

Verlag Chemie · GmbH · Weinheim/Bergstr.

## Stoff- und Wärmeübergang ohne und mit chemischer Wandreaktion \*)

Von Dr.-Ing. U. GRIGULL, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Die technische Reaktionsführung, auch chemische Reaktionstechnik genannt, beschäftigt sich mit dem Zusammenwirken von chemischen Reaktionen mit Stoff- und Wärmetransport. Gegenüber der klassischen, dem Ingenieur vertrauten Behandlung der Übertragungsvorgänge kommt also hier das chemische Geschehen hinzu. An zwei charakteristischen Beispielen werden die bisherige und die neue Betrachtungsweise behandelt. Für den Fall der reinen Stoff- und Wärmeübertragung werden die Vorgänge an der feuchten Kugel eines Psychrometers betrachtet. Für den zweitgenannten Fall wird eine exotherme Oberflächenreaktion, z. B. bei der heterogenen Katalyse, herangezogen. Die Analogiedefekte zwischen Wärme- und Stoffübergang werden besonders behandelt.

Ein noch verhältnismäßig junger Zweig der Verfahrenstechnik ist die „technische Reaktionsführung“, auch „chemische Reaktionstechnik“ genannt, worunter das Zusammenwirken von chemischen Reaktionen mit den Transportvorgängen von Stoff und Wärme verstanden sei. Obwohl diese Probleme überall dort auftauchen, wo Reaktionsapparate zu berechnen und zu entwerfen sind, ist besonders in Deutschland erst in neuerer Zeit die Auffassung zu finden, daß es sich hierbei um ein selbständiges Teilgebiet der Verfahrenstechnik handelt. Auch die deutschsprachige Buchliteratur stammt, von der Monographie *Damköhlers* abgesehen, erst aus jüngster Zeit<sup>1-4)</sup>, während im Ausland dieses Gebiet bereits länger gepflegt wird<sup>5)</sup>.

Die chemische Reaktionstechnik liegt im Schnittpunkt zwischen Ingenieurwissenschaft und physikalischer Chemie. Für den Ingenieur ergibt sich die Notwendigkeit, die ihm vertrauten Vorgänge der Stoff- und Wärmeübertragung im neuen Zusammenhang, nämlich unter Hinzunahme der chemischen Kinetik, zu betrachten. Die folgenden Ausführungen sollen an zwei typischen Beispielen den grundsätzlichen Unterschied zwischen der alten und der neuen Betrachtungsweise zeigen.

Für den reinen Stoff- und Wärmeübergang sei als Beispiel das Psychrometer betrachtet, für den zweitgenannten Fall wählen wir eine exotherme Wandreaktion aus, etwa einen Verbrennungsvorgang oder eine heterogene Katalyse.

\*) Erweiterte Fassung von Referaten, die auf der internen Fachsitzung des Ausschusses „Technische Reaktionsführung“ der VDI-Fachgruppe Verfahrenstechnik am 14. September 1957 in Würzburg sowie auf der Tagung des Fachverbandes „Verfahrenstechnik“ am 25. September 1958 in Weimar gehalten wurden.

### Reiner Stoff- und Wärmeübergang am Beispiel des Psychrometers

An der feuchten Kugel eines Psychrometers findet ein gleichzeitiger Stoff- und Wärmeübergang statt in der Weise, daß die zur Verdunstung der Psychrometerflüssigkeit notwendige Wärme der vorbeistreichenden Luft entnommen werden muß. Weitere Wärmeübertragung durch Leitung oder Strahlung sei ausgeschlossen. Mit den in Abb. 1 wiedergegebenen Abkürzungen für die Temperaturen  $T$  und die Teildrücke  $p$  des verdunstenden Stoffes ergeben sich folgende Gleichungen:

Die Massenstromdichte des verdunstenden Stoffes ergibt sich zu

$$g = \frac{\beta}{R_1 T} (p_w - p_\infty) \quad (1)$$

während die auf die Wand zu gerichtete Wärmestromdichte

$$q = \alpha (T_\infty - T_w) \quad (2)$$

wird. Im Beharrungszustand muß

$$q = g I_d \quad (3)$$

sein, wenn  $I_d$  die spezifische Verdampfungsenthalpie der Psychrometerflüssigkeit ist. Damit wird die gesuchte Teildruckdifferenz

$$p_w - p_\infty = \frac{\alpha R_1 T}{\beta I_d} (T_\infty - T_w) \quad (4)$$

Das Verhältnis der beiden Übergangskoeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  läßt sich aus der Analogie zwischen Wärme- und Stoffübertragung berechnen. Aus dem analogen Aufbau der Differentialgleichungen

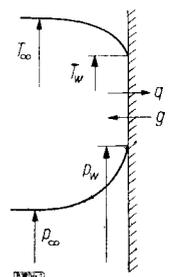


Abb. 1. Bezeichnungen an der Oberfläche der feuchten Kugel eines Psychrometers

gen und der Lösungsfunktion kann man die folgende Beziehung<sup>6)</sup>

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\lambda}{D} \left( \frac{1}{Le} \right)^{0,5} = \varrho c_p Le^{0,5} \quad (5)$$

ableiten, wobei der Exponent 0,5 für den hier in Frage kommenden Bereich der Prandtl- und Schmidt-Zahlen, die beide in der Nähe von 1 liegen, angemessen sein dürfte. Le bedeutet die Lewis-Zahl, die durch

$$Le = \frac{\alpha}{D} = \frac{Sc}{Pr}$$

definiert ist. Die Lewis-Zahl und das Produkt ( $\varrho c_p$ ) in Gl. (5) beziehen sich auf das wärmeabgebende und dampf-aufnehmende Trägergas, hier die Luft, und sind bei vernünftigen Mittelwerten hinsichtlich Temperatur und Dampfgehalt einzusetzen. Da bei den hier in Frage kommenden Temperaturen der Wasserdampfdruck sehr klein ist ( $p_w = 12,27$  mbar bei  $10^\circ\text{C}$ ), kann man ohne großen Fehler mit der Dichte reiner Luft rechnen, so daß

$$T\varrho = P/R_L \quad (6)$$

gesetzt werden kann, wenn  $P$  den Gesamtdruck bedeutet. Damit erhält man als Psychrometergleichung

$$p_w - p_\infty = \frac{P c_p R_D}{I_d R_L} Le^{0,5} (T_\infty - T_w) \quad (7)$$

Diese Gleichung gilt, unter den noch zu erwähnenden Einschränkungen und sofern Gl. (6) eingeführt werden darf, für beliebige Stoffpaare, Drucke und Temperaturen. Setzt man für das Stoffpaar Wasserdampf/Luft folgende Stoffwerte<sup>\*\*)</sup> ein:

$$c_p = 1,05 \text{ kJ/kg grad,}$$

$$I_d = 2465 \text{ kJ/kg, entsprechend } 15^\circ\text{C,}$$

$$R_D/R_L = 1,608,$$

$$Le = 0,866,$$

und nimmt einen Gesamtdruck von  $P = 755$  Torr an, so erhält man die Zahlenwertgleichung

$$(p_w - p_\infty)_{\text{Torr}} = \frac{P_{\text{Torr}}}{755} 0,482 AT_{\text{grad}} \approx \frac{P_{\text{Torr}}}{755} 0,5 AT_{\text{grad}} \quad (8)^{***)$$

Dabei ist die richtige Wahl der Stoffwerte etwas problematisch, es ergibt sich aber eine befriedigende Übereinstimmung gegenüber der Sprungschens Formel [rechter Teil von Gl. (8)], die in der Meteorologie üblich ist<sup>7)</sup>. Da beim wirklichen Psychrometer die feuchte Kugel auch durch Leitung und Strahlung Wärme empfängt, ist die um 3,7% höhere Konstante der Sprungschens Formel gegenüber unserem Rechenergebnis auch aus diesem Grunde verständlich. Im übrigen sei auf das wirkliche Psychrometer, über das eine umfangreiche Literatur existiert, hier nicht weiter eingegangen, da uns das Psychrometerproblem nur als Beispiel dienen sollte.

Die Analogiebeziehung, Gl. (5), setzte auch analoge Randbedingungen für die beiden Vorgänge der Stoff- und Wärmeübertragung voraus, die bei dem vorliegenden Beispiel nicht streng erfüllt sind. Der einseitige, von der Wand weg gerichtete Massenstrom der verdunstenden Flüssigkeit hat eine konvektive Ausgleichsströmung zur Folge, die im Sinne einer Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  wirkt. Die notwendige Korrektur wurde von Stefan<sup>6)</sup> angegeben. Ferner bewirkt der Massenstrom der verdunstenden Flüssigkeit einen Enthalpietransport, der (in unserem Falle) den Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  erniedrigt. Hierauf hat Ackermann<sup>8)</sup> aufmerksam gemacht und die notwendigen Korrekturen mitgeteilt. Ferner kann der Massenstrom der verdunstenden Flüssigkeit auch die Grenzschicht dynamisch infolge seiner Trägheit beeinflussen. Über diese Wirkung und ihre Folgen auf die

<sup>\*\*)</sup> Es wird das MKS-System verwendet.

<sup>\*\*\*)</sup> In der Zahlenwertgleichung (8) bedeuten die Formelzeichen Zahlenwerte für die als Index angeschriebenen Einheiten.  $\Delta T = T_\infty - T_w$  wird auch „psychrometrische Differenz“ genannt.

Übertragungsvorgänge ist noch wenig bekannt; in vielen technisch wichtigen Fällen scheint sie nicht sehr groß zu sein.

Die sekundären Folgen von Wärme- und Stoffübergangsvorgängen, die Thermomodifikation und der Diffusionsthermo-Effekt, brauchen wohl nur in extremen Fällen berücksichtigt zu werden.

Eine wesentliche Voraussetzung unserer Betrachtungen war die Forderung, daß der Teildruck  $p_w$  und die Wandtemperatur  $T_w$  durch die Dampfdruckkurve miteinander verbunden waren, daß also die der verdunstenden Oberfläche unmittelbar anliegende Dampf/Gas-Schicht den zur Oberflächentemperatur  $T_w$  gehörenden Sättigungsteildruck  $p_w$  besitzen sollte. Da es sich nicht um einen Gleichgewichtszustand, sondern um einen einseitigen Stofftransport handelt, müssen die Zustandsgrößen der Oberfläche selbstverständlich um ein gewisses Maß von denen des Gleichgewichts abweichen. Die Frage ist, ob die Abweichung in praktischen Fällen zu berücksichtigen ist oder nicht. Diese Frage läßt sich nur durch eine Abschätzung beantworten, bei der von reiner Verdampfung ausgegangen werden soll.

Die aus dem Dampfraum auf die Flüssigkeitsoberfläche auftretenden Moleküle lassen sich, sofern der Dampf als ideales Gas angesehen werden kann, mit Hilfe der kinetischen Gastheorie berechnen. Für die Massenstromdichte des Dampfes  $g_D$  ergibt sich folgender Ausdruck:

$$g_D = \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}} p$$

Darin bedeuten  $M$  die molare Masse des Dampfes,  $R$  die universelle Gaskonstante und  $p$  und  $T$  Druck und Temperatur des Dampfes. Da nicht sicher ist, daß alle auftretenden Moleküle auch kondensieren, wird der Kondensationskoeffizient<sup>†)</sup>  $f$  eingeführt, der durch die Gleichung

$$g_D = f \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}} p \quad (9)$$

definiert ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird durch Gl. (9) zugleich die aus der Oberfläche austretende, also verdampfende Menge  $g_{F1}$  ausgedrückt, da  $g_D = g_{F1}$  sein muß. Bei genügend niedrigen Drucken wird man auch bei einseitiger Verdampfung die erzeugte Dampfmenge  $g = g_{F1} - g_D$ , d. h. den Überschub der aus der Oberfläche austretenden gegenüber den kondensierenden Molekülen, durch den Ansatz

$$g = f \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}} (p_T - p_o) \quad (10)$$

wiedergeben können, in dem  $p_T$  den zur Oberflächentemperatur  $T$  gehörenden Sättigungsdampfdruck und  $p_o$  den Druck des Dampfes unmittelbar über der Oberfläche bedeuten. Da  $p_T$  nicht unmittelbar gemessen werden kann, muß die Druckdifferenz ( $p_T - p_o$ ) in eine Temperaturdifferenz ( $T - T_o$ ) gemäß der Beziehung

$$(p_T - p_o) = \left( \frac{dp}{dT} \right)_s (T - T_o) \quad (11)$$

umgewandelt werden. Darin ist  $(dp/dT)_s$  die Neigung der Dampfdruckkurve, da erfahrungsgemäß der von einer verdampfenden Oberfläche aufsteigende Dampf gesättigt ist,  $T_o$  und  $p_o$  also ebenfalls auf der Dampfdruckkurve liegen. Der Kondensationskoeffizient  $f$  kann durch Messung der Temperaturdifferenz ( $T - T_o$ ), der Überhitzung der Oberfläche, bestimmt werden.

