

Intensivierung des Energie- und Stoffaustausches an festen, gasumströmten Oberflächen

Von Prof. Dr. E. Wicke, Göttingen

Physikalisch-chemisches Institut der Universität

Der nachstehende, aus einem Vortrag entstandene Aufsatz umreißt am Beispiel der Umsetzungen gasförmig-fest die Aufgabe und die Methoden verfahrenstechnischer Forschung. Dieses Beispiel eignet sich hierzu in besonderem Maße, da es das Typische an der Verfahrenstechnik klar hervortreten läßt, das darin besteht, die traditionellen Grenzen einzelner Fachgebiete zu überschreiten, um den betreffenden chemisch-technischen Vorgang als Ganzes verstehen und beherrschen zu lernen. Dem Charakter eines Vortrages entsprechend werden hier lediglich die wesentlichsten physikalischen und chemischen Grundvorgänge aufgezeigt und die modernen Entwicklungslinien skizziert. Von exakten mathematischen Formulierungen wird bewußt abgesehen, da hierfür erheblich breiterer Raum und eingehendere Voraussetzungen erforderlich wären.

I. Konvektiver Wärmeübergang

Eine der einfachsten Umsetzungen gasförmig-fest ist der reine Wärmeumsatz, worunter hier, abgesehen von der Strahlung, der konvektive Wärmeübergang verstanden werden soll. Dabei hat man grundsätzlich zu unterscheiden: Wärmeübergang zwischen Gasstrom und Rohrwand (im leeren und mit Schüttgut gefüllten Rohr) und Wärmeübergang zwischen Gasstrom und Füllkörpern bzw. Schüttgutkörnern. Beide Vorgänge unterscheiden sich versuchstechnisch und theoretisch stärker voneinander, als man auf den ersten Blick annehmen sollte. Die Zusammenhänge und Querverbindungen zwi-

schen diesen beiden Vorgängen können vorläufig nur in groben Umrissen angedeutet werden, da man von ihnen heute noch verhältnismäßig wenig weiß. – Zunächst möge der erste Fall herausgegriffen werden:

1. Wärmeübergang Gasstrom-Rohrwand

a) Leere und mit ruhendem Schüttgut gefüllte Rohre

Bei turbulenter Strömung im leeren Rohr bildet sich bekanntlich ein charakteristisches Temperaturprofil aus (Abb. 1), das erkennen läßt, wie sich der Wärmetransport hier im wesentlichen aus zwei hintereinander geschalteten Anteilen zusammensetzt:

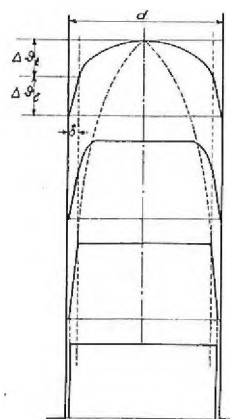


Abb. 1. Temperaturprofil im Gasstrom bei turbulenter Rohrströmung; unten im Rohreinlauf, oben in ausgebildetem Zustand (schematisch)

- Wärmeleitung durch eine an der Wand laminar fließende Grenzschicht mit näherungsweise gradlinigem Temperaturgefälle und
- turbulente Durchmischung im Strömungskern mit gewölbtem Temperaturprofil.

Die beiden Temperaturdifferenzen $\Delta\vartheta_l$ und $\Delta\vartheta_t$ sind bei Gasen von gleicher Größenordnung. Für die Wärmestromdichte durch die Rohrwand setzt man bekanntlich

$$\vec{Q} = \alpha (\bar{\vartheta}_g - \vartheta_w) \quad (\text{kcal/m}^2 \text{ h})$$

($\bar{\vartheta}_g$ = arithmetische Mitteltemperatur zwischen Wand und Gasströmung in der Rohrachse) und definiert dadurch die Wärmeübergangszahl α . Bei Gasen stimmt diese Mitteltemperatur annähernd mit der Temperatur $\vartheta_w + \Delta\vartheta_l$ an der strömungsseitigen Grenze der laminaren Schicht überein, so daß man auch setzen kann:

$$\vec{Q} \approx \lambda \frac{\bar{\vartheta}_g - \vartheta_w}{\delta} \quad \text{oder } \alpha \approx \lambda/\delta \quad (\text{kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C})$$

(λ = Wärmeleitfähigkeit des Gases). Aus der Hydrodynamik der turbulenten Rohrströmung ergibt sich für die Dicke der laminaren Grenzschicht:

$$\delta/d = \text{const}/Re^{7/8}$$

($Re = wd/v$; w = mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit; v = kinematische Zähigkeit). Es sollte also annähernd gelten:

$$\alpha d/\lambda = Nu \approx \text{const} \cdot Re^{0,875}$$

(Nu = NUSSELTsche Kennzahl). Tatsächlich lassen sich die Wärmeübergangsmessungen in von Gasen turbulent durchströmten Rohren durch

$$Nu = \text{const} \cdot Re^{0,83} \cdot Pr^{0,33} \cdot (d/L)^{0,05}$$

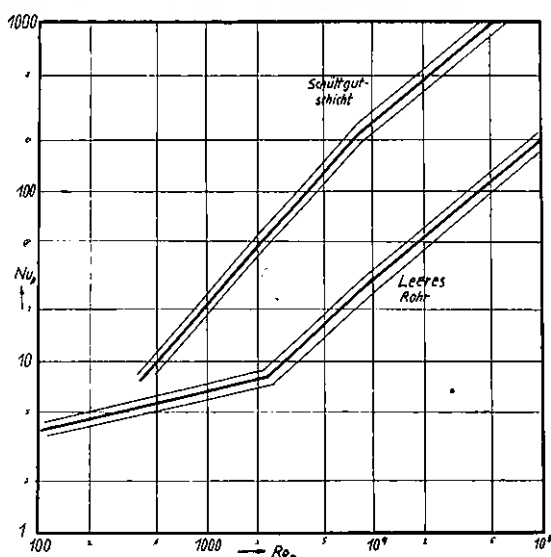


Abb. 2. $Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$ gegen $Re = \frac{w d}{v}$ für gasdurchströmte leere und mit Schüttgut gefüllte Rohre, nach Messungen zusammengestellt von R. SCHUMACHER, Erdöl u. Kohle 2, 189 (1949). (Die Lineargeschwindigkeit w bezieht sich stets auf den Querschnitt des leeren Rohres vom Durchmesser d .) Gültig für Verhältnisse: Korndurchmesser/Rohrdurchmesser = 0,05–0,3

wiedergeben¹. Hierin bedeutet $Pr = \nu/a$ die PRANDTLsche Kennzahl (a = Temperaturleitfähigkeit des Gases); sie beträgt für einatomige Gase 0,67 ($Pr^{0,33} = 0,88$), für zweiatomige 0,75 ($Pr^{0,33} = 0,91$), so daß dieser Faktor zahlenmäßig nicht sehr ins Gewicht fällt. Das letzte Glied der obigen empirischen Beziehung (L = Rohrlänge) berücksichtigt die Anlaufstrecke, die erforderlich ist, um das am Rohreintritt rechteckige Temperaturprofil auf die parabelartige Gestalt zu bringen (vgl. Abb. 1).

