

TITLE PAGE

2. Ubertemperatur in Kontaktkoernern.
Temperature in catalyst particles exceeding oven
temperature.

Frame Nos. 8 - 21

000008

Sonderdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“, 193, 10–28, 1943.
Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig.

Übertemperatur in Kontaktkörnern:

Von

Gerhard Dancköhler.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 27. 5. 43.)

Die höchstmögliche Gerüstobertemperatur θ_{max} in einem stationär arbeitenden Kontaktkorn ist unabhängig von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit U sowie dem Kornradius R und wird allein bestimmt durch die Wärmetönung Q , den inneren Diffusionskoeffizienten D_{ji} (nach K. Wienke), die innere Wärmeleitfähigkeit λ und die Außenkonzentration $\sigma_{j\infty}$ der Ausgangskomponenten. Das Innere eines Kontaktkornes verhält sich hinsichtlich der höchstmöglichen Ober-temperatur anders als das Innere eines Kontaktrohrs, wo chemische Reaktionsgeschwindigkeit und Ofenabmessungen sehr wohl von Bedeutung sind.

Die Forderung, auch noch das innerste Kontaktkornstück für den chemischen Umsatz auszunutzen, ist gleichbedeutend mit der Forderung, im Kontaktkorn möglichst isotherm zu arbeiten, und umgekehrt.

Es werden für fünf Systeme die höchstmöglichen Kontaktkornüberhitzungen abgeschätzt und in sämtlichen Fällen nur wenige °C gefunden. Das Kontaktkorngerüst erleidet also praktisch keine Überhitzungen. Wohl aber können solche an den aktiven Zentren selbst auftreten, wenn nämlich die an ihnen freigesetzte Wärme zu langsam ans Gerüst übertragen wird.

Ein arbeitendes Kontaktkorn hat in seinem Inneren eine Über- oder Untertemperatur, je nachdem exotherme oder endotherme Reaktionen in ihm ablaufen. Die Kenntnis der Temperaturunterschiede in einem Kontaktkorn kann in zwei Fällen von praktischer Bedeutung sein:

1. wenn die interessierende Reaktion sehr von der Temperatur abhängt und bei falscher Einstellung derselben unerwünschte Neben- und Folgereaktionen auftreten;
2. wenn das Kontaktkorn nahe an der gerade noch zulässigen Höchsttemperatur arbeitet, so daß eine Temperaturerhöhung darüber hinaus zu einem Wegstern der aktiven Zentren führt und damit die Leistungsfähigkeit des Kornes sinkt.

Natürlich wird man die wahre Temperatur eines aktiven Zentrums kaum feststellen können. Denn je aktiver ein solches ist, mit einer um so dünneren Brücke wird es mit dem Kontaktkorngerüst verbunden sein. Bei sehr aktiven Zentren hat man unter Umständen nur

noch eine einzige chemische Bindung. Die wahre Arbeitstemperatur eines Zentrums, wenn man von einer solchen überhaupt noch reden darf, kann dann durchaus höher sein als die Gortsttemperatur. Nur über die letztere wollen wir im folgenden Aussagen gewinnen.

Die Temperaturverteilung in einem Kontaktkorn wird durch drei Größen bestimmt: durch die Transportgeschwindigkeit der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte, durch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit an den aktiven Zentren und durch die Wärmeleitfähigkeit im Kontaktkorn. Uns interessiert die höchstmögliche Gortsttemperatur, die sich in der Mitte eines stationär arbeitenden Kontaktkornes einstellt.

Wir betrachten ein kugelförmiges Kontaktkorn, das von Porenzylindern verschiedener Länge durchsetzt ist. An einem Porenende beginnen ein oder mehrere Porenzylinder, deren Längsachsen im allgemeinen auch neue Orientierungen besitzen. Im Mittel soll der einzelne Porenzylinder mit der Radialrichtung den Winkel ϕ bilden. