

DK 66.097

Gleichzeitiger Wärme- und Stofftransport mit exothermer Wandreaktion bei freier Konvektion

Von Dipl.-Ing. B. Brand u. Prof. Dr.-Ing. U. Grigull, München

Zusammenfassung:

Es wurde die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid an einer senkrechten ebenen Platin-Platte bei freier Konvektion untersucht. Die Platte konnte bis ca. 550°C elektrisch aufgeheizt werden. Das reaktionsfähige Gasgemisch bestand aus Kohlenmonoxid (zwischen 1 und 8 Volumenprozent) und Sauerstoff.

In dem angegebenen Temperatur- und Konzentrationsbereich wurde die Wärme- und Stoffbilanz sowie das bekannte Stabilitätsverhalten gemessen. Dabei wurde Selbstvergiftung (Reaktionsordnung $n = -1$) bestätigt. Zusätzlich wurde die Grenzschicht an der Platte in einem Mach-Zehnder-Interferometer beobachtet. Dabei zeigte sich, daß bei Wandreaktion häufig lokale Instabilitäten auftreten.

Durch einfache Überlegungen für die Stoffbilanz wird nachgewiesen, daß es für Reaktionen mit negativer Reaktionsordnung eine charakteristische Temperatur gibt, bei der diese Instabilitäten auftreten. Mit der Bestimmungsgleichung für diese charakteristische Temperatur lassen sich auch die Zünd- und Löschkpunkte der gesamten Platte darstellen.

Bezeichnungen:

b	Brechzahl
E	Aktivierungsenergie
\dot{g}	Stoffstromdichte
k, k'	Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion
k_0, k'_0	Häufigkeitskonstanten
n	Reaktionsordnung
p	Druck
p_0	Bezugsdruck (1bar)
\mathcal{R}	allg. Gaskonstante

T	Temperatur (des Katalysators)
T^*	charakteristische Temperatur
ΔT	Temperaturdifferenz
x	Partialdruckverhältnis, Molenbruch
x_0	Abkürzung für $x_{\text{CO } \infty}$
X	Abkürzung für $x_{\text{CO}}/x_{\text{CO } \infty}$
y	Wandabstand
β	Stoffübergangskoeffizient
ϕ	Wärmestrom

Indizes:

ab	abgegeben
CO	Kohlenmonoxid
El	elektrisch
i	Komponente i
L	Löschen
max	Maximalwert
n	bei Reaktionsordnung n
N	Näherungswert
R	Reaktion
T	Transport
Z	Zünden
∞	Werte im freien Gasraum

1. Einleitung

Viele chemische Reaktionen werden technisch als heterogene katalytische Reaktionen durchgeführt. Dabei kann man die Vorgänge bei der **S t o f f u m s e t z u n g** in die folgenden Einzelschritte aufgliedern (vgl. [1]):

- 1) Transport der Ausgangsstoffe zur katalytischen Fläche
- 2) Chemisorption eines oder mehrerer Ausgangsstoffe am Katalysator
- 3) Reaktion der chemisorbierten Stoffe miteinander oder mit Stoffen aus dem Reaktionsgemisch
- 4) Desorption der Reaktionsprodukte von der katalytischen Fläche
- 5) Transport der Produkte in das Reaktionsgemisch

⁺Dipl.-Ing. B. Brand und Prof. Dr.-Ing. U. Grigull, Institut A für Thermodynamik, TU München, 8 München 2, Postfach 202420

Die Teilschritte 1) und 5) betreffen die Stoffübertragung, die Teilschritte 2), 3) und 4) umfassen die Kinetik. Alle diese Vorgänge sind von der Temperatur abhängig. Diese wird durch die Wärmebilanz des Gesamtvorganges bestimmt. Deshalb müssen gleichzeitig die folgenden Punkte der Wärmeumsetzung betrachtet werden:

- 1) Wärmeumsetzung der Reaktion (exotherm, bzw. endotherm)
- 2) Wärmeübergang zwischen Katalysator und Reaktionsgemisch
- 3) zusätzliche Heizung oder Kühlung des Katalysators

Diese Einflüsse sind mehrfach behandelt worden (vgl. [1,2,3,4]).

Für konkrete Reaktionssysteme sind durchaus noch spezielle Untersuchungen erforderlich, um zuverlässige Aussagen zu gewinnen, etwa bezüglich der wechselseitigen Beeinflussung zwischen Wärme- und Stoffübertragung oder bezüglich der Stabilität des Reaktionssystems. Dabei erschien das Problem der katalytischen Kohlenmonoxid-Oxidation an Platin als exotherme Reaktion besonders interessant. Bei dieser Reaktion ist ein ausgeprägtes Stabilitätsverhalten festgestellt worden [5,6,7,8,9].

Das Ziel dieser Arbeit war es:

- 1) an einem einfachen Katalysatorkörper die gesamte Wärme- und Stoffbilanz sowie das Stabilitätsverhalten in Abhängigkeit von Katalysatortemperatur und Zusammensetzung des Ausgangsgemisches zu messen,
- 2) Aussagen über das lokale Zusammenspiel von gleichzeitigem Wärme- und Stofftransport und der Wandreaktion zu gewinnen.

2. Versuchsanlage

2.1 Grundsätzliche Konzeption

Eine sehr einfache Geometrie des Katalysators und eindeutige Randbedingungen für den Wärme- und Stoffübergang bietet die senkrechte ebene Platte bei freier Konvektion. Diese Geometrie eignet sich sehr gut für eine interferometrische Beobachtung der lokalen Vorgänge in der Grenzschicht. Die Platte kann bis ca. 550° elektrisch aufgeheizt werden.

Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur in einer geschlossenen Kammer gehalten und besteht nur aus Kohlenmonoxid und Sauerstoff, bei Kohlenmonoxid-Anteilen zwischen 1 und 8 Volumenprozent. Damit das Ausgangsgemisch in

der Apparatur zeitlich konstant bleibt, wurde eine Durchlauf-Apparatur gewählt, die den noch den Bedingungen der freien Konvektion genügt.

2.2 Erläuterung des Versuchsaufbaus

Anhand von Bild 1 soll die Anlage erläutert werden:

Ständig wird das Frischgasgemisch in konstanter Menge und Zusammensetzung durch die Einheit "Gasversorgung" nachgeliefert. Die Gase werden aus Gasflaschen (a) entnommen, entsprechend dosiert (b) und gemischt (c). Das Gemisch wird in einer Trockenkolonne (d) möglichst weitgehend von Wasserdampf befreit, da dieser die Kinetik der Kohlenmonoxid-Oxidation beeinflusst.

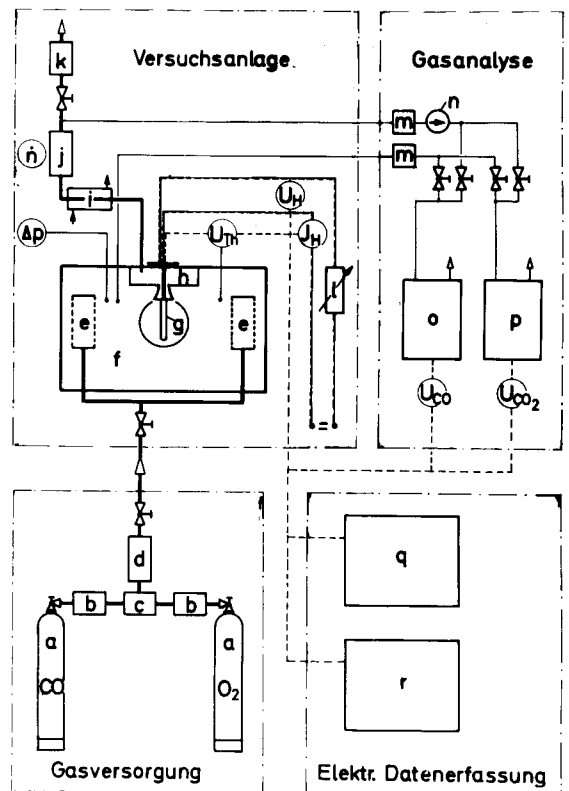


Bild 1: Prinzipskizze des gesamten Versuchsaufbaues: a Gasflaschen, b Dosierung, c Mischkammer, d Trockenkolonne, e poröse Zylinder, f Versuchskammer mit Glasfenstern für interferometrische Beobachtungen, g katalytische Platte, h Kühlkammer, i Kühler, j Schwebekörperdurchflußmesser, k Nachverbrennung, l Regelwiderstände für Heizstromkreise, m Membranfilter, n Membranpumpe, o URAS für CO, p URAS für CO₂, q Schreiber zur Registrierung der Thermospannungen und URAS-Signale, r digitales Datenerfassungssystem für alle elektrischen Meßgrößen mit Lochstreifenstanze

Meßgrößen:
 \dot{n} Mengstrom, Δp Druckdifferenz, J_H Heizströme,
 U_H Heizspannungen, U_{Th} Thermospannungen, U_{CO} ,
 U_{CO_2} Ausgangssignale der URAS

Das Frischgasgemisch wird durch poröse Zylinder (e) seitlich mit sehr geringer Geschwindigkeit (entsprechend den theoretischen Randbedingungen der freien Konvektion) in die eigentliche Versuchskammer (f) eingeleitet. An der Platte (g) steigt die heiße Grenzschicht hoch und wird in einer Kühlkammer (h) aufgefangen. Durch die Druckdifferenz zwischen Kammer und Umgebung wird das Abgas weiter durch den Kühler (i) und den Durchflußmesser (j) zur Nachverbrennung (k) geführt. In der Kammer werden Druck und Temperatur gemessen. Zur Messung der Stoffumsetzung wird das Gemisch in der Kammer und das Abgasgemisch auf Kohlenmonoxid und Kohlendioxid analysiert. Dies geschieht durch zwei URAS-Geräte (o, p), die mit den erforderlichen Zusatzeinrichtungen (m, n) die Einheit "Gasanalyse" bilden. Gemessen wird weiterhin die elektrische Heizleistung an der Platte und die Plattentemperatur.