Zu der Massenstromdichte  $g$  gehört auch eine Wärmestromdichte  $q = g I_d$ , da die Verdampfungsenthalpie  $I_d$  an der Oberfläche aufgebracht werden muß. Diese Wärmestromdichte  $q$  ist durch Wärmeleitung und Konvektion durchaus begrenzt. An der Oberfläche von aufsteigenden Dampfblasen wurden durch Fritz und Ende<sup>9)</sup> Werte von  $q \approx 0,93$  W/cm<sup>2</sup> gemessen. Gibt man den Wert von  $q$  vor

<sup>†)</sup> Beim Auftreffen von Molekülen auf eine fremde Wand spricht man vom Akkomodationskoeffizienten.

(z. B.  $q = 1 \text{ W/cm}^2$ ), so kann man mit Hilfe der Gln. (10) und (11) für verschiedene  $i$  die zu erwartenden Überhitzungen der Oberfläche  $\Delta T = (T - T_0)$  ausrechnen, wie es Tabelle 1 zeigt. Dabei ist gesättigter Wasserdampf von  $100^\circ\text{C}$  angenommen mit folgenden Werten:

$$\begin{aligned} M &= 18,02 \text{ kg/kmol}, \\ \mathfrak{R} &= 8,315 \text{ kJ/kmol}^\circ\text{K}, \\ (dp/dT)_s &= 36,15 \text{ mbar/grd}, \\ l_{d1} &= 2257 \text{ kJ/kg}. \end{aligned}$$

Tabelle 1.

Überhitzungen der Heizfläche  $\Delta T = (T - T_0)$  für eine Wärmestromdichte  $q = 1 \text{ W/cm}^2$  bei gesättigtem Wasserdampf von  $100^\circ\text{C}$ .

$i$	$\Delta T$ [grad]
0,1	0,0124
0,25	0,00496
1,0	0,00124

Für andere Werte von  $q$  kann die Proportion

$$\Delta T \sim q/i$$

benutzt werden.

Der Kondensationskoeffizient  $i$  von Wasserdampf wurde kürzlich von Kappler und Hammeke<sup>10)</sup> zu  $i \approx 0,1$  gemessen, während Hickman<sup>11)</sup> an frisch erzeugten Flüssigkeitsoberflächen die Werte  $i = 0,25$  bis  $0,42$  erhielt und vermutet, daß an reinen Oberflächen  $i \approx 1$  sein müßte. Die  $\Delta T$ -Werte der Tabelle 1 zeigen, daß selbst bei sehr viel größeren Wärmestromdichten als  $1 \text{ W/cm}^2$  die Heizflächenüberhitzung  $\Delta T$  bei technischen Problemen vernachlässigt werden kann, so wichtig sie für die kinetische Betrachtungsweise auch ist.

Die Übertragung dieser Ergebnisse auf den Fall der Verdunstung, also auf die Verdampfung in ein Trägergas, ist heute noch mit gewissen Unsicherheiten behaftet, da der Einfluß des Inertgases auf die Flüssigkeitsoberfläche nicht ausreichend genau bekannt ist. Eine experimentelle Klärung ist dadurch erschwert, daß Temperaturdifferenzen von einigen tausendstel bis hundertstel Grad zu messen sind. Man kann nur vermuten, daß auch bei der Verdunstung Überhitzungen der Oberfläche von der gleichen Größenordnung wie bei der Verdampfung auftreten, die ebenfalls bei der Berechnung vernachlässigt werden können. Die Wärmestromdichte an der feuchten Psychrometerkugel kann in üblichen Fällen Werte von  $0,02 \text{ W/cm}^2$  erreichen.

Unter diesen Voraussetzungen waren wir berechtigt, ohne Übertragungswiderstand in der Oberfläche zu rechnen und für  $p_w$  und  $T_w$  die Gleichgewichtswerte zu benutzen.

### Stoff- und Wärmeübergang mit exothermer chemischer Wandreaktion

Tritt zu den Vorgängen der Stoff- und Wärmeübertragung das chemische Geschehen in Wechselwirkung, so ist der durch die chemische Reaktion bedingte Übertragungswiderstand an der festen Grenzfläche im allgemeinen nicht mehr zu vernachlässigen und ist in gewissen Bereichen sogar geschwindigkeitsbestimmend. Wir betrachten als Beispiel eine exotherme Wandreaktion, etwa an der Oberfläche eines Kontaktkornes, und nehmen an, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Oberflächenkonzentration einer Ausgangskomponente proportional sei (Reaktion erster Ordnung). Auch für die Stoffübertragung sei nur diese Ausgangskomponente maßgebend, so daß wir den Abtransport der Reaktionsprodukte nicht zu berücksichtigen brauchen.

