

# Rußbildung in vorgemischten Kohlenwasserstoff-Flammen

VON K. H. HOMANN<sup>[\*]</sup>

*Die für die Rußbildung kritischen Brennstoff-Sauerstoff-Verhältnisse von verschiedenen Kohlenwasserstoffen sowie deren Abhängigkeit von Druck und Temperatur werden diskutiert. Am Beispiel der Rußbildung in Bunsenflammen wird gezeigt, daß außerdem der Form und der Struktur der Flammenfront ein entscheidender Einfluß zukommt. In der Reaktionszone von „setten“ Kohlenwasserstoff-Flammen entstehen ungesättigte Verbindungen, deren Konzentrationsprofile quantitative Rückschlüsse auf ihre Bedeutung bei der Rußbildung gestatten. Der „Mechanismus“ der Rußbildung wird auf der Grundlage der Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe und des Verlaufs von Rußteilchenzahl und -größe besprochen. Auch die Wirkung von elektrischen Feldern auf die Rußbildung wird untersucht.*

## 1. Einleitung

Das gelbe Leuchten einer Kerzenflamme kommt durch die kontinuierliche thermische Strahlung fester Rußteilchen zustande, im Gegensatz zum bläulichen Leuchten einer sauerstoffreichen Flamme, das vorwiegend auf Bandenspektren emittierender Moleküle zurückzuführen ist. Das Interesse an Rußteilchen als Lichtquelle ist allerdings sehr in den Hintergrund getreten gegenüber der Bedeutung, die die Rußbildung auf anderen Gebieten erlangt hat. Große Mengen Ruß werden als Füllmaterial für kautschuktechnische Zwecke gebraucht. Feinruße mit großem Schwärzungsvolumen verwendet man in steigendem Maße für Farben und Lacke. Andererseits ist bei vielen Verbrennungsvorgängen, z.B. in Dieselmotoren oder in Gasturbinen, die Entstehung von Ruß sehr unerwünscht, da Rußteilchen schlecht verbrennen und sich zum Teil als harter Belag niederschlagen oder mit den Auspuffgasen die Luft verunreinigen. Bei industriellen Feuerungen ist man wegen der Wärmestrahlung sehr an Ruß in der Flamme interessiert, möchte ihn jedoch nicht mehr in den kalten Abgasen haben.

Es gibt sehr unterschiedliche Arten von kohlenstoffähnlichen Abscheidungen bei thermischen Prozessen; sie reichen von sehr harten, spröden, teilweise glasartigen Substanzen bis zu den lockeren, fettigen Gasrugen. Ihre chemische Zusammensetzung ist verschieden, ebenso ihre Farbe, die von braun bis tiefschwarz ausfallen kann. Die Eigenschaften von fertigem Ruß, obgleich gut bekannt, sagen wenig über seine Entstehung aus. Will man wissen, wie und über welche Zwischenstufen feste Rußteilchen in der Gasphase gebildet werden, ist es notwendig, sowohl die Konzentrationen der gasförmigen Reaktionspartner als auch den Verlauf des Teilchenwachstums in der Flamme zu messen. Nicht nur die Art des Brennstoffes, sondern auch die Struktur der Flamme, ihr Temperaturverlauf und der Druck, bei dem sie brennt, ist für die Chemie der Rußbildung von Bedeutung.

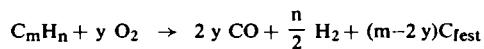
[\*] Dr. K. H. Homann  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
34 Göttingen, Bürgerstraße 50

## 2. Experimentelle Tatsachen

### 2.1. Grenzen der Rußbildung

Das kritische Verhältnis Brennstoff/Sauerstoff (Luft) im Frischgas, bei dem gerade Rußbildung einsetzt, soll das Grenzverhältnis der Rußbildung oder kurz die Rußgrenze des Gemisches genannt werden.

Wenn sich zwischen den gasförmigen Komponenten und festem Kohlenstoff (Graphit) im verbrannten Gas ein Gleichgewicht einstellt, könnte man zwischen  $\approx 1500^{\circ}\text{K}$  und den Temperaturen, bei welchen die Konzentrationen von Atomen und Radikalen (z.B. H,  $\text{CH}_3$ ) sowie von Acetylen nicht mehr vernachlässigt werden dürfen ( $\approx 2500^{\circ}\text{K}$ ), den Umsatz in der Flamme durch die Bruttogleichung



hinreichend gut beschreiben. Fester Kohlenstoff würde sich ausscheiden, wenn  $m \geq 2y$ , d.h. wenn ein C/O-Verhältnis von  $\approx 1,0$  überschritten wird. Der in Frage kommende Temperaturbereich umfaßt fett gemischte Kohlenwasserstoff-Luft- und -Sauerstoff-Flammen mit Ausnahme von Acetylen-Sauerstoff-Flammen bei Atmosphärendruck (die adiabatischen Temperaturen liegen für Gemische mit  $\text{C}/\text{O} \approx 1$  bei etwa  $3300^{\circ}\text{K}$ , so daß das Abgas 17 % H-Atome und 2 % unverbranntes Acetylen enthält; Gleichgewichtsberechnungen zeigen, daß hier die theoretische Rußgrenze erst zwischen C/O-Verhältnissen von 1,03 und 1,07 liegt<sup>[1]</sup>).

Praktisch sind nicht alle Reaktionen im Gleichgewicht, und das Verbrennungsgas „fetter“ Flammen enthält beträchtliche Mengen Wasserdampf und Kohlendioxid neben verschiedenen Kohlenwasserstoffen<sup>[2]</sup>. Weder das Boudouard-Gleichgewicht noch das Gleichgewicht zwischen Kohlenwasserstoffen und festem Kohlenstoff ist eingestellt. Bei Annahme eines Gleich-

[1] N. R. Gay, J. T. Agnew, O. W. Witzell u. C. E. Karabell, Combust. and Flame 5, 257 (1961).

[2] K. H. Homann, M. Mochizuki u. H. Gg. Wagner, Z. physik. Chem. N.F. 37, 299 (1963).

gewichts zwischen Acetylen und Ruß im Abgas fetter Acetylen-Flammen (Abb. 11) müßte der Ruß eine um mehr als 10 kcal/mol höhere Gibbs-Energie haben als Graphit. Messungen der Verbrennungswärme konnten das jedoch nicht bestätigen<sup>[3]</sup>. Auch wäre selbst mit einer solchen Gibbs-Energie ein entsprechendes Ruß-CO<sub>2</sub>-CO-Gleichgewicht noch nicht zu erklären.

Die tatsächliche Rußgrenze hängt von der Art des Brennstoffs, aber auch von Flammeneigenschaften wie Struktur der Flammenfront, Temperatur, Löscheffekten des Brenners und Verdünnung durch Inertgas ab. In den meisten Fällen wurde die Entscheidung darüber, bei welchen Verhältnissen die Rußbildung gerade einsetzt oder verschwindet, durch visuelle Wahrnehmung des Rußleuchtens gefällt. Das ist eine einfache und – in gewissen Grenzen – gut reproduzierbare Methode. Ob jedoch die Emission einer bestimmten Rußkonzentration mit dem Auge wahrgenommen werden kann, hängt von der Temperatur der Flamme und den optischen Eigenschaften der Rußteilchen ab. Deshalb bedeuten die auf diese Weise ermittelten Rußgrenzen eine zwar sehr kleine, aber nicht immer gleiche Konzentration von Ruß. Auch stimmt das Grenzverhältnis des Ausgangsgemisches in den meisten Fällen nicht mit dem wirklichen C/O-Verhältnis am Ort der Rußbildung überein (vgl. Abschnitt 2.4.). Das schmälerst jedoch nicht die Bedeutung dieser Rußgrenzen für praktische Zwecke.

Street und Thomas<sup>[4]</sup> haben die Rußgrenzen einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen visuell bestimmt; alle Werte weichen erheblich von der theoretischen Rußgrenze ab. Ihre Ergebnisse sind als kritisches atomares C/O-Verhältnis und nach Daniels<sup>[5]</sup> als Anzahl Sauerstoffatome pro Brennstoffmolekül (N<sub>0</sub>) an der Rußgrenze in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Rußgrenzen von Kohlenwasserstoffen ((C/O)<sub>krit.</sub> nach [4], N<sub>0</sub> nach [5]).

Kohlenwasserstoff	(C/O) <sub>krit.</sub>	Anzahl O-Atome pro Molekül Kohlenwasserstoff an der Rußgrenze (N <sub>0</sub> )	$\frac{\Delta N_0}{\Delta CH_2}$
Äthan	0,475	4,2	2,2
Propan	0,47	6,4	2,3
n-Butan	0,46	8,7	2,2
n-Pantan	0,46	10,9	2,2
n-Hexan	0,46	13,1	2,5
n-Octan	0,45	18,0	2,3
n-Hexadecan	0,44	36,3	
Iso-pantan	0,47	10,7	2,4
Iso-hexan	0,46	13,1	2,1
Iso-octan	0,46	17,3	2,3
Iso-dodecan	0,46	26,3	
Äthylen	0,60	3,3	2,1
Propen	0,56	5,4	2,3
n-Buten	0,48	7,7	2,1
n-Penten	0,51	9,8	2,35
n-Hepten	0,48	14,5	
Acetylen	0,83	2,42	
Cyclohexan	0,51	11,9	
Benzol	0,57	10,5	3,0
Toluol	0,52	13,5	3,1
Xylool	0,48	16,6	
Cumol	0,48	18,7	2,6

[3] K. H. Homann u. H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 20 (1965).

[4] J. C. Street u. A. Thomas, Fuel 34, 4 (1955).

[5] P. H. Daniels, Combust. and Flame 4, 45 (1960).

Diese Rußgrenzen sind an Bunsenflammen bestimmt worden, die zum Teil Störungen der Flammenfront zeigten (Abschnitt 2.4.); aus schon erwähnten Gründen haben ihre Absolutwerte keine allzugegroße theoretische Bedeutung. Die Konstanz der Differenzen der N<sub>0</sub> pro zusätzliche CH<sub>2</sub>-Einheit ist frappierend<sup>[5]</sup>. Es bedarf jedoch noch einer Bestätigung dieser Regelmäßigkeiten durch Messungen an flachen Flammen bei angenähert gleicher Temperatur, wo das gleichförmige Auftreten von Ruß eher auf die anfängliche Gemischzusammensetzung bezogen werden kann.

Daß die Rußgrenze stark von der Flammenform abhängt, zeigt Abbildung 1; Messungen in großem Umfang an flachen Flammen sind noch nicht abgeschlossen.

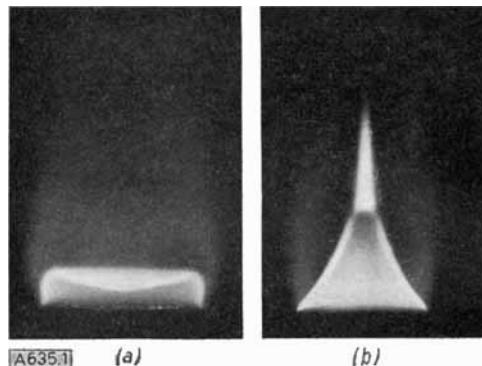


Abb. 1. (a) Angenähert flache, nichtröhrende Benzol-Luft-Flamme auf einem Düsenbrenner. (b) Kegelflamme von gleicher Zusammensetzung und gleichem Durchsatz; bildet Ruß an der Spitze (Typ 2).

Trotz dieser Vorbehalte kann man sicher sagen, daß das kritische C/O-Verhältnis für die drei C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe in stationären Flammen bei Atmosphärendruck in der Reihenfolge Acetylen, Äthylen, Äthan kleiner wird. Demnach braucht Acetylen, dessen Flammen reichlich Ruß bilden können, weniger Sauerstoff zur Verhinderung der Rußabscheidung als Äthylen, und dieses weniger als Äthan. Das hat gelegentlich zu der falschen Vermutung Anlaß gegeben, daß Acetylen als Zwischenprodukt für die Rußbildung keine große Rolle spielen kann. Ein Grund für den höheren Sauerstoffbedarf von Äthan und Äthylen ist die im Vergleich zur Acetylenflamme gesteigerte Bildung von Wasser. Jost<sup>[6]</sup> diskutierte die Möglichkeit, daß OH-Radikale Acetylen weniger an der C–H-Bindung als an der C≡C-Bindung angreifen, was eine bevorzugte Bildung von CO und H<sub>2</sub> zur Folge hat. Dies erscheint umso wahrscheinlicher, als neuere Abschätzungen ergaben, daß die C–H-Bindungsenergie im Acetylen um mehr als 15 kcal/mol größer ist als im Äthan<sup>[7]</sup>. Ein weiterer Grund für den Unterschied der Rußgrenzen dieser drei Kohlenwasserstoffe ist die verschiedene maximale Flammentemperatur der entsprechenden Gemische. Im Gegensatz zu Explosionsflammen von Gemischen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> – also C/O = 1 – in geschlossenen Gefäßen, bei denen Bone et al.<sup>[8]</sup> keinen Ruß fanden, bilden stationäre Brennflammen entsprechender Brennstoff-Luft-Gemische sehr wohl Ruß.