2.3 Einzelheiten der katalytischen Platte

In Bild 2 ist der Aufbau der katalytischen Platte samt Aufhängung im Detail gezeigt. Um einen keramischen Si_3N_4 -Kern sind Heizbänder in vier getrennt regelbaren horizontalen Abschnitten (H1 bis H4) aufgewickelt. Dadurch ist es möglich, die Platte weitgehend isotherm zu beheizen. Die Außenschale der Platte besteht aus 1 mm dickem chemisch reinem Platinblech (99,95% Pt). An dessen Innenseite sind zehn Platin(10%)Rhodium-Platin-Thermoelemente (T1 bis T10) angeschweißt. Zwischen den Heizwicklungen und dem Platinblech ist feinstkörniges Aluminium-

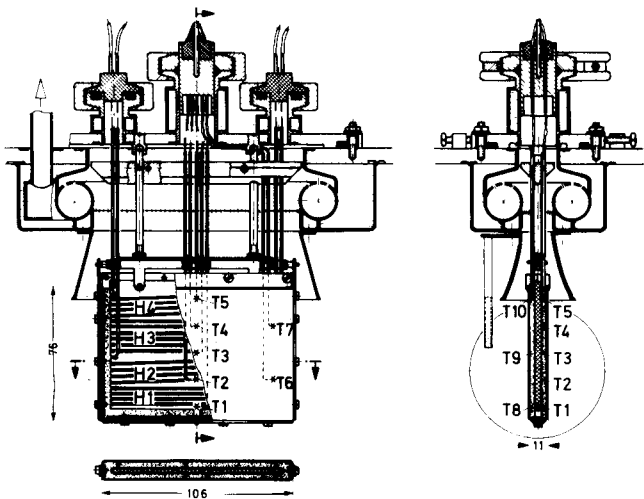


Bild 2: Die katalytische Platte in eingebautem Zustand H1 bis H4 getrennt regelbare Heizabschnitte T1 bis T10 Pt (10%)Rh-Pt-Thermoelemente

oxid-Pulver zum besseren Wärmeübergang eingefüllt.

3. Meßergebnisse für die Gesamtbilanzen

Im folgenden sollen Meßergebnisse für die Wärme- und Stoffbilanz der gesamten Platte mitgeteilt werden.

3.1 Wärmebilanz

Bild 3 zeigt Meßergebnisse für die Wärmebilanz. Die gemessene Wärmeproduktion ϕ_R der Wandreaktion ist für drei verschiedene Kohlenmonoxid-Konzentrationen des Frischgases in Abhängigkeit von der Plattentemperatur T dargestellt. Durch Addition mit der elektrischen Heizleistung ϕ_{El} erhält man die Kurve der gesamten Wärmeabgabe der Platte durch Konvektion, Strahlung und Leitung in der Plattenaufhängung. Diese Kurve gilt nahezu einheitlich für alle untersuchten Frischgaszusammensetzungen.

Wie in Bild 3 angedeutet ist, lassen sich im steilen Bereich der S-Kurven keine Meßpunkte gewinnen. Dies hat seinen Grund in dem bekannten Stabilitätsverhalten bezüglich des Zündens und Löschens der Reaktion. Die Erklärung hierfür wurde von C. Wagner [3] und D. A. Frank-Kamenetzki [2] gegeben. Diese Überlegungen sind auch von anderen Autoren (z.B. [1]) wiedergegeben und wurden teilweise erweitert (vgl. [4]).

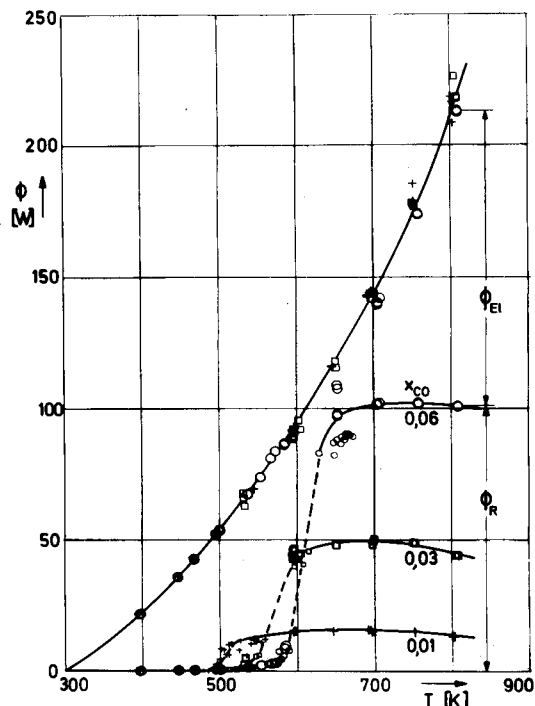


Bild 3: Wärmebilanz der Platte

Bild 4 enthält die wichtigsten Aussagen für den vorliegenden Fall. Zünd- und Löschpunkt sind dort eingezeichnet.

Für die Voraussage dieses Stabilitätsverhaltens benötigt man eine genaue Kenntnis der Kurve der chemischen Wärmeproduktion und damit einen brauchbaren Ansatz für die jeweilige Stoffumsetzung.

3.2 Stoffbilanz

Für stabile und stationäre Betriebsverhältnisse des Katalysators liefert der Stofftransport genau die Mengen nach, die durch die Reaktion verbraucht wird. Ist die Reaktion sehr langsam (im kinetischen Bereich), spielt der Stofftransport keine Rolle. Im anderen Fall der sehr schnellen Reaktion begrenzt der Stofftransport den gesamten Umsatz, da die Wandkonzentration der limitierenden Komponente höchstens auf Null absinken kann.

3.21 Chemische Kinetik

Zunächst sollen Ergebnisse aus dem kinetischen Bereich mitgeteilt werden. Dabei wird die pro Flächeneinheit und Zeiteinheit umgesetzte Stoffmenge (Reaktionsgeschwindigkeit) angesetzt zu

$$\dot{g}_R = k(T) \text{ fct}(p_i) \quad (1)$$

In diesem Ansatz wird die Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius eingeführt:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

Die Abhängigkeit von den Partialdrücken wird mit einem Potenzansatz dargestellt:

$$\text{fct}(p_i) = (p_i/p_0)^{n_i} \quad (3)$$

mit n_i als Reaktionsordnung.