Interessanterweise läßt sich der Wärmeübergang zwischen Gasstrom und Rohrwand bei ruhenden durchströmten Schüttgutschichten in gewissen Grenzen ähnlich darstellen (vgl. Abb. 2). Der den Verhältnissen im leeren Rohr weitgehend parallele Verlauf im turbulenten Gebiet (d. h. oberhalb $Nu = 10$) deutet darauf hin, daß auch hier die beiden genannten Transportvorgänge für den Wärmeübergang maßgebend sind. Doch dürften infolge der hier 7–8mal höher gefundenen Nu -Zahlen beide Vorgänge intensiver verlaufen als in leeren Rohren. – Das ist für die Wärmeleitung durch die wandnahe Grenzschicht leicht einzusehen. Infolge der an der Wand lokaleren Körnerpackung herrschen dort höhere Strömungsgeschwindigkeiten als im leeren Rohr (Randgängigkeit). Die infolgedessen bereits dünnere Grenzschicht wird außerdem durch die an der Wand liegenden Füllkörper häufig gestört; es bilden sich dort Bugwellen und Nachlaufwirbel aus, welche die Grenzschicht auflökern und zum Teil turbulente Grenzschichtströmung hervorrufen. Daher hat man an der Wand einen wesentlich stärkeren Wärmetransport zu erwarten als im leeren Rohr.

Dieser verbesserte Wärmeaustausch unmittelbar an der Wand kann aber nur dann zu den größeren Wärmeübergangszahlen der Abb. 2 führen, wenn auch im Inneren der Schüttgutschicht der radiale Wärmetransport intensiver ist – bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit – als im leeren Rohr. Das überrascht etwas; man würde viel eher glauben, daß die Anwesenheit der Füllkörper die im leeren Rohr vorhandene turbulente Durchmischung hemmen würde. Tatsächlich wirkt jedoch die Schüttgutschicht durch die von den einzelnen Körnern hervorgerufenen Verzweigungen und Querströmungen selbst stark vermischend². Durch Aufteilung der Gasströmung in viele kleine Teilströme und deren abwechselnde Vereinigung und Trennung bildet sich eine sogenannte *Flechtströmung* aus.

b) Die Vermischung in durchströmten Schüttgütern

Mit Hilfe eines an geeigneter Stelle in die Strömung eingeführten Indikators lassen sich die Stromverzweigungen verfolgen (vgl. Abb. 3). Auf diese Weise sind Schüttgutschichten dazu geeignet, den Vermischungseffekt für sich allein, sozusagen in Reinkultur, zu untersuchen. Formal erfolgt diese Durchmischung wie eine Diffusion; es bilden sich die von Diffusionsproblemen

¹ H. KRAUSSOLD, Technik 3, 205, 257 (1948).

² Vorausgesetzt, daß die Körner im Verhältnis zum Rohrdurchmesser nicht zu klein sind.

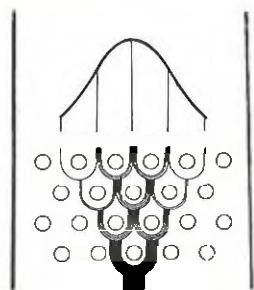


Abb. 3. Zerteilung und Vermischung eines zentral eingeführten Strahles in einer durchströmten Kugelschüttung (schematisch). Die Strichstärken sind den jeweiligen Konzentrationen proportional

her bekannten glockenförmigen Verteilungskurven aus (Abb. 3). Der effektive Diffusionskoeffizient, besser wohl «Vermischungskoeffizient», ist der Strömungsgeschwindigkeit w und einem «Mischungsweg» l_M proportional:

$$D_v \sim w l_M,$$

der bei ruhendem Schüttgut von der Größenordnung des Korndurchmessers anzunehmen ist.

Eine zur Messung solcher Verteilungskurven geeignete Apparatur ist in Abb. 4 dargestellt. Der Durchmesser des Schauglases in dem senkrecht stehenden Rohr beträgt 10 cm, es dient zur Aufnahme der Schüttgutschicht, z. B. aus 3-mm-Glasperlen. Strömungsmedium ist hier Wasser, das von unten nach oben durch die Schicht fließt. Als Indikator dient Salzsäure, die aus einer Druckflasche über einen Strömungsmesser in eine zentral im unteren Schichtquerschnitt mündende Düse geführt wird.

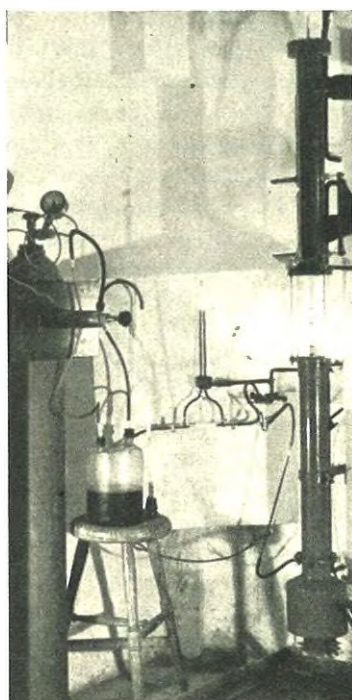


Abb. 4. Apparatur zur Aufströmung von Schüttgütern, z. B. Glasperlen, mit Wasser und Einführung eines Salzsäurestrahls als Vermischungsindikator, vgl. Abb. 5

Die Konzentrationsverteilung der Salzsäure im Wasserstrom bildet eine rotationssymmetrische Glockenkurve (vgl. Abb. 3). Mit Hilfe einer Anordnung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit (zwei blankte Platinbleche von 10 mm² Querschnitt in 5 mm Abstand, vgl. Abb. 5) wird diese Konzentrationsverteilung längs eines Rohrdurchmessers oberhalb oder auch innerhalb der Schicht ausgefahren und durchgemessen³.