[6] W. Jost, Naturwissenschaften 31, 392 (1943).

[7] M. Cowperthwaite u. S. H. Bauer, J. chem. Physics 36, 1743 (1962).

[8] W. A. Bone, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 137, 263 (1932).

Ein besser geeignetes Kriterium zum Vergleich der Rußgrenzen verschiedener Brennstoffe sind die Konzentrationen bestimmter Stoffe im Abgas. Für flache Flammen bei verminderter Druck auf gekühlten Brennern fanden Fenimore, Jones und Moore<sup>[9]</sup> eine empirische Beziehung zwischen den Abgaskonzentrationen an den Rußgrenzen:

$$\frac{(p_{\text{CH}_4} + 2 p_{\text{C}_2\text{H}_2}) (p_{\text{H}_2})^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \text{const.}$$

Diese Beziehung trifft recht gut zu für kurzkettige Paraffine (Methan bis Butan, Isobutan, Neopentan), Äthylen und Acetylen mit reinem Sauerstoff; die Maximaltemperatur der Flammen wurde bei 1600 °K gehalten.

Die Formel läßt sich so interpretieren, daß die Rußbildung durch Kohlenwasserstoffe gefördert und durch Hydroxylradikale inhibiert wird, denn die OH-Konzentration ist proportional  $p_{\text{H}_2\text{O}}/(p_{\text{H}_2})^{1/2}$ , wenn zwischen den Komponenten H, H<sub>2</sub>, OH und H<sub>2</sub>O Gleichgewicht herrscht. Millikan<sup>[10]</sup> fand bei der Untersuchung der Rußgrenze an flachen Äthylen-Luft-Flammen, daß die Rußbildung erst in einer Flammenzone einsetzt, wo die OH-Konzentration ihren Gleichgewichtswert im Abgas erreicht hat; in der Hauptreaktionszone kann die OH-Konzentration bedeutend höher sein als im Gleichgewicht<sup>[11-13]</sup>.

## 2.2. Temperaturabhängigkeit von Rußgrenze und Rußausbeute

Street und Thomas<sup>[4]</sup> haben die Abhängigkeit der Rußgrenze eines Brennstoff-Luft-Gemisches von der maximalen Flammentemperatur durch Vorheizen des Frischgases untersucht. Millikan<sup>[10]</sup> und ebenfalls Floßdorf und Wagner<sup>[14]</sup> variierten die Temperatur flacher Äthylen-Luft-Flammen auf gekühlten Brennern, indem sie die Anströmgeschwindigkeit des Frischgases in die Flamme änderten. Bei beiden Methoden führt eine Temperaturerhöhung dazu, daß ein fetteres Gemisch verbrannt werden kann, ehe es zur Rußabscheidung kommt: Abbildung 2 zeigt sowohl die Abhängigkeit der absoluten Rußkonzentration als auch die der visuellen Rußgrenze von der Temperatur.

Das der jeweiligen Rußgrenze entsprechende C/O-Verhältnis ist durch die Schnittpunkte der Kurvenschar mit den gestrichelten Linien gegeben. Diese Darstellung läßt erkennen, daß schon bei dem gleichen Brennstoff-Luft-Gemisch die visuell bestimmten Rußgrenzen in gewissem Maße willkürlich sind.

Unter bestimmten Voraussetzungen kann die Rußmenge im Abgas aber auch mit steigender Temperatur zunehmen. Das ist besonders dann der Fall, wenn die Flamme bei höherem Druck brennt und das verbrannte Gas gegen Wärmeverluste geschützt ist. Hierbei wird der größte Teil des Rußes durch Pyrolyse

[9] C. P. Fenimore, G. W. Jones u. G. E. Moore: Sixth Internat. Symposium on Combustion. Reinhold, New York 1956, S. 242.

[10] R. C. Millikan, J. physic. Chem. 66, 794 (1962).

[11] W. Jost: Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen. Springer, Berlin 1939, S. 361.

[12] U. Bonne u. H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 35 (1965).

[13] U. Bonne, Th. Grewer u. H. Gg. Wagner, Z. physik. Chem. N.F. 26, 93 (1960).

[14] J. Floßdorf u. H. Gg. Wagner, Z. physik. Chem. N.F. 54, 113 (1967).

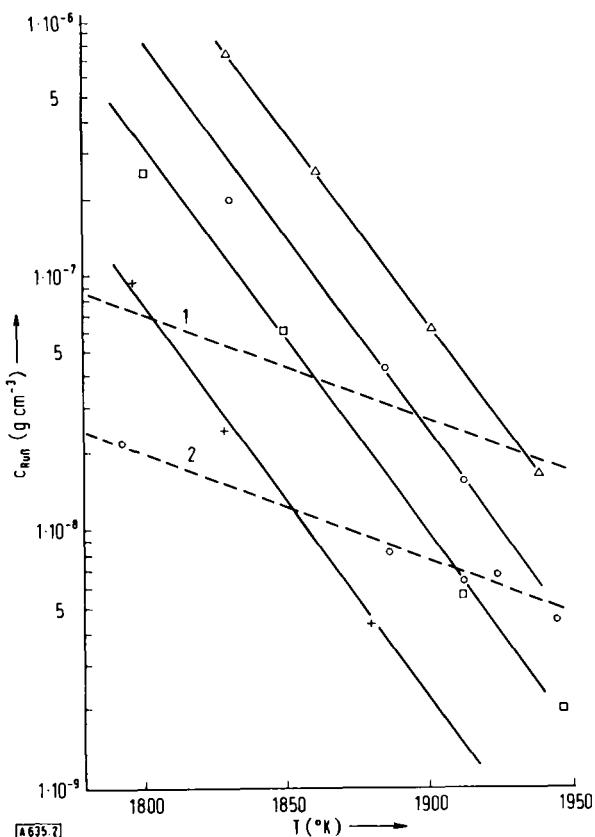


Abb. 2. Rußkonzentrationen und Rußgrenzen (1 nach Millikan<sup>[10]</sup>, 2 nach Floßdorf<sup>[14]</sup>) im Abgas flacher Äthylen-Luft-Flammen in Abhängigkeit von der maximalen Flammentemperatur. C/O = 0,620 (+), 0,646 (□), 0,660 (○), 0,678 (Δ). Die Rußkonzentration ist auf eine Abgasdichte bei 2000 °K und 1 atm normiert.

von unverbrannten Kohlenwasserstoffen im Abgas erzeugt. Abgesehen von dem Aufheizen der Gase hat diese Rußbildung mit den Vorgängen in und kurz hinter der Oxidationszone nichts mehr zu tun.

Unter solchen Bedingungen wurde die Temperaturabhängigkeit der Rußausbeute von Macfarlane et al.<sup>[15]</sup> an n-Hexan-Flammen untersucht (Abb. 3). Auch bei Drucken > 1 atm

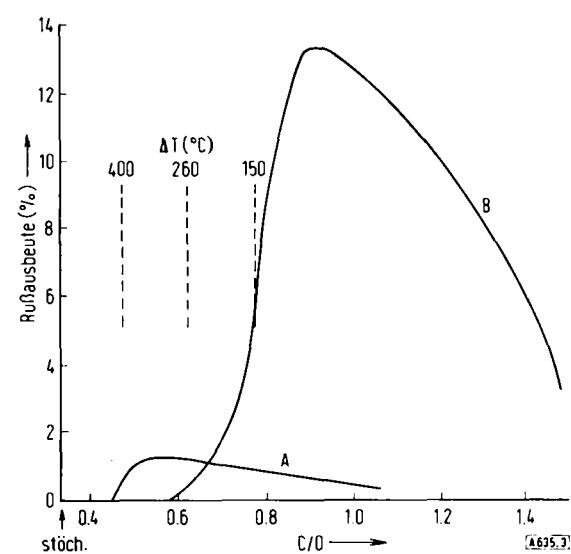


Abb. 3. Rußausbeuten in turbulenten Flammen bei verschiedener Temperatur in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis im Frischgas. Brenngemisch: n-Hexan-Sauerstoff + Stickstoff (A), + Argon (B). p = 15 atm. [15].

[15] J. J. Macfarlane, F. H. Holderness u. F. S. E. Whitcher, Combust. and Flame 8, 215 (1964).

verschiebt eine Temperaturerhöhung die Rußgrenze zu höheren C/O-Verhältnissen. Nach einer anfänglichen Verringerung der Rußmenge steigt die Rußausbeute in der heißen Flamme B sehr stark an, fällt jedoch bei weiterem Brennstoffzusatz wieder ab. Die Temperaturerhöhung gegenüber Flamme A ist nicht bei allen Gemischen die gleiche. Die berechnete Differenz der maximalen Temperaturen ist für drei Zusammensetzungen angegeben. Die schließlich bei sehr brennstoffreichen Gemischen wegen dem Sinken der maximalen Flammentemperatur eintretende Verminderung der Rußbildung läßt sich an den meisten Brennstoffen nur bei erhöhtem Druck beobachten, da bei Atmosphärendruck derart fette Gemische in vielen Fällen schon außerhalb der Zündgrenze liegen.

### 2.3. Die Druckabhängigkeit von Rußgrenze und Rußausbeute

Die Frage, ob das für die Rußbildung kritische C/O-Verhältnis vom Totaldruck abhängt, ist sowohl an stationären Flammen zwischen 10 Torr und 20 atm als auch an Explosionsflammen bei Drucken bis zu 100 atm untersucht worden. Gaydon et al. [16] fanden an Acetylenflammen auf Bunsenbrennern nur eine sehr geringe Änderung der Rußgrenze in einem Druckbereich von einigen Torr bis Atmosphärendruck. An flachen Flammen von Acetylen-Sauerstoff-Gemischen bestimmten Bonne und Wagner [12] die gebildete Rußmenge zwischen 15 und 100 Torr durch Absorptionsmessungen; bei konstanter Anströmgeschwindigkeit der Frischgase konnte keine Druckabhängigkeit der Rußgrenze festgestellt werden (Abb. 4).

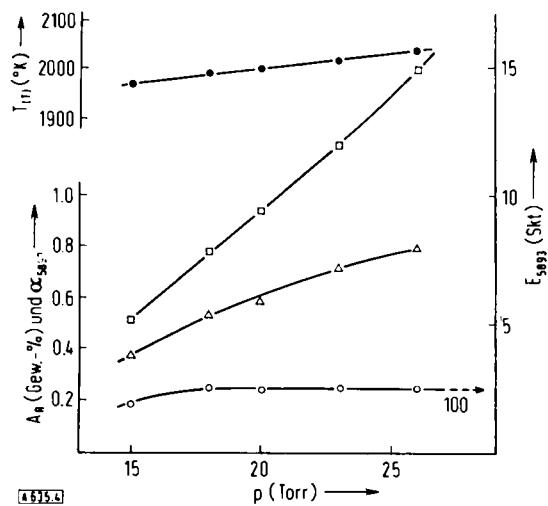


Abb. 4. Kontinuierliche Emission (E; □) und Absorption (α; Δ) bei 5893 Å, Rußmenge ( $A_R$ ; ○) und Teilchentemperatur ( $T_{(T)}$ ; ●) bei verschiedenen Drucken im Abgas einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme ( $C/O = 1,3$ ) [12].

Während die Rußgrenzen nur wenig vom Druck beeinflußt werden, ändert sich die Rußausbeute in fetten Flammen bei höherem Druck erheblich. Das ist für den Betrieb von Strahltriebwerken wichtig. Bei einem Arbeitsdruck von 10–15 atm ist die Verbrennung oft von einer beträchtlichen Rußbildung begleitet, wie man z.B. beim Start eines Düsenflugzeuges beobachtet.

[16] A. G. Gaydon u. H. G. Wolfhard: *Flames*. Chapman and Hall, London 1960, S. 182.

ten kann. Auch hier muß jedoch wieder zwischen der Rußbildung, die unmittelbar mit den Reaktionen in der Oxidationszone zusammenhängt, und der Entstehung von Ruß durch Pyrolyse im verbrannten Gas unterschieden werden. Die Experimente an Niederdruckflammen [12] zeigen, daß die Rußbildung unmittelbar hinter der Flammenfront kaum durch Druckänderung beeinflußt wird, während die Pyrolyse im verbrannten Gas weitgehend druckabhängig ist.

Das demonstrieren Versuche von Macfarlane et al. [15] über die Verbrennung von  $C_5$ - und  $C_6$ -Kohlenwasserstoffen mit Luft bei Drucken bis 20 atm. Ein Teil ihrer Ergebnisse ist in Abbildung 5 wiedergegeben. Auch diese Messungen zeigen die Unempfindlichkeit der Rußgrenze gegen Druckänderungen.