Eine Auswertung der Messungen im eindeutig kinetischen Bereich ergibt hinsichtlich Gl. (3) eine Abhängigkeit nur vom Kohlenmonoxid-Teildruck. Bild 5 zeigt in doppelt logarithmischer Auftragung diesen Zusammenhang. Parameter der verschiedenen Punktgruppen ist dabei die Wandtemperatur. Die verschiedenen Punktgruppen lassen sich relativ gut durch Gerade zusammenfassen, was ja genau dem Potenzansatz entspricht. Für die niedrigeren Temperaturen ergibt sich eine Reaktionsordnung $n = 0,25$, wogegen für die höheren Temperaturen $n = -1$ zutrifft. Es findet also ein Wechsel der Bruttoreaktionsordnung statt, der umso früher erfolgt, je geringer der Kohlenmonoxidgehalt ist.

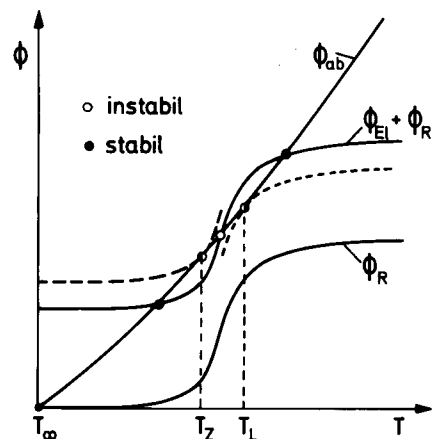


Bild 4: Grundsätzliche Darstellung des Stabilitätsverhaltens

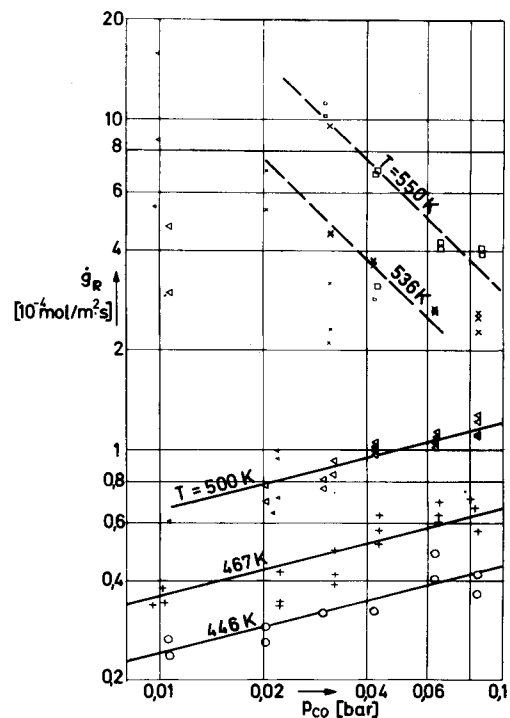


Bild 5: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Kohlenmonoxid-Partialdruck

Die Reaktionsordnung $n = -1$ (Selbstvergiftung) ist in diesem Konzentrationsbereich anderweitig mehrfach nachgewiesen [7,8,9,10,11]. Die Reaktionsordnung $n = 0,25$ wurde in diesem Konzentrationsbereich noch nicht festgestellt. Hugo und Jakubith [8] sowie Beusch, Fieguth und Wick [9] haben zwar festgestellt, daß die Reaktionsordnung der katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid an Platin bei sehr kleinen Konzentrationen wieder auf positive Werte übergeht. Doch im hier betrachteten Konzentrationsbereich ist auch nach [8] und [9] eindeutig $n = -1$ zu erwarten. Möglicherweise läßt sich die gemessene neue Bruttoreaktionsordnung in folgender Weise erklären: An

verschiedenen Edelstahlteilen der Plattenkonstruktion, an den Heizbändern und/oder an der nicht "vergifteten" Platteninnenseite findet ein bestimmter, zwar nur sehr geringer Umsatz statt, der zusammen mit der eigentlich allein erwünschten Reaktion an der Plattenaußenseite (die bei diesen Temperaturen auch nur sehr geringe Mengen umsetzt) gerade den gemessenen Gesamtumsatz liefert. Dies wurde in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt, da die Reaktion vor Erreichen des Zündpunktes jeweils auf die Ordnung "minus Eins" übergang, wobei die umgesetzte Stoffmenge in jedem Falle deutlich anstieg.

Die Auswertung hinsichtlich der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wandtemperatur zeigt Bild 6 in einem Arrhenius-Diagramm für beide festgestellten Reaktionsordnungen. Es zeigt sich wiederum, daß für die niedrigeren Temperaturen die Bruttoreaktionsordnung $n = 0,25$ gut zutrifft, wogegen für höhere Temperaturen $n = -1$ bessere Ergebnisse liefert. Die eingezeichneten Geraden geben den Arrhenius-Ansatz wieder. Die zahlenmäßigen Ergebnisse sind in T a f e l 1 mitgeteilt. Der Wert der Aktivierungsenergie für $n = -1$ stimmt mit den Werten anderer Autoren [7,11] recht gut überein.