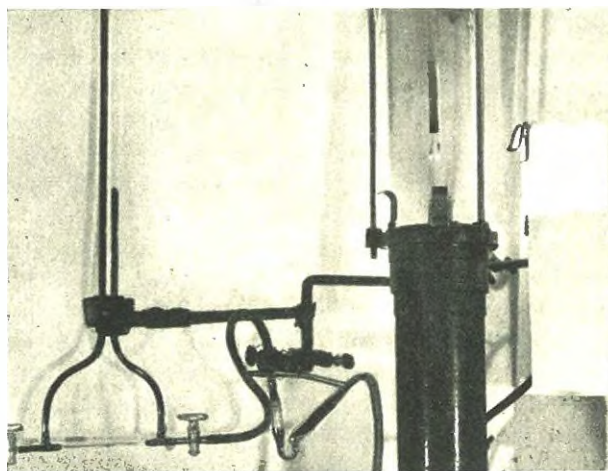


Abb. 5. Vergrößertes Teilbild der Apparatur nach Abb. 4 mit der Anordnung zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb des Schauglases

Solche Messungen sind auch mit aufgeströmter Schicht möglich. Unter *Aufströmung* wird hier der im amerikanischen Schrifttum mit *Fluidization* bezeichnete Vorgang verstanden, der von WINKLER bereits 1921 bei der Vergasung feinkörniger Kohle angewandt wurde. Im Wasserstrom läßt sich völlig gleichmäßige (homogene) Expansion der Schüttgutschicht unter Aufrechterhaltung einer ebenen Oberfläche erreichen. Der «Mischungsweg» in der oben angegebenen Dimensionsbeziehung für den Vermischungskoeffizienten wird in diesem Falle durch die Ausdehnung der kleinen Wirbel- und Turbulenzgebiete zwischen den einzelnen im Flüssigkeitsstrom gleichmäßig verteilten Körnern bestimmt. – Beim Übergang von der ruhenden Schicht zum Zustand der homogenen Aufströmung tritt kein Sprung im Vermischungskoeffizienten auf; der Übergang erfolgt vielmehr kontinuierlich.

In mit Gasen aufgeströmten Partikelschichten können solche Konzentrationsverteilungen im allgemeinen nicht gemessen werden, da die Schicht im Gasstrom nicht genügend gleichmäßig expandiert, wie es bei aufströmendem Wasser z. B. der Fall ist. Die aufgeströmte Schicht gleicht hier mit ihrem Brodeln, zum Teil auch Stoßen, und mit ausgedehnten Wirbelgebieten eher einer kochenden Flüssigkeit, wie sie WINKLER als Erster

³ R. A. BERNARD und R. H. WILHELM, Chem. Eng. Progr. 46, 233 (1950), führten ähnliche Messungen in ruhenden Schüttungen mit Methylenblau als Indikator und mit einer kolorimetrischen Analysenmethode durch.

beschrieben hat⁴. In solchen *inhomogenen Wirbelschichten* ist die Vermischung durch Wirbel und Querströmungen so intensiv, daß man sie meßtechnisch nicht mehr sauber erfassen kann.

c) Wärmeübergang Rohrwand-Gasstrom in aufgewirbelten Partikelschichten

Infolge der soeben geschilderten Verhältnisse stellen mit Gasen aufgeströmte Schichten eine günstige Gelegenheit dar, den zweiten der eingangs erwähnten Teilvorgänge des Wärmetransports, nämlich die *Wärmeleitung durch die wandnahe Grenzschicht*, für sich allein zu untersuchen. Zwar wird diese Grenzschicht auch hier durch die längs der Wand schurrenden Partikel erheblich gestört und verwirbelt, doch ist trotzdem ihr Wärmeleitwiderstand – infolge der intensiven Durchmischung im Innern der Wirbelschicht – für den Wärmeübergang praktisch allein bestimmend. Das Temperaturprofil zwischen Rohrwand und Gasstrom bzw. wandnahen Partikeln verläuft hier nach einer kurzen Anlaufstrecke praktisch trapezförmig, d. h. die Aufwölbung des Profils im Strömungskern, wie sie Abb. 1 (S. 173) zeigt, ist weitgehend zu waagrecht Verlauf ausgeglichen (gleichzeitig die Grenzschicht infolge der erwähnten Störungen sehr erheblich dünner, als in Abb. 1 skizziert). Man kann daher für die Wärmeübergangszahl wieder annähernd

$$\alpha \approx \lambda/\delta$$

setzen. Die Grenzschichtdicke ist in erster Näherung proportional der Zähigkeit η des Gases und umgekehrt proportional dessen Mengengeschwindigkeit G ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$), die den Grad der Aufströmung der Partikelschicht und damit die Störung der Grenzschicht bestimmt. Daraus folgt für die Wärmeübergangszahl:

$$\alpha \approx \text{const} \frac{\lambda}{\eta} G.$$

Da nun $\lambda/\eta = c_p/Pr$ und die PRANDTLsche Kennzahl bei Gasen von der Größenordnung 1 ist, gilt weiterhin:

$$\alpha \approx \text{const} c_p G.$$

Eine Beziehung dieser Art war das Ergebnis entsprechender Messungen von LEVA und Mitarbeitern⁵. Sie benutzten Dampfmantelrohre von 5 und 10 cm Durchmesser und etwa 1 m Höhe (Dampf Temperatur 183 °C), in denen runder und scharfkantiger Sand sowie FISCHER-TROPSCH-Kontakt (Eisen) von 0,04–0,11 mm Korn Durchmesser mit Luft, Stickstoff, Helium und Kohlendioxyd aufgeströmt wurde. Die Schichten von 24–70 cm Höhe (im ruhenden Zustand) wurden durch Gasgeschwindigkeiten von 7–20 cm/s (bei Helium bis 100 cm/s) bis zu 60% expandiert. Die Gastemperaturen wurden am Eingang der Schicht, an verschiedenen Stellen längs der Schichthöhe und nach dem Austritt gemessen (vgl. Abb. 6).

⁴ Vgl. auch R. H. WILHELM und M. KWAK, Chem. Eng. Progr. 44, 201 (1948).

⁵ M. LEVA, M. WEINTRAUB und M. GRUMMER, Chem. Eng. Progr. 45, 563 (1949).

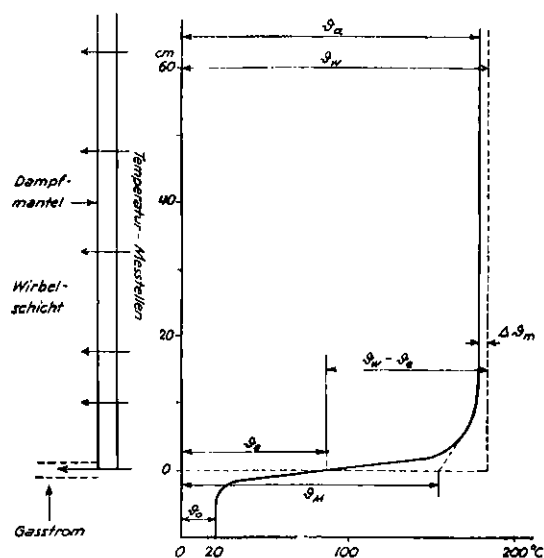


Abb. 6. Verlauf der Gastemperatur in Strömungsrichtung in einem Dampfmantelrohr mit aufgeströmter Wirbelschicht nach Messungen von LEVA, WEINTRAUB und GRUMMER, l.c.