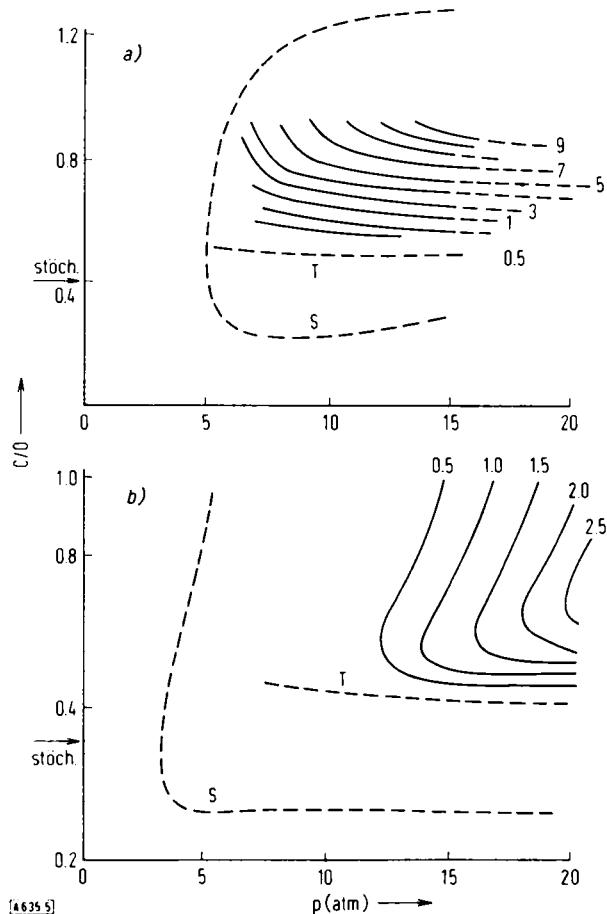


Abb. 5. Rußausbeute (als Kurvenparameter in % C im Brennstoff) in Abhängigkeit von Druck und Mischungsverhältnis in turbulenten Flammen von (a) Benzol, (b) n-Hexan. T = Rußgrenze, S = Stabilitätsgrenze der Flamme [15].

Benzol liefert schon reichlich Ruß in relativ mageren Gemischen; die Rußausbeute steigt zwischen  $C/O = 0,5$  und  $0,8$  nur wenig mit dem Druck, dagegen stark mit dem  $C/O$ -Verhältnis an. Bei n-Hexan ist es weitgehend umgekehrt; die Rußausbeute steigt bei einigermaßen fetten Gemischen relativ stärker mit dem Druck, während sie sogar bei  $C/O > 0,6$  bei konstantem Druck mit wachsendem  $C/O$  wieder fällt.

Bei noch höheren Drucken ist die Rußbildung in Explosionsflammen gemessen worden. Es liegen nur ältere Ergebnisse von Bone und Townend [17] vor, die eine komplizierte Druckabhängigkeit der Rußbildung bei Methan und Äthan fanden. Während zwischen 1 und 10 atm für Gemische  $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$  20–30 % des eingesetzten Kohlenstoffes zu Ruß reagierten, wurde bei 100 atm nur eine Ausbeute von

[17] W. A. Bone u. D. T. A. Townend: *Flame and Combustion in Gases*. Longmans, Green and Co., London 1927.

1–3 % erhalten. Eine Interpretation dieser Messungen soll hier nicht versucht werden, da die „Temperaturgeschichte“ des nicht-isentropisch komprimierten Gases vor der Verbrennung wahrscheinlich einen Einfluß auf die Rußbildung hat.

#### 2.4. Erscheinungsformen rußender Brennerflammen

Der einfachste Fall einer stationären Brennerflamme ist eine flache, „eindimensionale“ Flamme mit einer ebenen, hinreichend ausgedehnten Flammenfront. Solche Flammen lassen sich genähert verwirklichen, wenn man ebene, poröse Platten als Flammenhalter benutzt. Rußt eine solche Flamme, so liegen die Ebenen gleicher Rußkonzentration und gleicher Rußemission stromabwärts parallel zur Flammenfront (Abb. 6). Hier schließt sich also die Zone des Rußleuchtens überall gleichförmig an die Flammenfront an<sup>[\*]</sup>. Wie weit sich das Rußleuchten mit dem der Oxidationszone überlappt, hängt unter anderem vom Brennstoff, von der maximalen Flammentemperatur und vom Brenndruck ab<sup>[2, 10]</sup>.

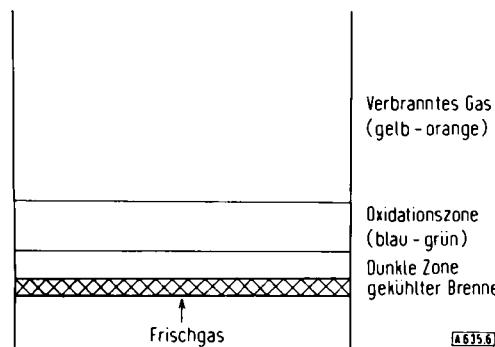


Abb. 6. Oxidations- und Rußzone in einer flachen Flamme (schematisch).

Die Kompliziertheit des gegenseitigen Einflusses von chemischen Reaktionen, Transportvorgängen und Hydrodynamik ist einer eindimensionalen Flamme äußerlich kaum anzusehen; sie wird jedoch deutlich, wenn die Voraussetzungen für ein eindimensionales Verhalten nicht mehr gegeben sind.

Als Beispiel hierfür soll die Rußbildung in einer angenähert kegelförmigen Flamme – die als Bunsenbrenner- oder Düsenbrennerflamme geläufig ist – betrachtet werden; sie ist von den Konzentrationsverhältnissen vieler Stoffe, von der Temperatur am Ort der Rußbildung und von der thermischen Vorgeschichte des an dieser Stelle befindlichen Brenngemisches abhängig. Ein relativ zur Flammenfront ungleichförmiges Auftreten von Rußleuchten kann demnach ein empfindliches Indiz für eine nicht gleichförmige Verteilung von Konzentrationen und Temperatur längs der Flammenfront sein.

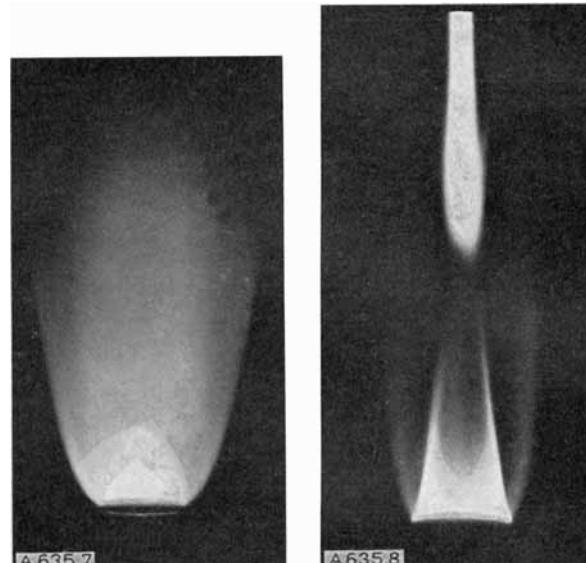
Bunsenflammen werden nach der räumlichen Verteilung des Rußleuchtens in vier Typen eingeteilt; dabei entspricht in vielen Fällen das Erscheinungsbild sol-

[\*] Entsprechendes gilt für ideal kugelförmige Flammen, die ebenfalls in diesem Sinne als „eindimensional“ zu betrachten sind.

cher Flammen einer Mischung aus zwei oder mehr dieser Grundtypen<sup>[4, 14, 18]</sup>.

Typ 1: Das gelbe Rußleuchten erstreckt sich gleichmäßig hell über den gesamten Kegelmantel, was etwa der gleichförmigen Verteilung von Ruß über eine flache Flamme entspricht; „Acetylen-Typ“ nach Behrens<sup>[18]</sup>, da er bei diesem Brennstoff in besonders reiner Form auftritt (Abb. 7).

Typ 2: Der Ruß wird nur über der Kegelspitze gebildet und erstreckt sich als ein mehr oder weniger schmaler Streifen ins verbrannte Gas hinein<sup>[19]</sup>. Die Rußbildung beginnt entweder dicht über der Spitze (Abb. 1b) oder erst in einem Abstand davon (Abb. 8). In dieser Art (nach Behrens „Benzol-Typ“) rußt Flammen von Benzol und anderen Aromaten, Paraffinen ( $n > 3$ ), Cycloparaffinen und einigen sauerstoffhaltigen Brennstoffen – Alkoholen (außer Methanol), Ketonen und Äthern – also im allgemeinen von Brennstoffen mit größerer Molmasse.



Links: Abb. 7. Rußende Acetylen-Luft-Flamme (Typ 1 + 3).

Rechts: Abb. 8. Rußende Cyclohexan-Luft-Flamme; der Rußfaden ist vom Flammenkegel getrennt (Typ 2).

Typ 3: Das Rußleuchten tritt nur an der Kegelbasis auf und umgibt die Flamme wie ein nach oben offener Topf<sup>[18]</sup>. Diese Art der Rußbildung tritt nur bei Flammen auf, die am Brennrand dicht anschließen, also bei Gemischen mit hoher Flammengeschwindigkeit (Abb. 7).

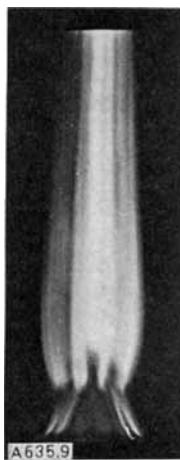
Typ 4: Die Rußverteilung bei diesem Typ ist mit dem Auftreten einer Flammenstörung verbunden. In fetten Gemischen wird bei vielen Brennstoffen die Flammenfront wellig und bricht bei weiterer Erhöhung des Brennstoffgehaltes an einigen Stellen ganz auf. Diese Störung der Flammenfront macht sich bemerkbar in Form von Wellenbergen und -tälern, die sich von der Kegelbasis bis unterhalb der Spitze hinziehen<sup>[20]</sup>; bei Draufsicht erinnern solche Flammen an ein Vieleck (polyhedral flames). Bei hinreichend fettem Gemisch bildet sich der Ruß über den Wellenbergen, so daß sich mehrere Rußstreifen von dem gestörten Kegel ins verbrannte Gas erstrecken (Abb. 9). Ist die Flammenfront dabei an der Kegelspitze noch hinreichend ausgebildet, so entsteht hier auch Ruß nach Typ 2. Eine entsprechende Störung kann auch bei ursprünglich flachen Flammen auftreten (Abb. 10)<sup>[14]</sup>.

Wie läßt sich dieses verschiedene Auftreten des Rußes deuten? Wegen der Kompliziertheit der Zusammen-

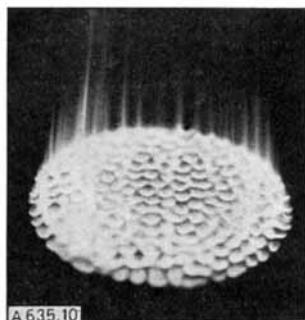
[18] H. Behrens, Naturwissenschaften 32, 299 (1944); Z. physik. Chem. 196, 78 (1950); 199, 1 (1952).

[19] W. Jost, Naturwissenschaften 39, 418 (1952).

[20] A. Smithells u. H. Ingle, J. chem. Soc. (London), Transactions 61, 204 (1892).



Links: Abb. 9. Gestörte Benzol-Luft-Flamme mit mehreren Rußfäden (Typ 4).



Rechts: Abb. 10. Zellbildende Benzol-Luft-Flamme mit Rußfäden über den Hügeln der Flammenfront.

hängt und mangels genügender quantitativer Messungen ist es notwendig, sich auf qualitative Betrachtungen zu beschränken. Es ist dabei nützlich, nicht nur die Eigenschaften der Brennstoffe zu vergleichen, sondern auch die äußeren Einflüsse zu betrachten, die einen bestimmten Typ besonders begünstigen oder unterdrücken oder die einen Übergang von einem zum anderen Typ hervorrufen.

Die gleichmäßige Verteilung des Rußleuchtens über den Flammenkegel (Typ 1) zeigt, daß die Flächen gleicher Konzentrationen der für die Rußbildung wichtigen Stoffe und die gleicher Temperatur zumindest in der Nähe der Flammenfront eine dieser sehr ähnliche Form haben.

Abweichungen von einer solchen gleichförmigen Verteilung relativ zur Flammenfront können durch verschiedene Einflüsse hervorgerufen werden. Hierzu gehören neben anderen in der Hauptsache partielle Pyrolyse des Brennstoffs vor der Verbrennung und Änderungen der Konzentrationsverhältnisse längs der Flammenfront durch selektive Diffusion verschiedener Teilchen, die auftritt, wenn Konzentrations- und Temperaturgradienten quer zur lokalen Strömungsrichtung bestehen, wie es z.B. in Bunsenflammen, bei einer gestörten Flammenfront und auch bei turbulenten Flammen der Fall ist [21, 22]. Dazu kommen Temperaturänderungen, hervorgerufen sowohl durch Pyrolyse als auch durch Änderungen der von der Gemischzusammensetzung abhängigen Reaktionswärme und Wärmeleitfähigkeit.