Bedeutet  $C$  die molare Konzentration dieser Komponente (z. B. in  $\text{mol/cm}^3$ ), so erhalten wir für die molare Mengestromdichte  $G$  den Ausdruck

$$\beta (C_\infty - C_w) = G = k C_w \quad (12).$$

Hierin ist  $k$  die Geschwindigkeitskonstante der an der Oberfläche sich abspielenden Reaktion. Ferner soll die

Gleichgewichtskonzentration im betrachteten Temperaturbereich gleich Null gesetzt werden. Die unbekannte Konzentration an der Wand  $C_w$  ergibt sich aus Gl. (12) zu

$$C_w = \frac{C_\infty}{\frac{k}{\beta} + 1} \quad (13).$$

Hierin wird bereits der konkurrierende Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit ( $k$ ) und der Stoffübertragung ( $\beta$ ) deutlich. Bei sehr schnellen Reaktionen ( $k \gg \beta$ ), also vorzugsweise im Gebiet hoher Temperaturen, wird die Wandkonzentration sehr klein und kann praktisch die Gleichgewichtskonzentration erreichen. Geschwindigkeitsbestimmend ist dann gemäß Gl. (12) der Stoffübergang, d. h. der Umsatz entspricht nur der Nachlieferung der maßgebenden Ausgangskomponente aus dem Freistrom. Verläuft die Reaktion langsam gegenüber der Stoffübertragung ( $k \ll \beta$ ), so stellt sich an der Wand angenähert die Konzentration des Freistroms ein, und der Umsatz ist von der Stoffübertragung praktisch unabhängig.

Die Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und der Wandtemperatur  $T_w$  ist nach unseren Voraussetzungen durch die Arrhenius-Gleichung

$$k = k_0 e^{-E/\mathfrak{R} T_w} \quad (14)$$

gegeben, in der  $k_0$  den Häufigkeitsfaktor und  $E$  die molare Aktivierungsenergie bedeuten.

Ist der betrachtete Katalysator porös, so kann die Reaktion auch im Inneren der Poren stattfinden. Der Anteil der inneren Oberfläche, der für die Reaktion ausgenutzt wird, hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der die maßgebende Ausgangskomponente im Inneren der Pore durch Diffusion und u. U. auch durch Konvektion transportiert wird. Dieser Anteil läßt sich nach Wicke<sup>12)</sup> durch einen „Nutzungsfaktor“ berücksichtigen, der auch noch von der Geometrie der angeströmten Fläche abhängt. Obwohl wir die Porendiffusion unberücksichtigt lassen und die reagierende Oberfläche als geschlossen ansehen wollen, sind unsere Betrachtungen grundsätzlich auch auf poröse Stoffe anwendbar.

Die zur Abfuhr der Reaktionswärme  $Q$  erforderliche Wärmestromdichte  $q$  läßt sich analog zu Gl. (2) in der Form

$$q = \alpha (T_w - T_\infty) = Q G \quad (15)$$

schreiben, wobei in der Gleichsetzung von  $q$  und  $Q G$  zum Ausdruck kommt, daß weitere Wärmez- oder -abfuhrmechanismen nicht vorhanden sein sollen. Durch Einsetzen von Gl. (12) und Gl. (13) in Gl. (15) läßt sich die dimensionslose Form

$$\frac{T_w - T_\infty}{T^*} = \frac{1}{1 + \frac{\beta}{k}} \quad (16)$$

bilden, in der

$$T^* = \frac{Q C_\infty}{\alpha/\beta} = \frac{Q C_\infty}{\rho c_p \text{Le}^{0,5}} \quad (17)$$

eine Hilfsgröße von der Dimension einer Temperatur ist, die nur vom verwendeten Stoffsystem abhängt. In Gl. (17) ist die Analogie nach Gl. (5) benutzt. Wegen der transzendenten Beziehung (14) für  $k$ , die in Gl. (16) einzusetzen ist, läßt sich die gesuchte Wandtemperatur  $T_w$  nicht explizit aus Gl. (16) berechnen. Es bietet sich die von Wagner<sup>13)</sup> angegebene graphische Lösung an, die unter anderen denkbaren Methoden den Vorzug hat, besonders anschaulich zu sein. Die rechte Seite von Gl. (16) ist im wesentlichen die Reaktionswärme, die linke Seite die abgeführte Wärme.