- ϑ_0 = Temperatur des anströmenden Frischgases
- ϑ_e = Gastemperatur im Eingangsquerschnitt
- ϑ_M = extrapolierte Gasmischtemperatur
- ϑ_w = Wandtemperatur
- ϑ_a = Austrittstemperatur des Gasstroms
- $\vartheta_w - \vartheta_e$ = maximale Temperaturdifferenz zwischen Gasstrom und Rohrwand
- $\Delta\vartheta_m$ = für den Wärmeübergang maßgebende mittlere Temperaturdifferenz

Der rechte Teil dieser Abbildung zeigt den gemessenen Temperaturverlauf. Das mit der Temperatur ϑ_0 von unten anströmende Gas nimmt bereits in dem mit Glaswolle ausgelegten Schichteinlauf die Eintrittstemperatur ϑ_e an, die etwa zwischen 70 und 100 °C liegt und mit steigender Strömungsgeschwindigkeit abnimmt. Unmittelbar dahinter mischt sich das Frischgas mit der bereits nahe an die Wandtemperatur aufgewärmten Wirbelschicht und erreicht die Mischungstemperatur ϑ_M , die zahlenmäßig allerdings nur durch Extrapolation (vgl. Abb. 6) feststellbar ist. Längs des ganzen übrigen Weges durch die Wirbelschicht nimmt die Gastemperatur dann nur noch wenig zu und verläßt die Schicht mit einer Austrittstemperatur ϑ_a , die noch um einen deutlichen Betrag unterhalb der Wandtemperatur ϑ_w bleibt.

Zur Ermittlung der Wärmeübergangszahl benutzen die Autoren als treibende Temperaturdifferenz den integralen Mittelwert $\Delta\vartheta_m$ der Differenzen zwischen der Wandtemperatur ϑ_w einerseits und den Gastemperaturen ϑ_M und ϑ_a andererseits. Diese Temperaturdifferenz ist verhältnismäßig klein ($\Delta\vartheta_m \approx 5^\circ\text{C}$), bewirkt aber den Transport der Wärmemenge, die zur Aufheizung des Gasstroms von der Eintrittstemperatur ϑ_e zur Austrittstemperatur ϑ_a benötigt wird:

$$\pi d H \alpha \Delta\vartheta_m = \frac{\pi d^2}{4} c_p G (\vartheta_a - \vartheta_e)$$

(d = Rohrdurchmesser, H = Schichthöhe). Die Wärmeübergangszahlen werden daher verhältnismäßig groß,

etwa 10–20mal größer als bei den gleichen Strömungsgeschwindigkeiten in ruhenden Schüttungen nach Abb. 2. Sie lassen sich für alle untersuchten Gase befriedigend darstellen durch

$$\alpha = 0,64 \frac{\lambda}{\eta} G E_{\Phi},$$

wobei E_{Φ} , die «Wirksamkeit» der Aufströmung (*fluidization efficiency*), einen dimensionslosen Faktor von der Größe 0,5–1 bedeutet. Man kann daher

$$\lambda/\eta E_{\Phi} \approx c_p$$

setzen, und erhält mit

$$\alpha \approx 0,64 c_p G$$

die bereits oben aus der Vorstellung gewonnene Beziehung, daß hier die Wärmeleitung durch die wandnahe Grenzschicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

Führt man dies in die voranstehend gegebene Wärmebilanz ein, so ergibt sich:

$$\frac{\Delta \vartheta_m}{\vartheta_a - \vartheta_e} \approx 0,4 \frac{d}{H} \ll 1.$$

Das heißt aber, daß von der für den Wärmeübergang grundsätzlich zur Verfügung stehenden Temperaturdifferenz $\vartheta_w - \vartheta_e$ zwischen Rohrwand und eintretendem Gas nur ein kleiner Bruchteil für den Wärmeübergang tatsächlich ausgenutzt wird, wie ja auch aus Abb. 6 unmittelbar hervorgeht. Bezieht man daher die Wärmeübergangszahlen anstatt auf $\Delta \vartheta_m$ auf das logarithmische Mittel der Temperaturdifferenz zwischen Rohrwand einerseits und Gaseintritts- sowie -austrittstemperatur andererseits, so werden sie erheblich (um einen Faktor 5–10) geringer und kommen damit in die Größenordnung der Wärmeübergangszahlen, die man bei durchströmten ruhenden Schüttungen in analoger Weise (d. h. ebenfalls aus ϑ_w , ϑ_e und ϑ_a) ermittelt. Dieses Versinken von treibenden Temperatur- (und auch Konzentrations-) Differenzen durch irreversible Mischvorgänge ist für aufgeströmte Schichten durchaus charakteristisch. Sie eignen sich daher ausgezeichnet für Umsetzungen, bei denen es in erster Linie auf gleichmäßige räumliche Temperaturverteilung und Vermeidung örtlicher Überhitzungen ankommt. In einer Reihe von Fällen macht es sich dagegen nachteilig bemerkbar, daß die für manche Zwecke erwünschte intensive Durchmischung grundsätzlich eine erhebliche Zunahme der Entropie und damit einen Verlust an freier Energie bedeutet.

2. Wärmeübergang Gasstrom–Füllkörper

Während man somit von dem Wärmeübergang Gasstrom–Rohrwand bereits verhältnismäßig viel weiß, sind die Kenntnisse für den Fall Gasstrom–Füllkörper wesentlich spärlicher. Dies liegt wohl hauptsächlich an der in diesem Falle schwierigeren Versuchstechnik, einerseits die Temperaturdifferenzen, andererseits den Wärmestrom zwischen Füllkörpern und Gas zuverlässig zu messen.