Messungen von *Jost* et al. [23] der Zusammensetzung des verbrannten Gases über der Kegelspitze von Benzolflammen (Typ 2) ergaben ein höheres C/O-Verhältnis als weiter unten über dem Kegelmantel. Die Temperatur in der Flammenspitze ist niedriger als in der Flammenfront unterhalb der Spitze; das macht sich durch einen relativ dunkleren Fleck in der Flammen-

[21] G. H. Markstein: Non-steady Flame Propagation. Pergamon, Oxford 1964, Kap. D.

[22] W. Jost u. B. Krischer, Z. physik. Chem. N.F. 5, 398 (1955).

[23] W. Jost, J. Krug u. L. Sieg: Fourth Internat. Symposium on Combustion. Williams and Wilkins, Baltimore 1953, S. 535.

front an der Spitze bemerkbar, wo bei weiterer Brennstoffzufuhr zum Frischgas die Rußbildung einsetzt.

Der Wasserstoffgehalt im Inneren des Flammenkegels nimmt mit der Höhe zu; er erreicht z.B. bei n-Heptan-Luft-Gemischen [24] kurz unterhalb der Flammenspitze etwa die dreifache Konzentration (Mol-%) des eingegebenen Brennstoffs. Diese Anreicherung führt daher, daß Wasserstoff von allen Verbrennungsprodukten aus der Flammenfront am weitesten ins Frischgas zurückdiffundiert und durch die überlagerte Strömung und die Verengung des Kegels nach oben hin an Konzentration zunimmt. Dabei diffundiert Wasserstoff zum Teil in atomarer Form. Durch das Eindiffundieren des Wasserstoffs ins unverbrannte Gas entstehen Konzentrationsgradienten des Brennstoffs und des Sauerstoffs in entgegengesetzter Richtung. Obwohl sich die Diffusion in einem Vielkomponentengemisch ohne eingehende Berechnungen quantitativ nicht übersehen läßt, kann man doch annehmen, daß der Sauerstoff relativ zum schwereren Brennstoffmolekül schneller in die Flammenfront diffundiert, so daß eine Anreicherung des Brennstoffs in der Kegelachse resultiert [22, 23].

Brennstoffanreicherungen im Innern des Kegels konnten wir bestimmen durch Injektion eines Brennstoff-Luft-Gemisches mit einer Quarzkapillare von unten her in die Kegelspitze einer sehr schwach rußenden Benzol-Luft-Flamme. Die Zusammensetzung und die Strömungsgeschwindigkeit des injizierten Gemisches wurden so eingestellt, daß keine Beeinflussung der natürlichen Rußbildung mehr zu beobachten war – es entsprach dann gerade dem natürlichen Gemisch in der Flammenspitze. Die auf diese Weise bestimmte Anreicherung an Benzol betrug etwa 5 %, was mit den Messungen des C/O-Verhältnisses im verbrannten Gas über der Spitze in Einklang steht.

Daß diese Brennstoffanreicherung das Rußen an der Spitze aber nur zum Teil erklärt, folgt daraus, daß eine Flamme, deren Brenngemisch von vornherein um diesen Betrag fetter gemacht wird, zwar oben stärker rußt, aber noch über großen Teilen der Flammenfront weiter unten keinen Ruß bildet. Die Anreicherung kann umso größer werden, je weiter die Pyrolyse des eingesetzten Brennstoffs zu höheren Kohlenwasserstoffen im Kegelinnern fortschreitet; die Ansammlung von höheren Pyrolyseprodukten in der Kegelachse ist ein weiterer Grund für die bevorzugte Rußbildung an der Flammen spitze.

Pyrolyse, Anreicherung des Brennstoffs in der Kegelachse und Temperaterniedrigung in der Kegelspitze (wegen des hier fetteren Gemisches) bewirken zusammen das Auftreten von Ruß an der Spitze. Welcher dieser Effekte die Rußbildung am meisten beeinflußt, läßt sich nur im Einzelfall entscheiden. Das Ausmaß von Pyrolyse und selektiven Transportvorgängen hängt von der Zeit ab, während der das Brenngemisch diesen Einflüssen ausgesetzt ist. Deshalb begünstigen langgestreckte Kegel und kleine Strömungsgeschwindigkeiten (entsprechend kleinen Flammengeschwindigkeiten) die Rußbildung an der Spitze; umgekehrt zeigen Flammen mit flachen Kegeln und hohen Strömungsgeschwindigkeiten (d.h. mit relativ hohen Flammengeschwindigkeiten) eine mehr gleichmäßige, über den ganzen Kegel verteilte Rußbildung (Acetylen, Äthylen). Brennstoffe, die zur Pyrolyse neigen, und solche, die ein hohes Molekulargewicht haben, bilden

[24] J. Floßdorf, Dissertation, Universität Göttingen, 1968.

deshalb vorwiegend Ruß nach Flammentyp 2, während Brennstoffe, die thermisch relativ stabil sind und eine dem Sauerstoff vergleichbare Masse haben, Flammentyp 1 bevorzugen.

Der Einfluß der Rückdiffusion des Wasserstoffs läßt sich weitgehend ausschalten, wenn man z.B. einem Benzol-Sauerstoff-Gemisch anstatt Stickstoff soviel Wasserstoff zusetzt, daß sein Molenbruch im verbrannten Gas gleich dem im unverbrannten ist, und deshalb kein molekularer Wasserstoff diffundiert. Eine solche Flamme entspricht beim Rußen fast vollständig dem Typ 1. Ganz läßt sich die bevorzugte Rußbildung in der Spitze jedoch nicht vermeiden, da durch Wasserstoffzusatz die Pyrolyse des Brennstoffs nicht vollständig verhindert wird.

Für das Erscheinen von Ruß über den Wellenbergen gestörter Flammen (Typ 4) gilt im wesentlichen das gleiche wie für die Kegelspitzen<sup>[14, 22]</sup>. Wenn die Flammenstörung aber so stark wird, daß die Front über den Wellenbergen aufbricht, so strömt das Brenngemisch – ebenfalls angereichert an Brennstoff – direkt in das heiße, verbrannte Gas der Umgebung ein, und die Rußbildung wird noch stärker durch Pyrolyse gefördert als in einer geschlossenen Flammenfront. Durch Zusatz von Wasserstoff zum Brenngemisch läßt sich die Flammenstörung und die dadurch bedingte ungleichmäßige Rußverteilung ebenfalls verhindern.

Die Rußbildung am unteren Kegelrand (Typ 3) ist nur auf den Löscheinfluß des Brennerrandes zurückzuführen; sie verschwindet, wenn man die Flamme durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit etwas vom Rande abheben kann. Neben dem Wärmeentzug durch den Brenner spielt sicher noch die Vernichtung aktiver Teilchen, die die Verbrennung fördern, durch Rekombination an der Oberfläche eine Rolle. Im einzelnen ist die Art dieses Einflusses noch unbekannt.

## 2.5. Bildung höherer Kohlenwasserstoffe

Die erste Phase der Rußbildung in flachen Flammen wird weitgehend durch die Vorgänge in der Oxidationszone der Flamme beeinflußt. Für ein Verständnis dieser Zusammenhänge ist es daher notwendig, Konzentrationsmessungen in der Flammenfront selbst vorzunehmen. Die Methoden der Analyse von mehr oder weniger stabilen Zwischenprodukten in der Reaktionszone von Flammen sind in den letzten zehn Jahren sehr verfeinert worden<sup>[2, 25-27]</sup>. Da es schwierig ist, die Hauptreaktionszone vorgemischter Flammen bei Atmosphärendruck räumlich aufzulösen, sind die meisten Konzentrationsprofile bei niedrigeren Drücken gemessen worden, wo die Reaktionszone entsprechend ausgedehnt ist.

Schon in der Oxidationszone sauerstoffreicher Flammen bilden sich in geringer Konzentration andere, meist weniger gesättigte Kohlenwasserstoffe, die entweder die gleiche oder eine kleinere Anzahl Kohlen-

[25] R. M. Fristrom u. A. A. Westenberg: *Flame Structure*. McGraw-Hill, New York 1965.

[26] T. A. Milne u. F. T. Greene, *J. chem. Physics* 44, 2444 (1966).

[27] K. H. Homann in C. F. H. Tipper: *Oxidation and Combustion Reviews*. Elsevier, Amsterdam 1967, Bd. 2, S. 230.

stoffatome haben als der Ausgangsbrennstoff<sup>[28]</sup>. Je brennstoffreicher das Gemisch, umso mehr steigen die Konzentrationen dieser Zwischenprodukte an, und es entstehen auch Kohlenwasserstoffe, die eine größere Anzahl Kohlenstoffatome haben als der eingesetzte Brennstoff<sup>[29]</sup>. Wir haben massenspektrometrisch (die Proben gelangten aus der Flamme direkt über einen Molekularstrahl in die Ionenquelle) Konzentrationsprofile in rußenden flachen Flammen von Methan, Äthylen, Acetylen, Propan und Benzol bestimmt<sup>[2, 3, 30, 31]</sup>. Auf diese Weise können nicht nur stabile Reaktionsprodukte, sondern auch radikalische Zwischenprodukte analysiert werden.

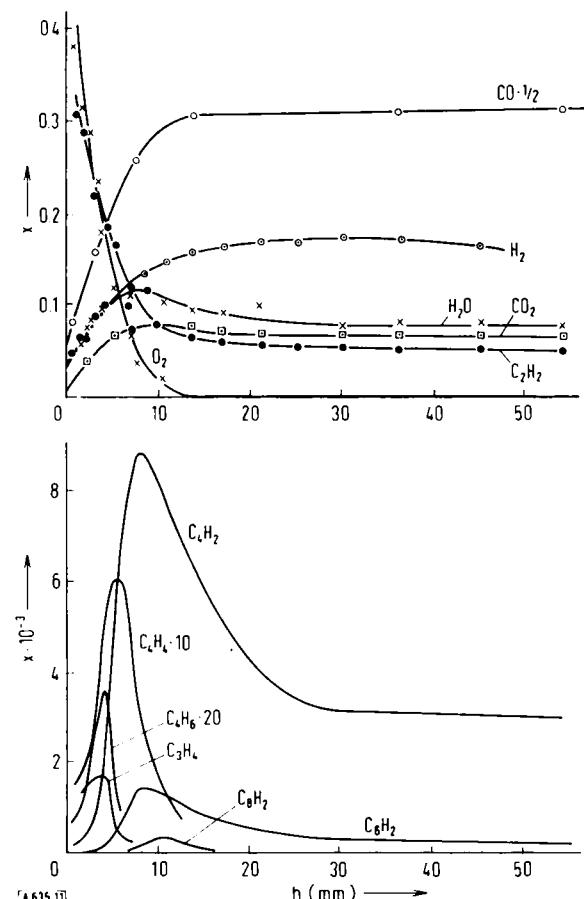


Abb. 11. Konzentrationsprofile ( $h$  = Höhe über dem Brenner) einer schwach rußenden Acetylen-Sauerstoff-Flamme.  $C/O = 0,95$ ,  $p = 20$  Torr.

In Abbildung 11 sind Konzentrationsprofile von einigen intermediär gebildeten Kohlenwasserstoffen in einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme wiedergegeben. Die  $C_3$ -Zwischenprodukte wie Propylen und Methylacetylen ( $C_3H_4$ ) erreichen ihre Maximalkonzentration noch innerhalb der Oxidationszone und verschwinden wieder, bevor der Sauerstoff verbraucht ist und sich Ruß bildet. Ähnliches gilt für die  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe Butadien, Dimethylacetylen ( $C_4H_6$ ) und Vinylacetylen

[28] R. M. Fristrom, W. H. Avery u. C. Grunfelder: *Seventh Internat. Symposium on Combustion*. Butterworths, London 1959, S. 304.

[29] J. M. Singer u. J. Grumer: *Seventh Internat. Symposium on Combustion*. Butterworths, London 1959, S. 559; *Rep. Invest. U.S. Bureau of Mines No. 6007* (1962).

[30] K. H. Homann, *Dissertation*, Universität Göttingen, 1964.

[31] U. Bonne, K. H. Homann u. H. Gg. Wagner: *Tenth Internat. Symposium on Combustion*. The Combustion Institute, Pittsburgh 1965, S. 503.

