kürzerer Induktionszeiten bis herab zu ca.  $1 \mu\text{sec}$  ist eine Ausdehnung der Versuche mittels Stoßwellen möglich gewesen.