3.22 Diffusionshemmung

Im Gebiet der Diffusionshemmung ist die Stoffumsetzung allein vom Stoffübergang zum Katalysator abhängig. Der pro Flächeneinheit durch die Grenzschicht transportierte Stoffstrom wird angesetzt zu

$$\dot{g}_T = \beta (x_{i\infty} - x_i) \quad (4)$$

Mit $x_i \rightarrow 0$ ist der Bruttoumsatz formal von der 1. Ordnung bezüglich der limitierenden Komponente, hier von Kohlenmonoxid. Dies wurde durch die Versuche bestätigt. Dabei wurde eine gem. Gl. (4) definierte mittlere Stoffübergangszahl β von etwa $0,3 \text{ mol}/(\text{m}^2\text{s})$ gemessen, die nur schwach von der Plattentemperatur und Frischgaszusammensetzung abhängt.

4. Interferometrische Messungen

4.1 Ziel und Methodik

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit war es, in das lokale Zusammenspiel von

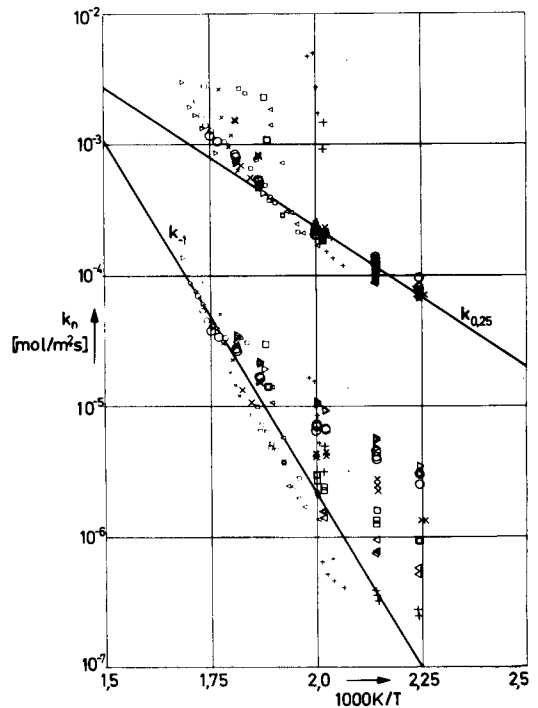


Bild 6: Arrhenius-Diagramm für die Geschwindigkeitskonstanten

Tafel 1: Meßwerte der kinetischen Parameter

$\dot{g}_R = k_{on} \cdot \exp(-E_n/R \cdot T) \cdot (P_{CO}/P_O)^n$			
$P_{CO} = 0,01 \dots 0,1 \text{ bar}$	n	E_n	k_{on}
$P_O = 1 \text{ bar}$		kJ/mol	$\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$
$T < 480 \dots 540 \text{ K}$	0,25	40,8	4,23
$T > 480 \dots 540 \text{ K}$	- 1	103,5	$1,4 \cdot 10^5$

gleichzeitigem Wärme- und Stofftransport und der Wandreaktion mehr Einblick zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde die Grenzschicht an der Platte in einem Mach-Zehnder-Interferometer beobachtet. Die Interferenzbilder geben Information über das Brechzahlfeld, in dem Temperaturfeld und Konzentrationsfeld überlagert sind. Dabei ist der Einfluß der Konzentration im vorliegenden Fall um wenigstens eine Zehnerpotenz geringer als der Temperatureinfluß. Deshalb wurden zur Verbesserung der Auswertegenauigkeit noch Vergleichsversuche ohne die chemische Reaktion an der gleichen Platte durchgeführt. Hierzu wurde das Kohlenmonoxid-Sauerstoff-Gemisch durch ein entsprechendes Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch ersetzt. Stickstoff hat nahezu die gleichen thermophysikalischen Eigenschaften

wie Kohlenmonoxid. Durch direkte Gegenüberstellung jeweiliger Vergleichs-Interferenzbilder läßt sich genauere Information über den Einfluß der Konzentration gewinnen.

4.2 Ergebnisse für stabile Betriebsverhältnisse

Im eindeutig kinetischen Bereich läßt sich dabei, wie erwartet, eine reine Temperaturgrenzschicht nachweisen. Bei der Gegenüberstellung mit den Vergleichsversuchen erhält man völlige Übereinstimmung im Rahmen der Auswertegenauigkeit. Die Auswertung solcher Bilder mit reinen Temperaturgrenzschichten bestätigt die bekannte Gleichung für den konvektiven Wärmeübergang bei freier Konvektion an der senkrechten Platte.

Im Falle eindeutiger Diffusionshemmung ist die Wandkonzentration an Kohlenmonoxid aber auf Null gesunken, und es liegt ein dem Kohlenmonoxid-Profil gegenläufiges Kohlendioxid-Profil vor. Durch Abschätzungen anhand der Differentialgleichungen läßt sich nachweisen, daß im stationären Fall die Wechselwirkungen zwischen Wärme- und Stofftransport gering sind. Dann ist der Einfluß der Konzentrationsprofile auf das Brechzahlfeld in der Grenzschicht leicht vom Temperaturprofil zu trennen. Bild 7 zeigt ein unter diesen Voraussetzungen ausgewertetes Grenzschichtprofil für den Fall der Diffusionshemmung und den Vergleichsfall ohne die Wandreaktion. Es sind die Brechzahlprofile eingezeichnet, die sich nur wenig unterscheiden. Unter der Annahme der Diffusionshemmung ergibt sich das eingezeichnete Kohlenmonoxid-Profil und ein Temperaturprofil, das mit dem Vergleichsversuch praktisch völlig übereinstimmt. Würde man im Falle der Wandreaktion den Einfluß des Konzentrationsfeldes vernachlässigen, ergäbe sich das strichpunktierte Temperaturprofil, das vom tatsächlichen etwa 5% abweicht.