In Abb. 2 sind die beiden Seiten von Gl. (16) über der Wandtemperatur  $T_w$  bei unterdrücktem Nullpunkt aufgetragen, und zwar unter Benutzung folgender Zahlenwerte:

$$\begin{aligned} E &= 125\,000 \text{ kJ/kmol}, \\ k_0 &= 10^7 \text{ cm/s}, \\ T^* &= 1460 \text{ grad}, \\ \beta &= 0,5; 5 \text{ und } 50 \text{ cm/s}. \end{aligned}$$

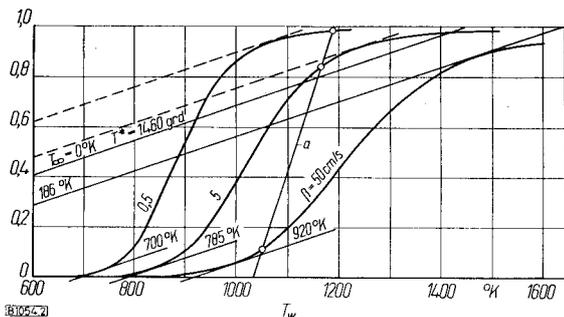


Abb. 2. Exotherme Wandreaktion im Zusammenwirken mit konvektivem Stoff- und Wärmetransport

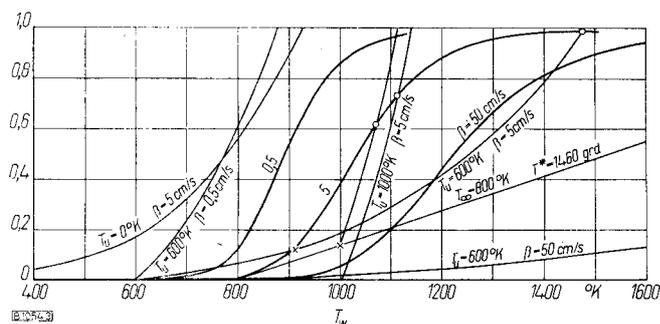


Abb. 3. Exotherme Wandreaktion. Abkühlung durch Strahlung.

Der Wert von  $T^*$  entspricht plausiblen Annahmen über die in Gl. (17) vorkommenden Größen.

Die rechte Seite von Gl. (16) ergibt die charakteristischen S-förmigen Kurven, die in Abb. 2 für 3 Werte der Stoffübergangszahl  $\beta$  eingetragen sind. Die Werte von  $\beta$  enthalten auch den Einfluß der Anströmgeschwindigkeit und der Längenabmessung des angeströmten Körpers. Die S-förmigen Kurven sind für Ordinatenwerte 1 nach rechts und für Ordinatenwerte 0 nach links fortzusetzen. Die linke Seite von Gl. (16) ergibt Geraden mit den Parametern  $T^*$  (hier  $T^* = 1460$  grad) und der Freistromtemperatur  $T_\infty$ . Die Schnittpunkte der Geraden mit den S-förmigen Kurven stellen mögliche Betriebspunkte dar, wobei zwischen stabilen und nichtstabilen zu unterscheiden ist<sup>12,13</sup>). Auch die Erscheinungen des Löschens und Zündens lassen sich aus Abb. 2 ablesen, wie es bereits mehrfach beschrieben wurde<sup>12,13</sup>). Die Bereiche von  $T_\infty$ , in denen Zünden und Löschen für  $\beta = \text{const}$  bei  $T^* = 1460$  grad eintritt, sind durch die Tangenten an die S-Kurven angedeutet. Weiter sei hierauf nicht eingegangen.

Wir wollen vor allem den Einfluß der Stoffübergangszahl  $\beta$  und damit den der Geschwindigkeit und der Längenabmessung auf die Wandtemperatur  $T_w$  betrachten. Da  $\beta$  explizit auf der rechten Seite von Gl. (16) vorkommt, ist ein solcher Einfluß zu erwarten. Die Gerade für  $T_\infty = 186$  °K hat mit den S-Kurven für  $\beta = 0,5$  und  $5$  cm/s Schnittpunkte für stabilen Betrieb im Bereich hoher Temperaturen ( $T_w \approx 1600$  °K).  $T_w$  hängt in diesem Bereich fast nicht von  $\beta$  ab. Für  $\beta = 50$  cm/s besteht ein stabiler Betriebspunkt bei  $T_w = 1480$  °K, wo die Gerade die S-Kurve tangiert. Bei weiterer Steigerung von  $\beta$  existiert im oberen Temperaturbereich kein Betriebspunkt mehr, die Reaktion erlischt praktisch, für  $T_w$  stellt sich ein Wert in der Nähe von  $T_\infty$  ein (links unten außerhalb des Diagramms). Die Reaktion ist also z. B. durch eine höhere Geschwindigkeit „ausgeblasen“<sup>14</sup>).