Ein sehr elegantes Verfahren hat GLASER⁶ nach einer Anregung von HAUSEN ausgearbeitet. Er beschickt einen Regenerator, der die betreffenden Füllkörper enthält, von oben und unten abwechselnd mit kaltem und heißem Gas. Bei genügender Regeneratorlänge und genügend kurzen Umschaltzeiten ändern sich in der Mitte des Regenerators die Temperaturen der Gasströme und der Regeneratorfüllung gradlinig nach Ort und Zeit (vgl. Abb. 7) und pendeln im Wechsel des Umschaltens um einen Mittelwert. Die halbe Temperaturdifferenz zwischen warmem und kaltem Gas ist dann (vgl. Abb. 7)

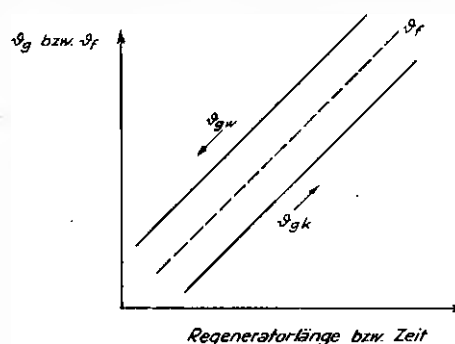
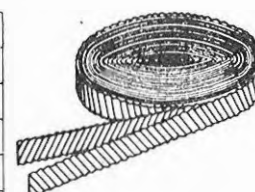
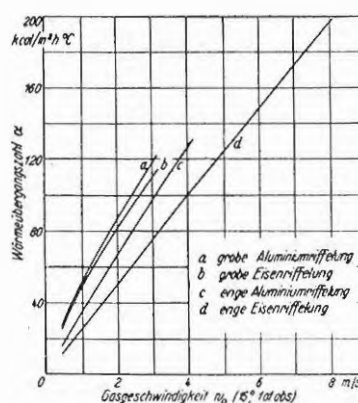


Abb. 7. Örtliche bzw. zeitliche Temperaturänderungen in der Mitte eines Regenerators

ϑ_{gw} , ϑ_{gk} = Temperatur des Warm- bzw. Kaltgases
 ϑ_f = Temperatur der Speichermasse

gleich der Temperaturdifferenz Gasstrom–Füllkörper; die ausgetauschte Wärmemenge ergibt sich aus der zeitlichen oder aus der örtlichen Temperaturänderung der Gasströme. Mit diesem Verfahren ist es somit möglich, die Wärmeübergangszahl – bei bekannten Strömungsgeschwindigkeiten, Austauschflächen und spezifischen Wärmen – allein durch Messung von Gastemperaturen zu ermitteln.

Einen Auszug der von GLASER erhaltenen Meßwerte zeigt Abb. 8. Als Füllkörper dienten LINDE-FRÄNKLEinsätze aus gewellten Aluminium- und Eisenblechstreifen (vgl. Abb. 8 rechts). Die Wärmeübergangszahlen



Regeneratoreinsatz aus gewellten Blechstreifen

← Die Wärmeübergangszahl α in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit w_0 , bezogen auf 15°C und 1 at abs für verschiedene Riffelhorden

Abb. 8. Nach dem in Abb. 7 skizzierten Verfahren ermittelte Wärmeübergangszahlen zwischen Luft bzw. Stickstoff und LINDE-FRÄNKLEinsätzen aus geriffelten Blechstreifen

⁶ H. GLASER, VDI-Z. Beiheft Verfahrenstechnik 1930, 112.

steigen im wesentlichen proportional der Strömungsgeschwindigkeit an und sind um einen erheblichen Faktor größer, als man sie bei gleichen Strömungsgeschwindigkeiten in leeren Rohren für den Wärmeübergang Gasstrom-Rohrwand messen würde. Die Intensivierung des Wärmeübergangs ist hier auf die starke Verwirbelung der laminaren Anlaufströmung in den sich überkreuzenden Riffelkanälen zurückzuführen.

Ein ähnliches Meßverfahren dürfte auch für den Wärmeübergang in mit bewegten Wärmesteinen arbeitenden Regeneratoren (*pebble heaters*) anwendbar sein.

Auch bei aufgeströmten Schichten kann man grundsätzlich mit der Messung von Gastemperaturen und ihren zeitlichen Änderungen auskommen (örtliche Temperaturgradienten sind ja in diesem Falle für Messungen zu geringfügig und zu wenig reproduzierbar). Eine Möglichkeit besteht z. B. darin, die Temperatur des in die Schicht eintretenden Gasstroms möglichst schnell zu ändern (vgl. Abb. 9). Die Temperatur des austretenden Gasstroms folgt diesen Änderungen – infolge des Wärmeaustausches mit den aufgeströmten Partikeln – zeitlich verzögert; aus den betreffenden Temperaturdifferenzen (Abb. 9) läßt sich die Wärmeübergangszahl berechnen.

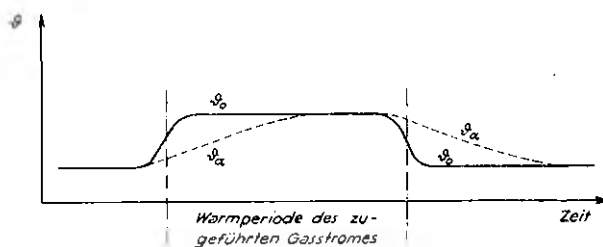


Abb. 9. Messung der Wärmeübergangszahlen zwischen Gasstrom und aufgewirbelten Partikeln durch zeitlich wechselnde Warm- und Kaltperioden des anströmenden Gases

ϑ_0 = zeitlicher Temperaturverlauf des anströmenden Gases
 ϑ_a = zeitlicher Temperaturverlauf des austretenden Gases

Für ruhende Schüttungen wurde dieses Verfahren bereits angewandt, obwohl es sich hierbei wegen der erheblichen Temperaturgradienten längs der Schicht zur Ermittlung der Wärmeübergangszahlen nicht sonderlich gut eignet. Diese Zahlen ergeben sich dann als Mittelwerte, räumlich über die ganze Schicht, zeitlich über den Anheiz- und den Abkühlungsvorgang. SAUNDERS und FORD erhielten für den Wärmeübergang zwischen strömender Luft und Kugelschüttungen⁷: $\alpha = 110$ und $220 \text{ kcal/m}^2 \text{ h } ^\circ\text{C}$, für Leerrohrgeschwindigkeiten des Luftstroms von 0,6 und 1,2 m/s (17°C , 1 Atm.) (REYNOLDSsche Zahlen, bezogen auf den Korndurchmesser: 120 und 240; Kaltluft etwa 16° , Warmluft etwa 100°C). Die Wärmeübergangszahl ergab sich also auch hier innerhalb der Fehlergrenzen proportional der Strömungsgeschwindigkeit wie bei den Untersuchungen GLASERS (vgl. Abb. 8). Vom Füllkörpermateriale war sie unabhängig, auch ließen sich die Aufheiz- und Abkühlungskurven des austretenden Luftstroms zur Deckung bringen. Beide Befunde

zeigen an, daß unter den hier vorliegenden Bedingungen die Temperaturdifferenzen innerhalb einer Kugel vernachlässigbar klein blieben gegen diejenigen zwischen Kugeloberfläche und Gasstrom.