4.3 Beobachtung lokaler Instabilitäten

Bei der interferometrischen Beobachtung zeigte sich allerdings, daß sowohl dicht unterhalb des Zündens als auch vor allem oberhalb des Löschpunktes im Bereich scheinbar eindeutiger Diffusionshemmung es häufig zu lokalen Instabilitäten kam. Dies zeigte sich im Interferenzbild durch ein deutlich ausge-

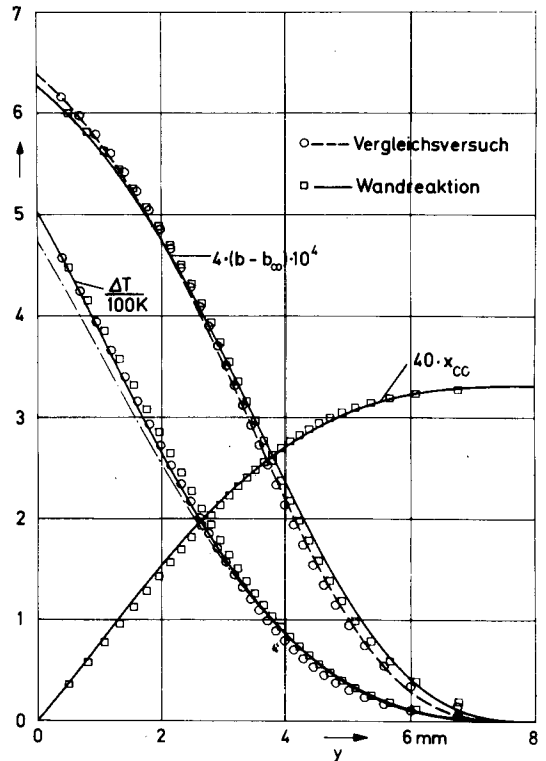


Bild 7: Gegenüberstellung zweier Grenzschichtprofile aus Interferenzbildern: Diffusionshemmung und Vergleichsversuch ohne Wandreaktion (--- Temperaturprofil aus Interferenzbild mit Wandreaktion, falls Konzentrations-einfluß vernachlässigt)

prägtes "Wackeln" der wandnächsten Interferenzstreifen.

Deshalb soll eine allgemeine Erklärung der gemessenen Zünd- und Löschpunkte sowie eine Deutung der instationären Vorgänge gegeben werden.

5. Theoretische Erklärung des Stabilitätsverhaltens und Vergleich mit den Meßergebnissen

5.1 Allgemeine Lösung für den Stoffumsatz

Hierzu wird eine lokale Stoffbilanz pro Flächeneinheit aufgestellt. Im stationären Fall ist die durch den Stofftransport nachgelieferte Menge gleich der von der Reaktion verbrauchten Menge:

$$\dot{g}_T = \beta (x_{CO\infty} - x_{CO}) = \dot{g} = \dot{g}_R = k' (x_{CO})^n \quad (5)$$

Dabei ist jetzt auch die Reaktionsgeschwindigkeit mit Molenbrüchen angesetzt. Mit folgenden Abkürzungen

$$x_0 = x_{CO\infty} \quad \text{und} \quad X = x_{CO} / x_{CO\infty} \quad (6)$$

wird daraus:

$$x^n = \frac{\beta x_0}{k' x_0^n} \cdot (1 - X) \quad (7)$$

Diese Gleichung besitzt für einfache Exponenten n leicht zu ermittelnde Lösungen.

Neben der bekannten Lösung

für $n=1$:
$$X = \frac{1}{1 + k' / \beta} \quad (8)$$

ist noch die hier benötigte Lösung angegeben

für $n=-1$:
$$X = \frac{1 + \sqrt{1 - 4k' / (\beta x_0^2)}}{2} \quad (9)$$

Allgemeiner soll jedoch noch eine Näherungslösung für zunächst beliebiges n gewonnen werden. Hierzu wird X^n in der Nähe von $X=1$ in eine binomische Reihe entwickelt, die nach dem ersten Glied abgebrochen wird:

$$X^n = (1 - \Delta X)^n \approx 1 - n \Delta X \quad (10)$$

Damit läßt sich Gl. (7) leicht lösen und es wird:

$$\dot{g} \approx \frac{\beta \cdot x_0}{n + \frac{\beta \cdot x_0}{k' x_0^n}} = \frac{x_0}{\frac{n}{\beta} + \frac{x_0}{k' x_0^n}} \quad (11)$$

Diese Gleichung läßt sich in der letzteren Schreibweise in Analogie zum Ohmschen Gesetz interpretieren: \dot{g} ist ein Strom, x_0 das treibende Potential (da im chemischen Gleichgewicht $x_{CO} \approx 0$). Dann stellt der Nenner den Gesamtwiderstand dar, der hier aus zwei in Serie geschalteten Einzelwiderständen besteht: dem Widerstand des Stofftransportes und dem Widerstand der endlichen Reaktionsgeschwindigkeit. Beim Widerstand des Stofftransportes tritt dabei die Reaktionsordnung als Faktor auf, so daß für negative n ein negativer Widerstand auftritt, den es in der Elektrotechnik nicht gibt. Dies hat besondere Konsequenzen für das Stabilitätsverhalten.

Der Strom \dot{g} darf nämlich nicht alle Grenzen überschreiten, er kann höchstens bis zur Grenze der Diffusionshemmung anwachsen:

$$\dot{g} \leq \dot{g}_{\max} = \beta x_0 \quad (12)$$

Dies bedeutet, daß der Nenner des ersten Bruches in Gl. (11) größer oder höchstens gleich 1 sein muß. Dies ist sicher erfüllt für alle $n \geq 1$. Für $n < 1$, besonders für negative n muß dann folgende Forderung erfüllt sein:

$$k' = k'_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \leq \frac{\beta x_0}{(1-n)x_0^n} \quad (13)$$

Dies ist nur erfüllbar für

$$T \leq T_N^* = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{\ln\left[\frac{(1-n)k'_0 x_0^n}{\beta x_0}\right]} \quad (14a)$$

Eine völlig analoge Betrachtungsweise führt bei $n=-1$ zu folgendem exaktem Ergebnis:

$$T \leq T^* = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{\ln\left[\frac{4k'_0}{\beta x_0^2}\right]} \quad (14b)$$

Setzt man in die Näherungsgl. (14a) $n=-1$ ein, so erscheint unter dem Logarithmus lediglich eine 2 anstelle der 4 in Gl. (14b), was effektiv, wie sich später zeigen wird, nur einen geringen Unterschied ausmacht. Der dimensionslose Ausdruck $(k'_0 x_0^n) / (\beta x_0)$ ist im wesentlichen das Verhältnis einer Reaktionsgeschwindigkeit zum Stofftransport und stellt so etwas wie eine Damköhlersche Zahl dar.

T^* bedeutet eine charakteristische Temperatur. Dort erreicht der Stoffstrom \dot{g} seinen maximalen Wert \dot{g}_{\max} . Dies zeigt die Auftragung von \dot{g} / \dot{g}_{\max} für $n=-1$ in Abhängigkeit von T/T^* in Bild 8. Die exakte Lösung

$$\frac{\dot{g}}{\dot{g}_{\max}} = \frac{1 - \sqrt{1 - \exp\left[-\frac{E}{RT^*} \left(1 - \frac{T^*}{T}\right)\right]}}{2} \quad (15b)$$

hat bei T^* eine Sprungstelle. Die Näherungslösung

$$\frac{\dot{g}}{\dot{g}_{\max}} \approx \frac{1}{n + (1-n) \exp\left[-\frac{E}{RT_N^*} \left(1 - \frac{T_N^*}{T}\right)\right]} \quad (15a)$$

weist keine Sprungstelle auf und erreicht bei sonst gleichen Parametern den Wert \dot{g}_{\max} bei T_N^* , das gegenüber T^* im vorliegenden Fall nur um etwa 3% größer ist.

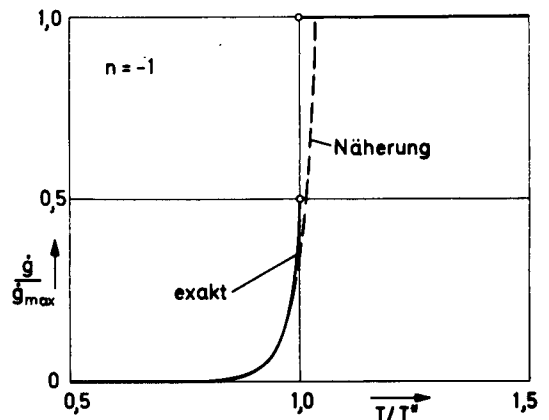


Bild 8: Darstellung des theoretischen Stoffstromes in Abhängigkeit von der Temperatur

5.2 Konsequenzen für Zünden und Löschen

Aus dieser Darstellung ergeben sich für das Stabilitätsverhalten folgende Konsequenzen:

Der Löschpunkt liegt dort, wo die Sprungstelle, bzw. die Ecke der Kurve \dot{g}/\dot{g}_{\max} liegt. D. h., die charakteristische Temperatur T^* , bzw. T_N^* ist identisch mit der Löschtemperatur.

Der Zündpunkt liegt dort, wo die Tangentenbedingung der Wärmebilanz erfüllt ist. Dies ist aber sehr dicht bei der Löschtemperatur der Fall, so daß in erster Näherung T^* auch die Zündtemperatur angeben sollte.

Der Wert der charakteristischen Temperatur T^* leitet sich aber allein aus der Stoffbilanzüberlegung ab.

5.3 Vergleich mit den Meßergebnissen

Diese Betrachtungen gelten eigentlich nur lokal. Somit kann für jede Stelle der Platte die charakteristische Temperatur T^* entsprechend den veränderten Parametern verschieden sein. Aber es interessiert, wann die Platte insgesamt zündet, bzw. löscht.

In **Bild 9** sind in einer Temperatur-Konzentrations-Ebene aufgetragen die experimentell beobachteten Zünd- und Löschpunkte, ebenso die aus den Wärmebilanz (WB)-Messungen nach der Tangentenbedingung der Stabilitätsüberlegung ermittelten Punkte. Die experimentell beobachteten Werte liegen stets zwischen den beiden Grenzen.

Nach den vorhergehenden Überlegungen ist es naheliegend, ein mittleres T^* für die gesamte Platte entsprechend den Bestimmungsgleichungen festzulegen.

Benutzt man hierzu die aus den Messungen ermittelten mittleren Werte der benötigten Parameter für Stoffübergang und Reaktionsgeschwindigkeit, so erhält man eine sehr gute Darstellung für die Löschpunkte (vgl. **Bild 9**).

Die dabei benutzte gemessene mittlere Stoffübergangszahl ist allerdings um bis zu 40% kleiner als der theoretisch zu erwartende Wert. Das aber bedeutet, daß auch im Zustand der scheinbar eindeutigen Diffusionshemmung im Mittel nie für die gesamte Platte tatsächlich Diffusionshemmung vorliegt, was auch mit den interferometrischen Beobachtungen übereinstimmt.