(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>), deren Konzentrationsmaxima vor denen von Diacylen (C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) und den höheren Polyacetylenen liegen. C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe lassen sich in Spuren in fetten Gemischen der leichten aliphatischen Brennstoffe nachweisen, jedoch keine aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit einer höheren ungeraden Anzahl C-Atome. Benzol wird in der Oxidationszone von Acetylen-, Äthylen- und Propanflammen in Konzentrationen der Größenordnung 10<sup>-2</sup> Mol-% gebildet und verschwindet zum großen Teil noch vor der Rußbildung [2]. Im Gegensatz zu diesen relativ wasserstofffreien Zwischenprodukten erreichen die Polyacetylene C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> usw., die bis zu C<sub>12</sub>H<sub>2</sub> in fetten Acetylenflammen gefunden wurden, ihre Konzentrationsmaxima erst am Ende der Oxidationszone; sie bilden den größten Teil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Niedere Polyacetylene werden schon in nichtrußenden Acetylenflammen gebildet, aber bis zu einem C/O-Verhältnis von 0,75 im Frischgas wieder vollständig oxidiert [3]. In fetteren Flammen fällt ihre Konzentration hinter der Oxidationszone zunächst ab, ändert sich aber dann im

gen höherer Molmasse nachweisen [32, 33]. Man weiß seit langem [34–37], daß sich aus vielen Rußarten polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe extrahieren lassen. Kürzlich [33] ist es gelungen, Konzentrationsprofile dieser Komponenten direkt in der Flamme durch massenspektrometrische Analyse zu bestimmen. Die Art der Kohlenwasserstoffe hängt stark ab von der Flammenzone, aus der die Probe stammt (Abb. 12). Am häufigsten sind Pyren (202 Masseneinheiten), Acenaphthylen (152) und Anthracen oder Phenanthren (178). Die Elektronenenergie bei der Ionisierung betrug 10 eV, so daß eine Fragmentierung der Molekülionen nicht auftrat. Die Konzentrationen dieser Aromaten steigen mit wachsender Höhe in der Flamme stetig an.

Dicht hinter der Oxidationszone sind sehr viel mehr Verbindungen vorhanden. Die Massenlücken zwischen den reinen Aromaten sind aufgefüllt mit Substanzen, die mehr Wasserstoff enthalten und auch Seitenketten haben. Ihre Massen erstrecken sich über einen Bereich von ≈ 90 bis über 500 Masseneinheiten; fast jede gerade Massenzahl in diesem Bereich ist von einer Molekülinie besetzt. Die meisten dieser Substanzen bleiben nicht unverändert; aus ihnen entsteht Ruß. Sie lassen sich nicht nur aus abgeschreckten Rußproben im Hochvakuum verdampfen, sondern auch direkt in der Flamme massenspektrometrisch nachweisen [33]. Die Zwischenprodukte erreichen (bei 20 Torr) ihre Konzentrationsmaxima 4–5 mm hinter dem Ende der Oxidationszone – die leichteren eher, die schwereren etwas später – und sind nach weiteren 15 mm wieder verschwunden. Ihre individuellen

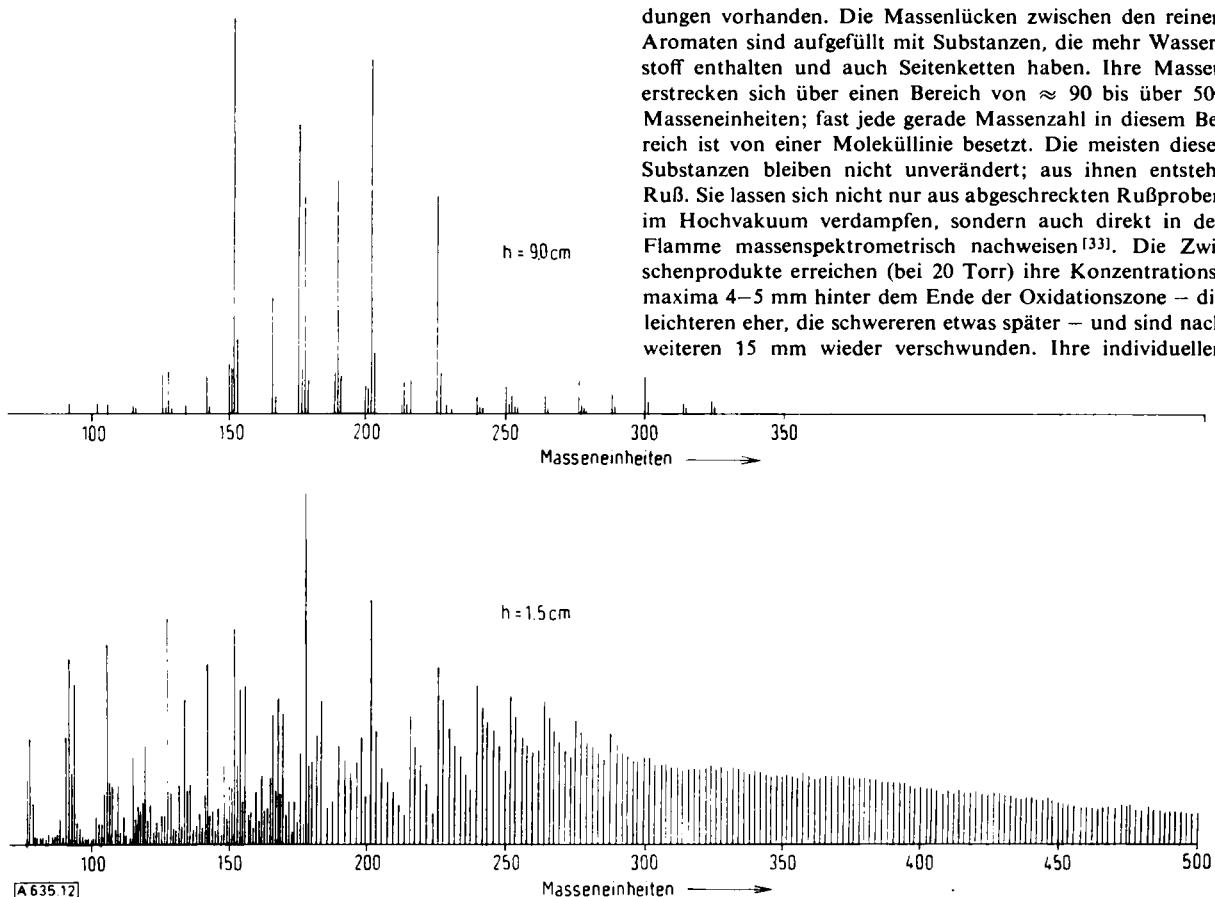
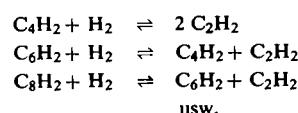


Abb. 12. Massenspektren der flüchtigen Komponenten in Ruß aus verschiedenen Höhen (h = Höhe über dem Brenner) in einer flachen Acetylen-Sauerstoff-Flamme. C/O = 1,37, p = 20 Torr. Über 180 Masseneinheiten sind die zu den <sup>13</sup>C-Isotopen gehörenden ungeradzahligen Massenlinien nicht eingezeichnet.

verbrannten Gas kaum noch. Bei C/O > 0,9 beginnt die Rußbildung dort, wo die Polyacetylenkonzentration wieder abnimmt. (s. Abschnitt 2.6). Mit fetterem Gemisch steigen die Konzentrationen aller Polyacetylene stetig an, wobei zwischen Acetylen, Polyacetylenen und Wasserstoff „Gleichgewichte“ der folgenden Art herrschen:



Polyacetylene sind nicht die einzigen höheren Kohlenwasserstoffe im verbrannten Gas fetter Flammen. Es läßt sich eine Vielzahl von polycyclischen Verbindun-

Konzentrationen haben die Größenordnung 10<sup>-7</sup> im Molenbruch. Die Kohlenwasserstoff-Zwischenprodukte in den Flammen der anderen niederen Aliphaten sind qualitativ sehr ähnlich [2].

- [32] U. Bonne u. K. H. Homann, Kurznachr. Akad. Wiss. Göttingen, II. math.-physik. Kl. No. 4 (1965).
- [33] K. H. Homann u. H. Gg. Wagner: Eleventh Internat. Symposium on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh 1967, S. 371.
- [34] K. Rummel u. P. O. Veh, Arch. Eisenhüttenwes. 14, 489 (1941).
- [35] N. Thorp, R. Long u. H. Garner, Fuel 34, Supplement S. 1 (1955).
- [36] S. K. Ray u. R. Long, Combust. and Flame 8, 139 (1964).
- [37] J. R. Arthur, B. T. Commins, J. A. S. Gilbert, A. J. Lindsey u. D. H. Napier, Combust. and Flame 2, 267 (1958).

Die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Aromaten bei höheren Temperaturen ist vorwiegend in thermischen Zersetzung untersucht worden<sup>[38-40]</sup>. In der Oxidationszone von Benzolflammen entstehen ebenfalls Acetylen und Polyacetylen<sup>[2]</sup> und reagieren zum Teil im verbrannten Gas weiter wie bei aliphatischen Brennstoffen. Während jedoch in Flammen niederer aliphatischer Brennstoffe Aromaten mit Ausnahme von Benzol erst hinter der Oxidationszone in relativ geringer Konzentration ( $\approx 10^{-5}$  Molenbruch) gebildet werden, entstehen diese in Benzolflammen schon in relativ großer Anzahl und Menge zusammen mit den Oxidationsprodukten in der Hauptreaktionszone. Die Konzentrationen von z.B. Phenylacetylen, Inden, Methylnaphthalin und Biphenyl durchlaufen ein Maximum am Ende der Oxidationszone und nehmen im verbrannten Gas wieder ab; andere Verbindungen wie z.B. Naphthalin, Acenaphthylen, Anthracen und Pyren nehmen auch im verbrannten Gas noch ständig an Konzentration zu. Neben den reinen Aromaten bilden sich auch hier intermediär, jedoch noch innerhalb der Oxidationszone, in großer Anzahl die sehr reaktionsfähigen wasserstoffreicher polycyclischen Verbindungen<sup>[33]</sup>.

## 2.6. Wachstum und Eigenschaften von Rußteilchen

Das Wachstum der Rußteilchen in vorgemischten Flammen lässt zwei Phasen erkennen. Die erste Phase ist stark mit den Reaktionen in der Oxidationszone gekoppelt und relativ schnell beendet, während die zweite, sehr viel länger dauernde Phase auf einer thermischen Zersetzung beruht und – je nach Temperaturverlauf und Kohlenwasserkonzentrationen – räumlich weit ins verbrannte Gas reicht. In der Literatur werden diese Phasen oft mit Keimbildung und Anwachsen bezeichnet, doch ist das nicht ganz zutreffend (s. Kapitel 3).

Das charakteristische Aussehen verschiedener Rußtypen auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen durch Bildung voluminöser Aggregate aus Trauben oder Ketten von mehr oder weniger kugelförmigen Teilchen ist durch die zweite Phase bedingt (Abb. 13b). In der ersten Phase verläuft das Wachstum so, daß einzelne Teilchen erhalten bleiben (Abb. 13a). Für einen Einblick in die Kinetik der Bildung und des Wachstums einzelner Rußteilchen ist es nötig, den Verlauf von Teilchenanzahl und -größe sowie den der gesamten Rußmenge zu messen; darüber hinaus kann eine chemische Analyse der Teilchen Hinweise auf die an ihrer Entstehung beteiligten Stoffe geben.

Zur Bestimmung der Teilchengröße sind neben der Elektronenmikroskopie optische Methoden verwendet worden<sup>[41, 42]</sup>.

[38] F. C. Stehling, J. D. Frazee u. R. C. Anderson: Eighth Internat. Symposium on Combustion. Williams and Wilkins, Baltimore 1962, S. 774.

[39] R. Slysh u. C. R. Kinney, J. physic. Chem. 65, 1044 (1961).

[40] H. B. Palmer u. F. L. Dormish, J. physic. Chem. 68, 1553 (1964).

[41] F. Rössler, Optik 10, 533 (1953).

[42] W. Pepperhoff: Temperaturstrahlung. Steinkopff, Darmstadt 1956, S. 137.

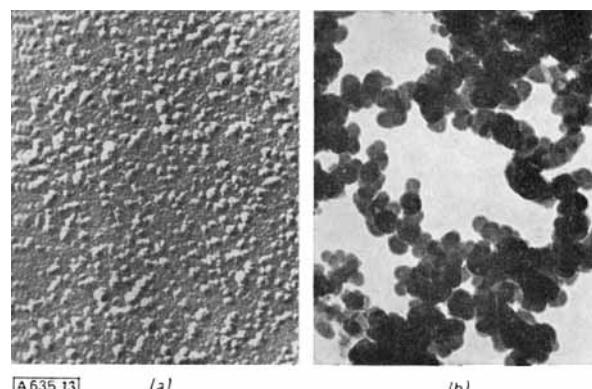


Abb. 13. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Ruß einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme (Vergrößerung 51 000-fach). (a) Dicht hinter der Oxidationszone (20 Torr; 30 ° Schrägbedämpfung). (b) Im Abgas (1 atm).

Die Elektronenmikroskopie hat den Vorteil, daß man die Durchmesser einzelner Teilchen bis  $\approx 40$  Å mit den üblichen Geräten direkt ausmessen und Größenverteilungen bestimmen kann. Bei optischen Messungen wird die Flamme nicht durch eine Probenahme beeinflußt; nachteilig ist jedoch, daß man nur eine mittlere Teilchengröße erhält. Außerdem gehen die optischen Eigenschaften und die Form der Rußteilchen in die Berechnung der Teilchengröße ein; diese sind besonders bei den sehr kleinen Rußteilchen nahe der Oxidationszone wenig bekannt.