Verlässliche Meßwerte für den Wärmeübergang zwischen Gasstrom und Partikeln in Wirbelschichten können dagegen zurzeit noch kaum angegeben werden. Immerhin lassen die bisherigen Erfahrungen erkennen, daß bei gleichen Partikeln und derselben Gasgeschwindigkeit in ruhender Schicht – etwa zwischen zwei Siebböden eingeklemmt oder von oben nach unten durchströmt – höhere Wärmeübergangszahlen erreicht werden als im aufgewirbelten Zustand⁸. Die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, daß bei im Gasstrom aufgewirbelten Körnern die Relativgeschwindigkeiten zwischen Gas und Korn infolge der teilweisen Mitführung der Körner im Mittel geringer sind als bei ruhender Schicht, die Wärmeübergangszahlen sind daher u. U. erheblich kleiner. Bezieht man dagegen den Wärmeübergang auf den Druckverlust, d. h. bildet man das Verhältnis: Wärmestrom/Gebälseleistung, so ist die aufgeströmte Schicht günstiger als die ruhende, da bei ihr der Druckverlust mit steigender Strömungsgeschwindigkeit nahezu konstant bleibt, während er bei ruhender Schicht mit der ersten bis zweiten Potenz der Strömungsgeschwindigkeit anwächst. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten ist daher die aufgewirbelte Schicht bei weitem überlegen; außerdem werden die geringeren Werte der Wärmeübergangszahlen dadurch bei weitem wettgemacht, daß man bei Wirbelschichten mit wesentlich kleineren Körnungen (große Wärmeaustauschfläche je Gewichtseinheit) arbeiten kann als – wegen des hohen Druckverlustes – in ruhenden Schüttungen.

II. Stoffliche Umsetzungen gasförmig – fest

1. Anwendung aufgewirbelter Kontaktschichten für heterogene Gaskatalysen

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, können körnige Wirbelschichten dort vorteilhaft sein, wo

- bei exothermen Reaktionen örtliche Überhitzungen vermieden werden müssen, sei es zur Verhütung thermischer Kontaktschädigungen bei aufgewirbelten Katalysatorschichten, sei es zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen (FISCHER-TROPSCH-Synthese),
- bei endothermen Reaktionen die Wärmezufuhr an die Grenzfläche fest-gasförmig geschwindigkeitsbestimmend ist, wie z. B. bei Krackreaktionen, beim Entwässern, Calcinieren, Schwelen u. a.

Gewisse Nachteile kann das Verfahren jedoch in solchen Fällen mit sich bringen, wo

- Temperaturgradienten in Strömungsrichtung für den Fortgang der Reaktion vorteilhaft sind und in ru-

⁷ O. A. SAUNDERS und H. FORD, J. Iron Steel Inst. 141, 291 (1940).

⁸ Vgl. z. B. K. N. KETTENRING, E. L. MANDERFIELD und J. M. SMITH, Chem. Eng. Progr. 46, 139 (1950).

hender Schicht hohe Umsatzgrade erzielt werden können (Schwefelsäure-Kontaktverfahren u. a.), die durch Verwirbelung herabgesetzt würden;

- d) Durchmischung der Reaktionsprodukte mit den anströmenden Frischgasen deswegen vermieden werden muß, weil Folgereaktionen räumlich hintereinander ablaufen oder instabile Zwischenprodukte abgefangen werden sollen, wie es z. B. bei den unvollständigen Oxydationen von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen, aber auch von festen Brennstoffen zum Zwecke der Vergasung der Fall ist.

Die an das Prinzip des Rührkessels erinnernde Durchmischung von Temperaturen und Konzentrationen innerhalb der Wirbelschicht ist somit durchaus nicht immer vorteilhaft. So werden z. B. die hohen Konzentrationen des anströmenden Frischgases, die am Anfang einer ruhenden Schüttung hohe Reaktionsgeschwindigkeiten garantieren, in einer Wirbelschicht schnell verdünnt; dadurch vermeidet man zwar Überhitzungen am Schichtanfang, setzt aber gleichzeitig die Konzentrationsdifferenz gegenüber dem Gleichgewichtswert, welche für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend ist, herab.

Daß Temperaturanstiege am Eingang der Kontaktschicht nicht unbedingt ungünstig wirken – falls sie hinsichtlich der thermischen Beständigkeit und des Auftretens unerwünschter Nebenreaktionen tragbar sind –, möge an dem in Abb. 10 skizzierten Beispiel gezeigt werden. Man kann die Reaktionsgeschwindigkeit dn/dt (Mole je Zeiteinheit) einer heterogenen Gaskatalyse proportional dem Abstand des gebildeten Produktteildruckes p vom Gleichgewichtswert p_{gl} :

$$\frac{dn}{dt} = k (p_{gl} - p)$$

setzen, wobei die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion durch

$$k = k_0 e^{-\frac{A_E}{RT}}$$

(k_0 = Häufigkeitsfaktor, A_E = Aktivierungsenergie) bestimmt ist. Diese Geschwindigkeitskonstante nimmt daher mit steigender Temperatur exponentiell zu, wäh-

rend der Gleichgewichtsdruck p_{gl} des Produktes bei exothermen Gasreaktionen (Schwefelsäure-, Ammoniak-, Methanolsynthese) mit steigender Temperatur abnimmt (vgl. Abb. 10). Die Reaktionsgeschwindigkeit selbst durchläuft mit steigender Temperatur daher ein Maximum. – Man arbeitet nun bei ruhender Kontaktschicht vorteilhaft in der Weise, daß man die Temperatur am Schichtanfang – im Rahmen der thermischen Beständigkeit des Katalysators – zunächst ansteigen läßt, so daß dort die Reaktion bei noch großem Abstand ($p_{gl} - p$) vom Gleichgewicht in Gebieten hoher Geschwindigkeitskonstante bis in die Nähe der dortigen Gleichgewichtslage verläuft. Bei größeren Schichttiefen sorgt man dann durch eingebaute Gegenströmer oder Wärmeableitung nach außen (bzw. Frischgaszufuhr) für abnehmende Temperaturen, wodurch der Umsatz entsprechend der günstiger werdenden Gleichgewichtslage bis zum Austritt aus dem Schichtende zunimmt (vgl. Abb. 10). Auf diese Weise vollzieht sich der Umsatz stets bei höheren Temperaturen und damit höheren Werten der Geschwindigkeitskonstante, als wenn man die ganze Schicht isotherm halten würde. Eine solche isotherme Temperaturhaltung wird aber beim Arbeiten mit aufgewirbelter Kontaktschicht automatisch angestrebt. Allerdings vermag die wesentlich feinere Körnung, die man bei Wirbelschichten ohne Gefahr zu hohen Druckverlustes anwenden kann, auch diesen ungünstigen Einfluß wieder wettzumachen. Die äußere, unmittelbar vom Gasstrom her erreichbare Kontaktoberfläche wird dadurch erheblich größer, sowie auch die innere poröse Struktur der Kontaktteilchen leichter zugänglich als bei den verhältnismäßig groben Körnern ruhender Katalysatorschichten (die Diffusionszeiten im Korninnern verhalten sich, unter sonst gleichen Umständen, wie die Quadrate der Korn-durchmesser).