Ähnlich konnte durch die interferometrische Beobachtung und die Anzeige einiger Platten-thermoelemente bestätigt werden, daß im Bereich dicht unterhalb des Zündpunktes bestimmte Zonen der Platte aktiver sind und

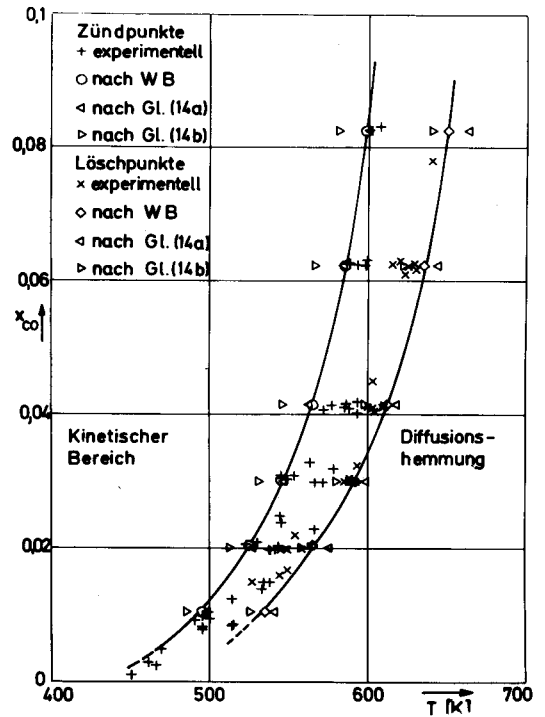


Bild 9: Darstellung der Zünd- und Löschpunkte

schon teilweise oberhalb ihrer lokalen Zündtemperatur arbeiten. Deswegen liegt auch die Zündtemperatur für die gesamte Platte ein gutes Stück niedriger als die Löschtemperatur. Da die Bestimmungsgleichung für T^* in erster Näherung auch die Zündtemperatur festlegen soll, läßt sich aus den Messungen folgern, daß für das Zünden der gesamten Platte der Wert der dimensionslosen Kennzahl unter dem Logarithmus in den Gln. (14a) und (14b) nur etwa 1/6 des Wertes für den Löschpunkt sein kann. Die so errechneten Punkte sind in **Bild 9** eingetragen. Die Übereinstimmung ist recht gut.

Wie die Versuche gezeigt haben, sind Zünd- und Löschpunkte allerdings nicht sehr genau festgelegt. Dies liegt an den beobachteten lokalen Instabilitäten, die dort sehr stark ausgeprägt sind. Auch noch weit oberhalb des Löschpunktes sind lokale Instabilitäten vorhanden, so daß im Mittel praktisch nie für den gesamten Katalysatorkörper Diffusionshemmung erreicht wird. Als Ursache für diese Instabilitäten wird hier, im Gegensatz zu [8] und [9], der äußere Stofftransport nach den dargelegten Überlegungen ausgewiesen.

6. Schluß

Die experimentellen Ergebnisse der katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid an einer senkrechten Platin-Platte bei freier Konvek-

tion lassen sich hinreichend erklären. Dabei wurden allgemeine Zusammenhänge für das Stabilitätsverhalten von Reaktionen mit negativer Reaktionsordnung (Selbstvergiftung) abgeleitet, wobei die Wichtigkeit des lokalen Zusammenspiels von Stofftransport und Reaktion in diesem Fall sehr deutlich wird.

Schrifttum

- [1] Schlosser, E.G.: Heterogene Katalyse, Verlag Chemie, Weinheim, 1972
- [2] Frank-Kamenetzki, D.A.: Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1959
- [3] Wagner, C.: Über die Temperatureinstellung an Höchstleistungskatalysatoren, Chem. Techn. 18 (1945), 28 - 34
- [4] Grigull, U.: Stoff- und Wärmeübergang ohne und mit chemischer Wandreaktion, Chem.-Ing.-Techn. 31 (1959), 572-576
- [5] Davies, W.: The Rate of Heating of Wires by Surface Combustion, Phil. Mag. S. 7 Vol. 17 (1934), 233 - 251
- [6] Davies, W.: The Catalytic Combustion at High Temperatures, Phil. Mag. S. 7, Vol.19, (1935), 309 - 325
- [7] Kilger, H. J.: Zusammenwirken von Wärme- und Stofftransport und exothermer Wandreaktion an der Innenseite eines Ringspaltes, Dissertation, TH München, 1968
- [8] Hugo, P. u. Jakubith M.: Dynamisches Verhalten und Kinetik der Kohlenmonoxid-Oxidation am Platin-Katalysator, Chem.-Ing.-Techn. 44 (1972), 383 - 387
- [9] Beusch, H., Fieguth P. u. Wicke E.: Thermisch und kinetisch verursachte Instabilitäten im Reaktionsverhalten einzelner Katalysatorkörner, Chem.-Ing.-Techn. 44 (1972), 445 - 451
- [10] Langmuir, I.: The Mechanism of the Catalytic Action of Platinum in the Reactions $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ and $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ Trans. Faraday Soc. 17 (1922), 621 - 654
- [11] Padberg, G.: Über exotherme Reaktionen in adiabatischen Festbettreaktoren (am Beispiel der katalytischen CO-Oxidation) Dissertation, Münster, 1966