Bei kleinerem  $T^*$  werden die Geraden steiler. Sofern sie steiler als die Wendetangente der S-Kurven verlaufen, gibt es nur einen Schnittpunkt, der dann zugleich ein stabiler Betriebspunkt ist. Auch in diesem Falle läßt sich eine Erniedrigung von  $T_w$  mit steigendem  $\beta$  erkennen, wie in Abb. 2 durch die Gerade *a* angedeutet ist ( $T^* = 160$  grad,  $T_\infty = 1030$  °K). Zu den  $\beta$ -Werten  $0,5$ ,  $5$  und  $50$  cm/s gehören die Wandtemperaturen  $1190$ ,  $1165$  und  $1050$  °K. Der Wert von  $T^*$  läßt sich nach Gl. (17) wohl am einfachsten durch Erniedrigung von  $C_\infty$ , also durch Verdünnung des Gases, verkleinern.

Der Wendepunkt der S-Kurven liegt beim Ordinatenwert  $0,5$ , die zugehörige Wandtemperatur  $T_0$  ist durch die Gleichung

$$T_0 = \frac{E}{\Re \ln(k_0/\beta)}$$

gegeben. Der zur Wendetangente gehörende Wert der Freistromtemperatur  $T_\infty$  läßt sich aus der Gleichung

$$T_0 - T_\infty = 2 \Re T_0^2/E$$

berechnen.

<sup>14</sup>) Auf einem etwas anderen Wege hat auch *D. B. Spalding* dieses Verhalten abgeleitet, vgl. *J. Inst. Fuel* 26, 289 [1953].

Bei unseren bisherigen Betrachtungen war der Einfluß der Wärmestrahlung nicht berücksichtigt; es hätte also ein Strahlungsschutz oder eine Schutzheizung vorgesehen sein müssen. Ist die Strahlung am Wärmetransport beteiligt, so muß Gl. (15) in folgender Form geschrieben werden:

$$\alpha(T_w - T_\infty) + \varepsilon \sigma(T_w^4 - T_u^4) = QG \quad (18).$$

Darin ist  $\sigma = 5,775 \cdot 10^{-12}$  W/cm<sup>2</sup>grad<sup>4</sup> die Strahlungskonstante des schwarzen Körpers und  $\varepsilon$  das Emissionsverhältnis des angeströmten Körpers. In Gl. (18) ist angenommen, daß der angeströmte Körper vollständig von strahlenden Körpern umgeben ist und deren strahlende Oberflächen groß gegen seine eigene Oberfläche sind.  $T_u$  ist die Temperatur der umgebenden Körper, die nicht notwendig mit der Freistromtemperatur  $T_\infty$  übereinzustimmen braucht. Nach geringer Umformung erhält man:

$$\frac{T_w - T_\infty}{T^*} + \frac{\varepsilon \sigma}{\beta QG} (T_w^4 - T_u^4) = \frac{1}{1 + \frac{\beta}{k}} \quad (19).$$

Der den Strahlungseinfluß enthaltende Summand ist ebenso wie die rechte Seite von  $\beta$  abhängig. In Abb. 3 sind daher zusammenhängende Kurven zu betrachten. Man erkennt, daß bei zu starker Abstrahlung ( $T_u = 0$  °K, ganz links) überhaupt keine Reaktion möglich ist. Betrachtet man die drei von  $T_w = 600$  °K ausgehenden Kurven für reine Strahlung und verfolgt die Schnittpunkte mit den entsprechenden S-Kurven, so erkennt man, daß sich hier die Reaktion auch durch Erniedrigung von  $\beta$  auslöschen läßt. Den gleichzeitigen Einfluß von Konvektion und Strahlung zeigen die Gerade für  $T_\infty = 800$  °K und die Kurve für  $T_u = 1000$  °K. Die Schnittpunkte mit der S-Kurve  $\beta = 5$  cm/s sind eingetragen für Strahlung allein und für die hinzuaddierte Konvektion. Im letzteren Falle ergibt sich ein kleinerer  $T_w$ -Wert. Alle Kurven für Strahlung in Abb. 3 sind für  $\varepsilon = 1$  gezeichnet.

Da der angeströmte Körper auch durch Strahlung oder Konvektion aufgeheizt werden kann, lassen sich mannigfaltige Möglichkeiten angeben, die der Übersichtlichkeit wegen nicht in Abb. 3 eingetragen sind. Ist die Anströmgeschwindigkeit mit der Schallgeschwindigkeit vergleichbar, so muß auch die durch Reibung in der Grenzschicht erzeugte Wärme berücksichtigt werden. Dann wird am einfachsten die Wärmestromdichte durch die Gleichung

$$q = \alpha(T_w - T_e) \quad (20)$$

definiert, in der  $T_e$  die sogenannte Eigentemperatur des Körpers ist, die durch die Gleichung

$$T_e = T_\infty + r w^2/2 c_p \quad (21)$$

gegeben ist.  $r$  ist der Rückgewinnfaktor (recovery factor), der in laminarer Strömung gleich  $\text{Pr}^{1/2}$ , in turbulenter Strömung etwa gleich  $\text{Pr}^{1/3}$  gesetzt werden kann. Dann läßt sich  $\alpha$  in Gl. (20) auf die gleiche Art wie für kleine Geschwindigkeiten berechnen.

Alle beim Psychrometer genannten Korrekturen hinsichtlich Stefanscher Diffusion, Enthalpietransport u. a. m. lassen sich auch bei der exothermen Wandreaktion sinngemäß berücksichtigen. Eingeg. 8. April 1959 [B 1054].

**Bedeutung der Formelzeichen**

$a$	Temperaturleitfähigkeit ( $a = \lambda/c_p \rho$ )
$c_p$	spez. Wärmekapazität bei konstantem Druck
$C$	molare Konzentration
$D$	Diffusionskoeffizient
$E$	molare Aktivierungsenergie
$i$	Kondensationskoeffizient
$g$	Massenstromdichte
$G$	molare Mengenstromdichte
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$k_0$	Häufigkeitsfaktor
$l_d$	spez. Verdampfungsenthalpie
$M$	molare Masse
$p$	Teildruck, Dampfdruck
$P$	Gesamtdruck
$q$	Wärmestromdichte
$Q$	molare Reaktionswärme
$r$	Rückgewinnfaktor (recovery factor)
$R$	Gaskonstante
$\mathfrak{R}$	universelle Gaskonstante
$T$	Kelvintemperatur
$w$	Geschwindigkeit
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient
$\varepsilon$	Emissionsverhältnis
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
$\nu$	kinematische Viskosität
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Strahlungskonstante des schwarzen Körpers
Le	Lewis-Zahl (Le = $a/D$ )
Pr	Prandtl-Zahl (Pr = $\nu/a$ )
Sc	Schmidt-Zahl (Sc = $\nu/D$ )

**Indizes**

u	Umgebung
w	Wand
$\infty$	Freistrom
D	Dampf
Fl	Flüssigkeit
L	Luft
s	Sättigung

**Literatur**

- 1) G. Damköhler: Einfluß von Diffusion, Strömung und Wärmetransport auf die Ausbeute bei chemisch-technischen Reaktionen. Der Chemie-Ingenieur, hrsg. v. A. Eucken u. M. Jakob, Bd. III, 1. T. Nachdruck Leverkusen 1957.
- 2) D. A. Frank-Kamenetzki, Diffusion und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik. Übersetzung von J. Pawlowski. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959.
- 3) K. Dialer, F. Horn u. L. Küchler: Chemische Reaktionstechnik. In: Chemische Technologie, hrsg. v. Winnacker-Küchler, Bd. 1, S. 199/304, München 1958.
- 4) W. Brötz: Grundriß der chemischen Reaktionstechnik. Weinheim/Bergstr. 1958.
- 5) Chem. Engng. Sci. 8, 1/2 [1958] (Berichtsheft über Symposium „Chemical Reaction Engineering“).
- 6) H. Gröber u. S. Erk: Die Grundgesetze der Wärmeübertragung. 3. Aufl., Neudruck, bearbeitet von U. Grigull, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957.
- 7) Aspirations-Psychrometer-Tafeln. Hrsg. v. Deutschen Wetterdienst. 3. Aufl. Braunschweig 1955.
- 8) G. Ackermann, VDI-Forschungsheft 383, Berlin 1937.
- 9) W. Fritz u. W. Ende, Physik. Z. 37, 391/401 [1936].
- 10) E. Kappler u. K. Hammeke, Forschungsber. Wirtschafts- u. Verkehrsmin. NRW 125, Köln u. Opladen 1955.
- 11) K. C. D. Hickman, Ind. Engng. Chem. 46, 1442/1446 [1954].
- 12) E. Wicke, diese Ztschr. 29, 305/311 [1957].
- 13) C. Wagner, diese Ztschr. 18, 28 [1945].