2. Primär- und Sekundärprozesse der Kohleverbrennung

Nach den vorangehend besprochenen, noch verhältnismäßig einfachen Umsetzungen gasförmig-fest möge zum Schluß auf den bereits recht komplizierten Fall der Verbrennung von Kohlenstoff auf Grund einer neueren Untersuchung⁹ kurz eingegangen werden. Der Kohlenstoff wurde dabei stets in Form spektralreinen Graphits verwendet. Eines der Hauptergebnisse dieser Arbeit bildet die Erkenntnis, daß der Primärprozeß der Verbrennung an den Basis- und den Prismenflächen des Graphits wahrscheinlich verschieden ist. Bereits vor einer Reihe von Jahren fanden EUCKEN und MEYER¹⁰ an einem Graphit, der infolge spezieller Herstellungsmethoden bevorzugt Basisflächen nach außen kehrt, als primäre Verbrennungsprodukte mit Sauerstoff bei geringen Drucken (10^{-2} bis 10^{-3} Torr) bis herauf zu 1500°C CO und CO_2

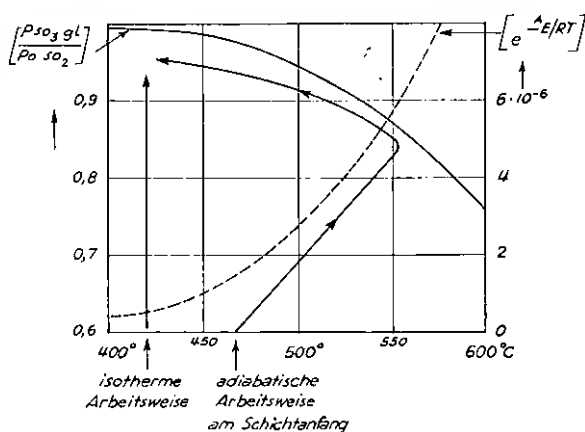
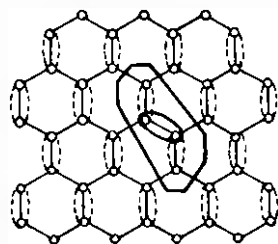


Abb. 10. Verlauf des auf den SO_2 -Ausgangsdruck bezogenen Umsatzes $p\text{SO}_3/p\text{SO}_2$ längs der Katalysatorschicht der Schwefelsäure-Kontaktsynthese bei isothermer und zum Teil adiabatischer Arbeitsweise

⁹ F. W. BAETKE, Dissertation, Göttingen 1951.

¹⁰ A. EUCKEN, Angew. Chem. 45, 986 (1930); L. MEYER, Z. phys. Chem. B17, 385 (1932); H. MARTIN und L. MEYER, Z. Elektrochem. 41, 136 (1935).

im Verhältnis 1 : 1. Für den Reaktionsmechanismus entwickelten sie die Vorstellung (vgl. Abb. 11), daß unterhalb der obersten Basisebene gelöste O_2 -Molekeln mit solchen aus dem Gasraum auftreffenden diese Ebene aufreißen und in einem Elementarakt $2CO + 2CO_2$ bilden.



Basisfläche des Graphitkristalls

Darunterliegende O_2 -Molekeln punktiert

Reaktionsablauf:
 $4C + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2CO$

Abb. 11. Der Elementarvorgang des Sauerstoffangriffs auf Graphit-Basisflächen unterhalb etwa $1500^\circ C$ nach A. EUCKEN und L. MEYER, l.c.

Sämtliche Untersuchungen mit regellos orientiertem Graphit und mit Luft bei höheren Drucken (0,1–1 atm) ergaben dagegen als Primärprodukt vorwiegend CO , und zwar bis zu etwa 90 %. Es liegt nahe, diese überwiegende CO -Bildung, abgesehen von dem höheren Sauerstoffdruck, auf eine stärkere Beteiligung der Prismenflächen zurückzuführen. Ein Hinweis darauf findet sich bereits in der angeführten Arbeit von MEYER, wo mit steigendem Angriff auf die Basisflächen – im Sinne einer Aushöhlung – die relative CO -Ausbeute zunahm.

Die Schwierigkeiten, bei normalen Drucken die Primärreaktion zu erfassen, beruhen darauf, daß sich ihr zwei weitere Reaktionen überlagern bzw. anschließen. Dies ist einmal die Nachverbrennung des primär gebildeten CO mit O_2 in der der Kohlenstoffoberfläche vorgelagerten Diffusionsschicht oder bzw. und im Strömungskern des an der Kohlenoberfläche vorbeistreichenden Gasstroms (homogene Gasreaktion). Als zweite Störung tritt die nachträgliche Reduktion primär oder durch CO -Nachverbrennung gebildeten Kohlendioxyds an der heißen Kohleoberfläche auf (BOUDOUARD-Reaktion). Möglichkeiten zu weitgehender Unterdrückung dieser Störungen sind:

- a) hohe Strömungsgeschwindigkeiten des Gasstroms und möglichst schnelles Abkühlen (Abschrecken) nach Verlassen der Kohleschicht,

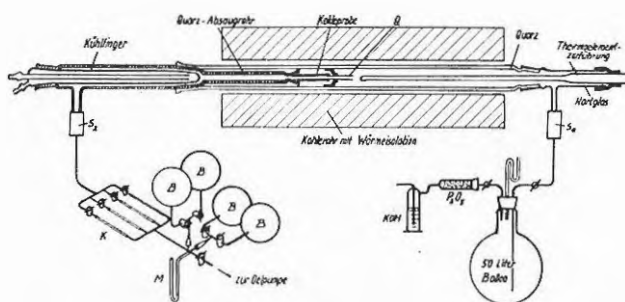
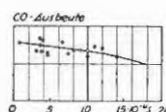
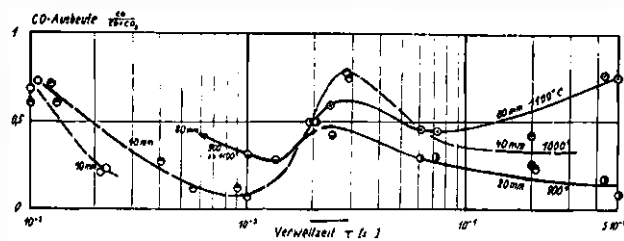


Abb. 12. Apparatur zur Untersuchung der Reaktionen von Kohleoberflächen mit strömenden Gasen (kurzzeitigen Gasstößen) in weiten Bereichen der Verweilzeit des Gasstroms im Kohlekanal

- b) möglichst trockene Ausgangsgase und eventuell verminderter Druck zur Hemmung der vor allem störenden CO -Nachverbrennung.