So ist z.B. eine Größenbestimmung nach Becker<sup>[43]</sup>, die auf der Dispersion des Absorptionskoeffizienten der Teilchen beruht, auf den Ruß nahe der Oxidationszone nicht anzuwenden, da dieser gerade hier anomale optische Eigenschaften hat, die wahrscheinlich mit seinem anfänglich hohen Wasserdampfgehalt zusammenhängen<sup>[12, 44, 45]</sup>. Bonne<sup>[12, 46]</sup> erhielt mittlere Teilchengrößen aus dem Emissionsvermögen des Rußes, das bei kleinen Teilchen eine Funktion der Oberflächengröße ist. Schließlich sei noch erwähnt, daß Größenbestimmungen auch aus Messungen des von Rußteilchen gestreuten Lichtes vorgenommen wurden<sup>[47]</sup>. Die Genauigkeit der optischen Methoden kommt jedoch nicht an die des Elektronenmikroskopes heran.

Die Rußkonzentration an einem bestimmten Ort der Flamme läßt sich messen, indem man dort ein bestimmtes Gasvolumen aus der Flamme absaugt, den Ruß abtrennt und wägt<sup>[3]</sup> oder zu Kohlendioxid verbrennt<sup>[48]</sup>; als direkte Methode hat sich die Absorptionsmessung in situ<sup>[12, 46]</sup> besonders bei flachen Flammen und im Abgas bewährt (nachteilig ist, daß man den Absorptionskoeffizienten von sehr kleinen Rußteilchen unter den Bedingungen in der Flamme nicht sehr genau kennt). Aus der Rußmenge und der mittleren Teilchengröße läßt sich die mittlere Teilchenzahl berechnen.

In Abbildung 14 sind Größenverteilungen der Rußteilchen (Einzelteilchen, keine Zusammenballung) in verschiedenen Höhen einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme dargestellt. Die Gesamtzahl der Teilchen fällt vom Ende der Oxidationszone her (das in dieser Flamme etwa 1,1 cm über dem Brenner liegt) anfangs steil, dann weniger stark ab, während ihr Durchmesser anwächst, bis er sich in einer Höhe von 6 cm kaum noch ändert. Die Kurven entsprechen angenähert Normalverteilungen. Bei diesem Prozeß nimmt die Gesamtrußmenge zunächst ständig zu, bis die erste Phase der Rußbildung

[43] A. Becker, Ann. Physik 28, 1017 (1909).

[44] R. C. Millikan, J. opt. Soc. America 51, 698 (1961).

[45] R. G. Siddall u. I. A. McGrath: Ninth Internat. Symposium on Combustion. Academic Press, New York 1963, S. 102; siehe dort Diskussionsbemerkung von R. C. Millikan.

[46] U. Bonne, Dissertation, Universität Göttingen, 1964.

[47] W. D. Erickson, Dissertation, MIT Cambridge/Mass., 1961; W. D. Erickson, G. C. Williams u. H. C. Hottel, Combust. and Flame 8, 127 (1964).

[48] C. P. Fenimore u. G. W. Jones, Combust. and Flame 12, (1968), im Druck.

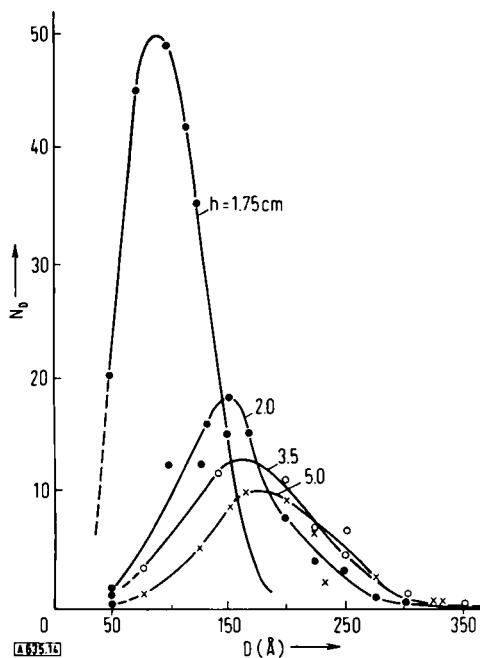


Abb. 14. Größenverteilung von Rußteilchen in verschiedenen Höhen ( $h$  = Höhe über dem Brenner) einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme.  $C/O = 1,6$ ,  $p = 20$  Torr.

in einer Höhe von  $\approx 5$  cm über dem Brenner beendet ist und die Konzentration in Niederdruckflammen praktisch konstant bleibt (Abb. 15); bei höheren Drucken läuft diese erste Phase in einer entsprechend schmäleren Zone ab<sup>[48]</sup>.

In Abbildung 15 sieht man ferner, daß sich am Ende der ersten Phase auch die Konzentrationen von Acetylen und Polyacetylenen nicht mehr ändern. Das Ansteigen der Rußmenge

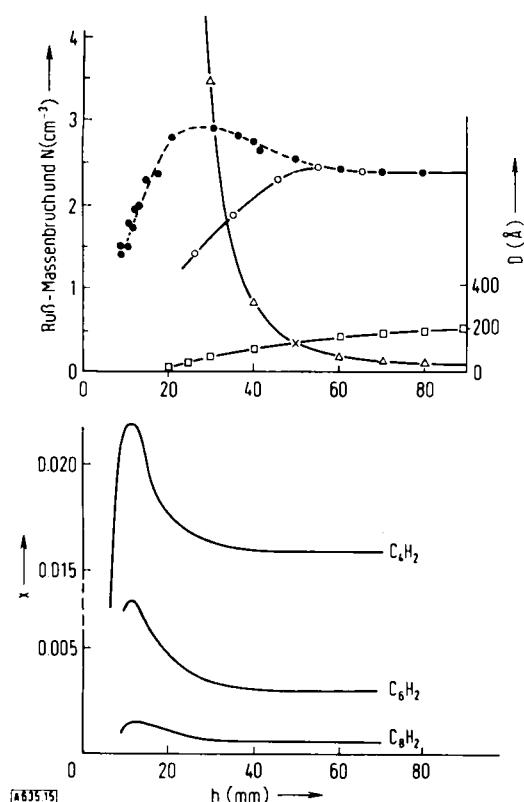


Abb. 15. Profile der Rußkonzentration, Teilchenzahl und Teilchengröße sowie Polyacetylenkonzentrationen in einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme ( $h$  = Höhe über dem Brenner).  $C/O = 1,37$ ,  $p = 20$  Torr. ● Ruß-Massenbruch ( $10^{-3}$ ; Absorption), ○ Ruß-Massenbruch ( $10^{-3}$ ; Elektronenmikroskop), □  $\Delta N$  ( $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ), □  $D$  (Å).

mit fetterem Brenngemisch ist fast ausschließlich auf die Zunahme der Teilchenzahl zurückzuführen, während die Teilchengröße bis zum Ende der ersten Wachstumsphase gleich bleibt. Das erste Wachstum ist jedoch in fetteren Flammen schneller beendet. In den viel stärker rußenden Benzol-Sauerstoff-Flammen von gleichem C/O-Verhältnis ist die Anzahl der Teilchen und auch ihr Durchmesser größer.

Die durch Absorption gemessene Rußkonzentration ist in der Nähe der Oxidationszone höher als die durch Probeentnahme ermittelte (Abb. 15). Die zusätzliche Absorption röhrt von großen Kohlenwasserstoffmolekülen her, die bei diesen Temperaturen quasi kontinuierlich absorbieren und die wahrscheinlich mit den massenspektrometrisch gefundenen identisch sind.

Einen wichtigen Hinweis auf die Herkunft der Rußteilchen gibt der Verlauf ihres H/C-Verhältnisses in der Flamme (Abb. 16). Der erste meßbare Ruß ist wasserstoffreich und entspricht etwa einer Zusammensetzung  $C_8H_2$ . Der Wasserstoffgehalt nimmt zuerst rasch, dann langsamer ab. Die maximale Rußbildungsgeschwindigkeit in der ersten Phase stimmt gut mit der überein, die man erwarten sollte, wenn die Gesamtrußmenge durch Anlagerung von Polyacetylenen ( $C_8H_2$  bis  $C_{10}H_2$ ) ohne Aktivierungsenergie wächst<sup>[33]</sup>. Die gute Übereinstimmung mit dem H/C-Verhältnis an dieser Stelle ist auffallend.

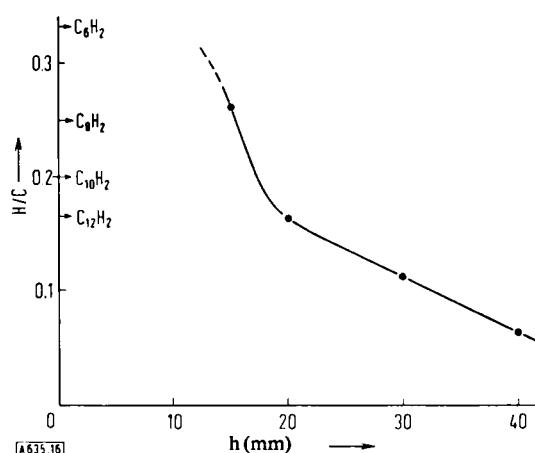


Abb. 16. H/C-Atomverhältnis im Ruß in verschiedenen Höhen ( $h$  = Höhe über dem Brenner) einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme.  $C/O = 1,7$ ,  $p = 20$  Torr.

Junge Rußteilchen, die stark im Wachsen begriffen sind, haben ausgeprägten Radikalcharakter, wie man aus ESR-Signalen von Rußproben, die dicht hinter der Oxidationszone aufgefangen wurden, ersehen kann. Mit zunehmendem Alter der Teilchen, d.h. mit steigender Höhe im verbrannten Gas, nimmt dieser Radikalcharakter sehr stark ab. Das nachfolgende langsame Anwachsen von Rußteilchen in der zweiten Wachstumsphase ist auf heterogene Zersetzung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen – wie Acetylen<sup>[49]</sup> und Polyacetylene und zum Teil wohl auch Aromaten – an ihrer Oberfläche zurückzuführen. Dieser Vorgang benötigt eine erhebliche Aktivierungsenergie und ist im Vergleich zur ersten Phase der Rußbildung langsam.

[49] P. A. Tesner: Seventh Internat. Symposium on Combustion. Butterworths, London 1959, S. 546; P. A. Tesner, E. Ya. Robinowitsch u. L. A. Matyuschenko, Trudy vsesoyuz. naučno-issled. Inst. prirodn. gazov 1961, 49.

Über die Kräfte, die größere Rußteilchen in kettenartigem Netzwerk zusammenhalten, ist kaum etwas bekannt. Elektrische Kräfte mögen dabei eine Rolle spielen. Mit Ultraschall lassen sich diese Aggregate wieder in die Einzelteilchen auflösen [50].

### 3. Diskussion des Rußbildungsvorganges

#### 3.1. Allgemeines

Es gibt zahlreiche Hypothesen, besser chemische Modelle, für den Mechanismus der Rußbildung [\*]. Aus heutiger Sicht kann man sagen, daß einzelne Behauptungen mancher Hypothesen auch auf die Verhältnisse in vorgemischten Flammen zutreffen; sie sind jedoch meist aufgestellt worden aufgrund der Beobachtung einzelner Phänomene, die mangels umfassender Information nicht immer im richtigen Zusammenhang mit dem ganzen Vorgang gesehen werden können.

#### 3.2. Unterschiede zur Kondensation

In der Theorie der Kondensation eines Dampfes ist der Begriff des Keimes der neuen Phase [53] fest definiert. Das ist bei der Rußbildung in der Gasphase nicht der Fall, obwohl man dem Wort „Keim“ in diesem Zusammenhang oft begegnet. Für das Verständnis der Rußbildung ist dieser Begriff nicht sehr förderlich und bedeutet eigentlich nichts weiter als ein sehr kleines Teilchen, das die Fähigkeit hat weiterzuwachsen. Es gibt keine kritische Teilchengröße, von der ab – wie beim Kondensationsprozeß – die Geschwindigkeit des Wachstums größer ist als die der Wiederauflösung und die man zu einem bestimmten Übersättigungsgrad von „Ruß-Dampf“ in Beziehung setzen könnte. Die Zusammenlagerung bei Rußteilchen läuft unter Verhältnissen ab, die von einem Gleichgewichtszustand weit entfernt sind. Bei den Temperaturen in Kohlenwasserstoff-Flammen gibt es keine Anzeichen dafür, daß einmal gebildete Rußteilchen, wie klein sie auch sind, wieder verdampfen; sie können höchstens oxidiert werden.