Die für entsprechende Untersuchungen benutzte Verbrennungsapparatur ist in Abb. 12 skizziert. Aus einem Vorratsballon strömen die trockenen Ausgangsgase in die Vorwärmzone eines Quarzrohres, das, innerhalb des Kohlewiderstandsrohres eines TAMMANN-Ofens gelegen, bis auf $1200^\circ C$ aufgeheizt werden kann. Im Anschluß an die Vorwärmzone passieren sie den 1–2 mm weiten Kanal eines zu diesem Zweck durchbohrten Stabes aus spektralreiner, bei etwa $3000^\circ C$ gesinterter Kohle von 10–80 mm Länge. Ein Quarzabsaugrohr von 3 mm Lichter Weite führt die Abgase sehr schnell durch die bezüglich Nachverbrennung besonders kritische Abkühlzone auf einen wasserdurchflossenen Kühlfinger. Dahinter folgt eine für den speziellen Versuch ausgewählte Glaskapillare aus einem Kapillarensatz K, welche die Abgase in einen der zuvor evakuiert angeschlossenen Analysenkolben B einströmen läßt. Dieser evakuierte Analysenkolben liefert den für den Durchtritt des Gases durch die Apparatur erforderlichen Sog; der Druckabfall konzentriert sich ganz überwiegend auf die betreffende Glaskapillare, so daß vor ihr der im Vorratskolben vorgelegte Gasdruck praktisch bestehen bleibt. Durch geeignete Wahl der Glaskapillaren können Strömungsgeschwindigkeiten von einigen cm/s bis zu 50 m/s im Kohlekanal eingestellt werden. Zusammen mit der Wahl der Kohlestablänge ist es auf diese Weise möglich, die Verweilzeiten des Gasstroms im Kohlekanal von einigen Sekunden bis zu 10^{-4} s zu verändern.

Die in einem der Kolben B aufgefangenen Gase (Gasstöße von 5 bis 15 s Dauer) werden in einer speziellen Analysenapparatur auf ihren Gehalt an CO , CO_2 und O_2 untersucht; die Analysengenauigkeit erreicht 1‰. Die dabei mit Luft von Atmosphärendruck bezüglich der relativen CO -Ausbeute (CO -Anteil am verbrannten Kohlenstoff) erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 13 über den gesamten Bereich der angewandten Verweilzeiten und für einige Meßtemperaturen aufgetragen. In dem etwas abenteuerlich anmutenden Verlauf der Kurven kommt die gegenseitige Überlagerung



Ergebnisse bei Verwendung spektralreiner Kohlestäbe mit 1,6-mm-Bohrung und mit P_2O_5 getrockneter Zimmerluft

Abb. 13. Relative CO -Ausbeute der Verbrennung von Kohlenstoff mit Luft als Funktion der Verweilzeit des Luftstroms im Kohlekanal, gemessen mit der Apparatur nach Abb. 12

der drei genannten Teilreaktionen zum Ausdruck. Bei den kleinsten Verweilzeiten besteht die größte Wahrscheinlichkeit, die Primärprodukte der Verbrennung zu fassen. Sie bestehen nach Abb. 13 zu 80 % aus CO; mit verringertem Druck (1/10 atm) oder verringertem O₂-Partialdruck (3 % O₂) können bis zu 90 % CO neben unverbrauchtem Sauerstoff erhalten werden. Mit steigender Verweilzeit nimmt die Nachverbrennung des CO im Absaugrohr unmittelbar hinter dem Kohlekanal zu, die den Ofen verlassende relative CO-Ausbeute somit bis auf einen Minimalwert ab, der etwa bei 0,01 s erreicht wird. Mit weiter steigender Verweilzeit wächst die CO-Ausbeute wieder an; dabei ist nur noch wenig und schließlich kein Sauerstoff mehr neben CO in den Abgasen enthalten. Bei diesen Verweilzeiten wird der Sauerstoff somit durch die Primärreaktion im Kohlekanal weitgehend aufgebraucht, so daß er für die CO-Nachverbrennung nach Austritt aus dem Kohlekanal fehlt. Nach Durchlaufen eines Maximums bei etwa 0,03 s, das in günstigen Fällen wieder 80–90 % erreicht, sinkt die relative CO-Ausbeute bei wachsenden Verweilzeiten wiederum ab. Hier findet jetzt die CO-Nachverbrennung bereits innerhalb des Kohlekanals in den vor der Kohleoberfläche gelegenen Diffusionsschichten und im Strömungskern statt. – Auch die in Abb. 13 dargestellten Unterschiede im Verhalten kürzerer und längerer Kohlekanäle lassen sich auf Grund dieser hier nur kurz und qualitativ gegebenen Deutung bereits verstehen.

Daß schließlich nach Durchlaufen eines zweiten Minimums die CO-Ausbeute dann noch einmal ansteigt – bei

genügend großen Verweilzeiten stets auf 100 % –, beruht auf der nun zum Zuge kommenden, bei diesen Temperaturen noch verhältnismäßig langsamen CO₂-Reduktion nach BOUDOUARD. Die starke Divergenz der Kurven für 900, 1000 und 1100°C in diesem Gebiet oberhalb 0,1 s zeigt den großen Temperaturkoeffizienten dieser heterogenen Reaktion (die Aktivierungsenergie wurde in besonderen Versuchen zu 43 kcal festgestellt).

Auf diese Weise läßt sich der zunächst merkwürdig anmutende Verlauf der relativen CO-Ausbeute in Abb. 13 in großen Zügen befriedigend deuten. Von technischem Interesse dürfte hauptsächlich das zwischen 0,02 s und 0,1 s auftretende Ausbeutemaximum des Kohlenoxyds sein, da sich Verweilzeiten dieser Größenordnung in technischen Vergasungsapparaten durchaus erreichen lassen. Nachteilig ist hierbei allerdings die Notwendigkeit, mit Kohleüberschuß zu fahren (damit der Sauerstoff durch die Primärreaktion mit der Kohleoberfläche möglichst weitgehend aufgebraucht wird) und die Anwesenheit von Wasserstoffverbindungen, welche die CO-Verbrennung stark katalysieren (H-Atome und OH-Radikale als Kettenträger). Als Gegenmaßnahmen erweisen sich hier bei Laboratoriumsuntersuchungen wirksam: verminderter Gesamtdruck oder Zugabe von Halogen-, insbesondere Chlorverbindungen, z. B. CCl₄. Die Halogene hemmen die oben erwähnte durch Wasserstoffverbindungen induzierte Kettenreaktion. Durch Zugabe einer der Wasserdampfmenge etwa äquimolaren Menge an CCl₄ ist es auf diese Weise möglich, auch mit feuchter Luft hohe CO-Ausbeuten zu erzielen.