Johnson und Anderson [54] haben gezeigt, daß Rußteilchen bei der Acetylenpyrolyse nicht durch Kondensation hochsiedender Reaktionsprodukte und nach-

[50] W. Rutsch, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1962.  
[\*] In [51] ist eine kurze, aber kritische Zusammenstellung der Rußbildungshypothesen zu finden; die Meßergebnisse sind bis 1958 berücksichtigt. In [52] werden auch die modernen Ansichten diskutiert; dort befindet sich eine Zusammenstellung der bisher erschienenen zusammenfassenden Veröffentlichungen auf diesem Gebiet.

[51] A. G. Gaydon u. H. G. Wolfhard: *Flames, their Structure. Radiation and Temperature.* Chapman and Hall, London 1960, S. 196.

[52] H. B. Palmer u. C. F. Cullis in P. L. Walker: *Chemistry and Physics of Carbon.* Marcel Dekker, New York 1965, Bd. 1, S. 265.

[53] R. Becker u. W. Döring, *Ann. Physik* 24, 719 (1935).

[54] G. L. Johnson u. R. C. Anderson: *Proc. fifth Conf. on Carbon.* Pergamon, London 1962, Bd. 1, S. 395.

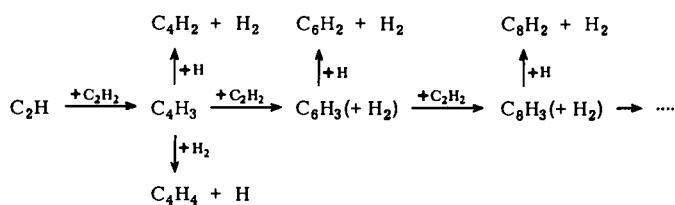
folgende „Graphitisierung“ [55] entstehen: Tröpfchen bilden sich erst, wenn die reagierenden Gase um mehrere hundert Grad abgekühlt werden. Eine direkte Kondensation von Kohlenstoffdampf wäre bei sehr hohen Temperaturen, wie sie etwa in Dicyan-Sauerstoff-Flammen herrschen, vorstellbar; die Rußbildung in diesen Flammen ist jedoch im Vergleich zu der in fetten Kohlenwasserstoff-Flammen gering [56–58].

#### 3.3. Weg der Rußbildung

Der gesamte Vorgang ist bei weitem nicht so gut bekannt, daß man durch eine Reihe von Reaktionen einen „Mechanismus der Rußbildung“ im üblichen Sinne beschreiben könnte. Es soll aber versucht werden, den Gang der Rußbildung in vorgemischten Flammen niederer Kohlenwasserstoffe so zu interpretieren, wie es die in wesentlichen Punkten quantitativen Meßergebnisse gestatten.

Im ersten, weniger heißen Teil der Oxidationszone entstehen über Radikalreaktionen Kohlenwasserstoffe, die mehr Kohlenstoffatome besitzen als der Ausgangsbrennstoff (z.B.  $C_2H_2 + CH_2 \rightarrow C_3H_4$ ;  $C_2H_2 + C_2H \rightarrow$  Polyacetylene). Die relativ wasserstoffreichen unter ihnen wie Propylen, Methylacetylen, Butadien oder Vinylacetylen haben für den Ruß unmittelbar noch keine große Bedeutung, da sie wieder verschwinden, ehe feste Teilchen gebildet werden.

Im heißen Teil überwiegen Acetylen und die wasserstoffarmen Polyacetylene und erreichen ihre Maximalkonzentration am Ende der Oxidationszone, wo der eingesetzte Sauerstoff verbraucht ist; sie entstehen sehr wahrscheinlich über Radikalreaktionen:



$C_2H$  und  $C_4H_3$  konnten massenspektrometrisch nachgewiesen werden [50]. Natürlich kann  $C_2H$  auch mit  $C_4H_2$  direkt zu  $C_6H_3$  usw. reagieren. Der skizzierte Mechanismus zur Bildung der Polyacetylene und Polyacetylenradikale läuft nur in der radikalreichen Oxidationszone schnell genug ab, während er im verbrannten Gas trotz der dort noch beträchtlichen Acetylenkonzentration keine große Rolle mehr spielt. Eine Fortsetzung des Polyacetylenaufbaues kann nicht direkt zu Rußteilchen führen, da diese keine riesigen Kettenmoleküle sind. Es gibt aber andere Reaktionsmöglichkeiten als nur eine Kettenverlängerung. Wenn  $C_2H$  oder irgend ein anderes Kohlenwasserstoffradikal

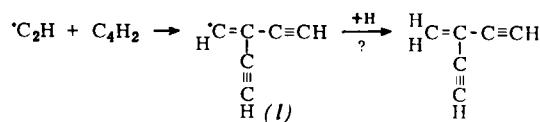
[55] W. G. Parker u. H. G. Wolfhard, *J. chem. Soc. (London)* 1950, 2038.

[56] A. Reis, *Z. physik. Chem.* 88, 513 (1914).

[57] N. Thomas, A. G. Gaydon u. L. Brewer, *J. chem. Physics* 20, 369 (1952).

[58] E. A. Albers u. K. H. Homann, *Z. physik. Chem. N.F.* 42 (1968), im Druck.

mit einem Polyacetylen reagiert, verringert sich mit wachsender Kettenlänge die Wahrscheinlichkeit, daß es an einem Endkohlenstoffatom angreift; Reaktion an irgendeinem anderen C-Atom kann jedoch, falls es nicht zu einer Kettenabspaltung kommt, nicht wieder zu einem Polyacetylen führen, da es keine verzweigten gibt – z.B. [33]:



Das Radikal (1) kann sich bei niedriger Temperatur durch Ausbildung einer Methylengruppe stabilisieren – aber eine solche Substanz ist, ähnlich Vinylacetylen, im Temperaturmaximum der Flamme dennoch sehr instabil. Es ist deshalb vernünftig anzunehmen, daß ein Radikal wie (1) weiter Acetylen und auch Polyacetylene addieren kann, ohne daß sein Radikalcharakter verloren geht: es entstehen mehrfach verzweigte Radikale, denen ein Ringschluß zu Fünf- oder Sechsringen leicht möglich ist [4]. Auf diese Weise werden die relativ wasserstoffreichen cyclischen Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten gebildet, die im Bereich von ca. 100 bis über 500 Masseneinheiten gefunden worden sind; viele von ihnen haben wahrscheinlich Radikalcharakter [59]. Die meisten dieser schweren cyclischen Kohlenwasserstoffe (Radikale) bleiben reaktionsfähig, addieren weiter Polyacetylene und lagern sich auch untereinander zusammen. Besonders das Zusammenlagern größerer Teilchen fördert ein schnelles Wachstum.

Es gibt kaum ein Kriterium dafür, von welcher Größe an man diese Teilchen als Ruß bezeichnen soll. Während sie wachsen, nimmt ihr Radikalcharakter und gleichzeitig ihr Wasserstoffgehalt ab. Die Abnahme des Wasserstoffgehalts läßt sich zum Teil auch dadurch erklären, daß die reaktionsfähigeren höheren Polyacetylene bevorzugt angelagert werden, wenn der Radikalcharakter der Teilchen selbst abnimmt.

In der Vielzahl der schweren polycyclischen Kohlenwasserstoffe entstehen auch die relativ reaktionsträgen reinen Aromaten wie Pyren, Phenanthren usw. Aus ihren Konzentrationsprofilen muß man schließen, daß sie mehr als Nebenprodukte denn als reaktionsfähige Zwischenprodukte bei der Rußbildung anzusehen sind [33, 38, 60]. Da sie auch noch im verbrannten Gas unvermindert weitergebildet werden, im Gegensatz zur Mehrheit der reaktionsfreudigen polycyclischen Verbindungen, ist es nicht ausgeschlossen, daß sie auch durch heterogene Reaktion an der Oberfläche von Rußteilchen entstehen und infolge ihres relativ hohen Dampfdrucks wieder verdampfen.

[\*] Das in Flammen niederer Aliphaten gefundene Benzol entsteht jedoch schon früher, zusammen mit  $\text{C}_4\text{H}_6$  und  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Für seine Bildung muß man einen direkten Ringschluß einer verhältnismäßig wasserstoffreichen  $\text{C}_6$ -Kette annehmen.

[59] E. G. Janzen, J. Amer. chem. Soc. 87, 3531 (1965); W. F. Forbes u. J. C. Robinson, Nature (London) 214, 80 (1967).

[60] R. Long u. E. E. Tompkins, Nature (London) 213, 1011 (1967).

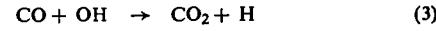
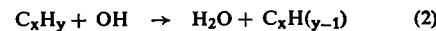
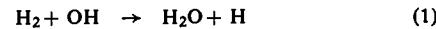
Sharkey, Shultz und Friedel [61] fanden ähnliches bei Untersuchungen der thermischen Stabilität von polycyclischen Aromaten und deren Abkömmlingen. Reine Aromaten wie Naphthalin, Phenanthren, Chrysene, Pyren, Anthracen u.a. erwiesen sich vergleichsweise als stabil. Verbindungen mit Seitenketten jedoch, wie Methyl- und Dimethylnaphthalin, Methylphenanthren sowie wasserstoffreichere Substanzen wie Dihydroanthracen, Inden und Indan reagierten viel schneller und ergaben Produkte mit der vierfachen Molmasse des Ausgangsstoffs. Viele dieser aromatischen Verbindungen haben bei höheren Temperaturen Radikalcharakter [59].

Die rasche Abnahme der Teilchenzahl läßt sich quantitativ so erklären, daß bei jedem Stoß zwischen Rußteilchen jeweils zwei zusammenbleiben und ein größeres bilden. Durch die gleichzeitige Addition von Kohlenwasserstoffen wird die Form der Teilchen wieder abgerundet, so daß sie in der ersten Wachstumsphase genähert kugelförmig bleiben. Bleibt diese Addition in der zweiten Phase hinter dem Zusammenlagern der Teilchen zurück, entstehen trauben- und kettenartige Zusammenballungen (Abb. 13b). Der Prozeß der heterogenen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, durch den die Rußmenge jetzt weiter zunimmt, ist gegenüber dem Wachstum in der ersten Phase langsam. Wegen der nur geringen Konzentration von Kohlenwasserstoffradikalen im verbrannten Gas verläuft auch die Bildung neuer kleiner Teilchen dort sehr langsam.

In Benzol-Flammen unterscheidet sich der Vorgang der Rußbildung von dem in Flammen aliphatischer Brennstoffe dadurch, daß bei der Bildung der reaktionsfähigen cyclischen Kohlenwasserstoffe im Bereich von etwa 100 bis 600 Masseneinheiten von vornherein mehr Benzolringe beteiligt sind. Durch das Angebot an größeren „Bausteinen“ werden schwere Kohlenwasserstoffe schon innerhalb der Oxidationszone aufgebaut, und die Rußbildungzone überlappt sich zum Teil mit der radikalreichen Hauptreaktionszone der Flamme [2]. Auf diese Weise können sehr viel mehr kleine Kohlenwasserstoffradikale zu größeren Teilchen wachsen, und die Anzahl der gebildeten Teilchen ist sehr viel größer als z.B. in Acetylen-Flammen mit gleichem C/O-Verhältnis im Frischgas. Daher ist bei Benzol sowohl die Ausbeute an Ruß als auch die an polycyclischen Aromaten höher als bei niederen Aliphaten [62].

### 3.4. Temperatureinfluß

Die Abnahme der Rußmenge mit steigender Flammentemperatur hängt mit den Reaktionen des OH-Radikals und mit der Bildung von Wasser und Kohlendioxid zusammen [63]. Im ersten Teil der Oxidationszone, während des Temperaturanstiegs, werden Wasser und Kohlendioxid hauptsächlich durch die Reaktionen



[61] A. G. Sharkey jr., J. L. Shultz u. R. A. Friedel, Carbon (Oxford) 4, 365 (1966).

[62] W. Morgeneyer, Dissertation, Universität Göttingen, voraussichtlich 1968.

[63] K. H. Homann, Combust. and Flame II, 265 (1967).

gebildet. Hierdurch wird ausreichend Sauerstoff gebunden, so daß die Geschwindigkeit der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe zunächst größer ist als die ihrer Oxidation. Mit steigender Temperatur in der Flammenfront und im verbrannten Gas spielen die Rückreaktionen von (1) und (3) eine Rolle: Wasser und Kohlendioxid werden wieder verbraucht (Abb. 11), und OH wird zurückgebildet, das jetzt die höheren Kohlenwasserstoffe oxidieren kann. Je höher die Temperatur im verbrannten Gas, umso geringer ist die Konzentration von Wasser und Kohlendioxyd<sup>[2]</sup>, und die Rußgrenze verschiebt sich in Richtung ihres theoretischen Wertes zu höheren C/O-Verhältnissen.

### 3.5. Einfluß elektrischer Felder

Die elektrische Leitfähigkeit einer Kohlenwasserstoff-Flamme wird durch Chemo-Ionisation<sup>[\*]</sup> in der Oxidationszone hervorgerufen. Es entstehen Ionen in Konzentrationen der Größenordnung  $10^9$ – $10^{10}$  Ionen/cm<sup>3</sup> bei Atmosphärendruck<sup>[64]</sup>. Ein beträchtlicher Teil dieser Ionen sind positive und negative Kohlenwasserstoffionen mit Molmassen bis  $\approx 100$ . Dabei haben in fetten Flammen besonders die schwereren negativen Ionen ähnliche Massen wie die neutralen höheren ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Polyacetylene); ihre Konzentrationen sind jedoch um mehrere Größenordnungen kleiner<sup>[65]</sup>.

Es besteht kein Zweifel, daß ein gewisser Prozentsatz der Rußteilchen in der Flamme positiv geladen ist. Elektrische Felder haben sowohl auf die Rußbildung in Diffusionsflammen als auch in vorgemischten Flammen unter bestimmten Bedingungen einen starken Einfluß<sup>[66]</sup>.

Zur Bestimmung des Einflusses von Ionen auf die Rußbildung haben wir die Wirkung elektrischer Felder auf flache vorgemischte Flammen bei Drucken bis 100 Torr untersucht. Die Brenneroberfläche diente als Kathode, die Anode war ein 15 cm darüber angebrachtes Drahtnetz in Schutzringanordnung<sup>[67, 68]</sup>. Die dabei beobachteten Erscheinungen lassen sich am besten anhand einer Strom-Spannungskurve erläutern (Abb. 17).

In einer nichtrußenden Flamme hat die Kurve den erwarteten Verlauf: Nach einem steilen Stromanstieg wird ein Sättigungsstrom (gegeben durch die Chemo-Ionenkonzentration) erreicht, bis beim Einsetzen einer Gasentladung der Strom sehr hohe Werte annimmt.

In der rußenden Flamme dagegen steigt der Strom wegen der geringeren Chemo-Ionisation viel langsamer an. Bei Erhöhung der Spannung über 500 V zeigt sich ein leichter Rück-

[\*] Unter Chemo-Ionisation versteht man die direkte Bildung von Ionen durch Reaktion zwischen Atomen, Radikalen oder angeregten Teilchen.

[64] T. M. Sugden: Tenth Internat. Symposium on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh 1965, S. 539; H. F. Calcote, S. C. Kurzius u. W. J. Miller: ibid. S. 605.

[65] J. A. Green, persönliche Mitteilung, 1965.

[66] F. J. Weinberg, Combust. and Flame 6, 59 (1962); E. R. Place u. F. J. Weinberg, Rep. Aeronaut. Res. Council (Brit.) ARC 25 560, CFCK 648 (1964); E. R. Place u. F. J. Weinberg: Eleventh Internat. Symposium on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh 1967, S. 245.

[67] J. Otterbeck, Dissertation, Universität Göttingen, 1966.

[68] J. Otterbeck u. K. H. Homann, Kurznachr. Akad. Wiss. Göttingen, II. math.-physik. Kl., Nr. 18 (1966).

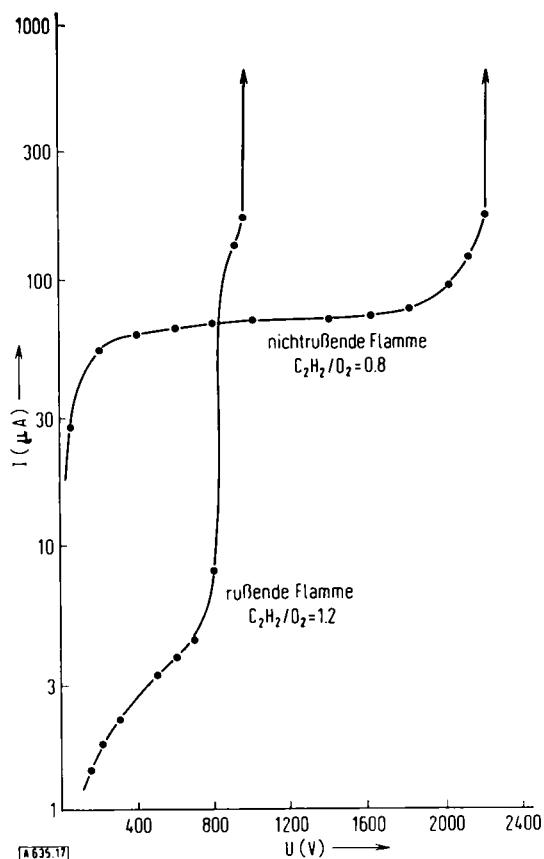


Abb. 17. Strom-Spannungs-Kurve einer rußenden und einer nichtrußenden flachen Acetylen-Sauerstoff-Flamme.  $p = 30$  Torr.

gang und mit dem steilen Stromanstieg bei 800 V ein nahezu plötzliches Aussetzen der Rußbildung. Bei Zündung der regulären Gasentladung, die hier schon bei viel niedrigerer Spannung einsetzt, zieht sich mit der Entladung ein Rußstreifen durch das verbrannte Gas bis zur Anode hin.

Diese Phänomene lassen sich folgendermaßen deuten: Unterhalb 800 V wird der Stromtransport durch positive und negative Ionen und durch Elektronen bewirkt. Bei hinreichend hoher Feldstärke wandern die wenigen positiv geladenen Rußteilchen zurück durch die Oxidationszone; ein kleiner Teil verbrennt, die andern setzen sich auf der negativ geladenen Brenneroberfläche ab. Dieser Vorgang ist als schwaches Abnehmen des Rußleuchtens zwischen 500 und 800 V zu beobachten.

Oberhalb 800 V können Elektronen die Rußteilchen, deren Ionisierungsenergie wesentlich niedriger liegt als die aller anderen Bestandteile der Flamme, durch Stoß ionisieren. Die hierbei gebildeten neuen Ladungsträger bewirken den starken Stromanstieg. Außerdem können sie noch weitere Rußteilchen ionisieren, bis nahezu der ganze Ruß positiv geladen ist und zur Brenneroberfläche wandert; dabei verlöscht das Rußleuchten im Abgas der Flamme fast vollständig. Das ist zugleich ein Beweis dafür, daß in einiger Entfernung hinter der Oxidationszone kaum neue kleine Teilchen gebildet werden, da diese ja sonst auf ihrer Wanderung weiterwachsen und auch emittieren würden. Erst wenn eine reguläre Gasentladung einsetzt, die auch kleinere Kohlenwasserstoffmoleküle ionisiert und in starkem Maße Radikale erzeugt, bildet sich auch im verbrannten Gas erneut Ruß.

Die Vorgänge sind im einzelnen nur schwer zu übersehen, da besonders der Potentialverlauf in der rußenden Flamme nicht bekannt ist. Es erscheint jedoch nicht sehr wahrscheinlich, daß Ionen als Ausgangsteilchen für die Rußbildung eine entscheidende Rolle spielen, solange kein entsprechendes Feld an die Flamme gelegt wird. Die Konzentration der Ionen ist ohne

Feld um Größenordnungen kleiner als die der Kohlenwasserstoffradikale. Außerdem sollte dann in Flammenfetterer Gemische die Teilchenzahl ebenso wie die Ionenkonzentration abnehmen; das widerspricht aber den Beobachtungen. Zusatz von Alkalosalzen zur Flamme erhöht die Ionenkonzentration um viele Größenordnungen, beeinflußt die Rußbildung aber nicht. Interessant ist jedoch die Tatsache, daß Ruß, der in feinverteilter Form kleinste Mengen Alkalosalze enthält, sehr viel leichter nachträglich bei Luftzufuhr verbrennt als normaler Ruß. Das gilt auch für das Verbrennen von Rußablagerungen an Oberflächen [69].

## 4. Schluß

Dieser Übersichtsaufsatz beschränkte sich auf reine Kohlenwasserstoffe als Brennstoff, weil diese Systeme am besten untersucht worden sind. Auch in Flammen sauerstoffhaltiger Brennstoffe – z.B. Äthylalkohol spielen Acetylen und Polyacetylene und nicht etwa Verbindungen wie höhere Alkohole oder Aldehyde für die Rußbildung eine entscheidende Rolle<sup>[30]</sup>. Die Frage, inwieweit Heteroatome (Stickstoff, Schwefel, Halogene usw.) den Mechanismus der Rußbildung beeinflussen<sup>[70]</sup>, wurde absichtlich nicht behandelt, da die hierzu vorliegenden Meßergebnisse noch nicht zu einer Deutung ausreichen.

Ähnliches gilt für die Wirkung von Fremdstoffzusätzen zur Flamme [4, 36]. Eine Vielzahl von Substanzen ist

[69] W. Morgeneyer, persönliche Mitteilung, 1967.

[70] D. B. Scully u. R. A. Davies, Combust. and Flame 9, 185 (1965); 10, 165 (1966).

schon auf ihre Wirkung auf die Rußbildung hin untersucht worden. Aus praktischen Gründen war man zuerst daran interessiert, ob sich der Zusatz rußhemmend, rußfördernd oder neutral verhält. So benutzt man in neuerer Zeit Bariumsalze organischer Säuren, um die Rußbildung in Dieselmotoren zu schwächen; über den Mechanismus dieser Hemmung gibt es aber bisher nur Mutmaßungen [71, 73]. Die rußverstärkende Wirkung von z.B. Schwefeltrioxid und Halogenen ist auch noch nicht vollständig aufgeklärt.

Ebenfalls ausgelassen wegen Mangel an Informationen wurde die Frage nach dem Vorgang der Rußbildung in Kohlenwasserstoff-Fluor- und -Chlor-Flammen, genauso wie die interessante Tatsache, daß perhalogenierte Kohlenwasserstoffe mit Fluor brennen, aber keinen Ruß bilden, solange man der Flamme nicht Wasserstoff in irgendeiner Form zuführt [72].

Ich danke Herrn Professor Dr. W. Jost herzlich für seine freundliche und ständige Förderung meiner Arbeiten und das Interesse, das er ihnen entgegengebracht hat. Herrn Professor Dr. H. Gg. Wagner gilt mein besonderer Dank für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Fraunhofer-Gesellschaft sei an dieser Stelle für die großzügige Förderung der Arbeiten über Verbrennungsvorgänge herzlich gedankt.

Eingegangen am 16. August 1967, ergänzt am 5. Dezember 1967 [A 635]

[71] *A. Thomas*, persönliche Mitteilung, 1965.

[72] R. A. Durie, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 211, 110 (1952).

[73] E. Bartholomé u. H. Sachse, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 326 (1949).

## ZUSCHRIFTEN

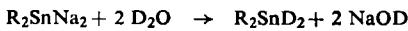
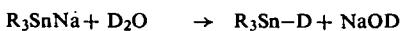
## Eine vielseitige Methode zur Darstellung C-deuterierter Verbindungen

Von *K. Kühlein, W. P. Neumann und H. Mohring* [\*\*][1]

*Herrn Professor Fritz Kröhnke zum 65. Geburtstag gewidmet*

Die Möglichkeiten zur Darstellung spezifisch deuterierter Verbindungen sind begrenzt<sup>[2]</sup>. Organozinn-deuteride wurden zur Deuterierung einzelner Alkyl- und Cycloalkyl-halogenide verwendet<sup>[3,4]</sup> und an Alkine addiert<sup>[5]</sup>. Ihrer breiteren Anwendung stand die Darstellung mit  $\text{LiAlD}_4$ <sup>[3]</sup> oder  $\text{R}_2\text{AlD}$ <sup>[6]</sup> im Wege.

Wir fanden nun eine einfache und ergiebige Methode zur Darstellung von Organozinn-deuteriden, indem wir aus Distananen mit Naphthalinnatrium Stannyalkali-Verbindungen gewannen und mit  $D_2O$  umsetzten.



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>

Ob die entstehenden Deuteride frei von Sn–H-Gruppen sind, hängt ausschließlich von der Reinheit des verwendeten  $D_2O$  ab.

Dieses Ergebnis und die vielseitigen Möglichkeiten, mit Organozinn-hydriden durch radikalische oder polare Addition oder Substitution Wasserstoff auf Kohlenstoff zu übertragen<sup>[7]</sup>, veranlaßten uns, die breitere Anwendung von Organozinn-deuteriden für Deuterierungen zu prüfen.

Mit starken Katalysatoren, wie Raney-Nickel, Palladium, Platin<sup>[8]</sup> oder wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub><sup>[9]</sup>, erhielten wir aus Aldehyden oder Ketonen und Organozinn-deuterid glatt sowohl C-deuterierte als auch C,O-bisdeuterierte Carbinole. Um Deuterid zu sparen, setzten wir das Carbinol durch Deutero-lyse (a) oder Hydrolyse (b) frei. Hierzu kann aber auch ein zweites Äquivalent Deuterid dienen, am besten in Form der aktiveren Verbindungen R<sub>2</sub>SnD<sub>2</sub>, die einstufig reagieren (c).

Zur Aufarbeitung wurde fraktionierend destilliert. Ausbeuten: 70–95 %.

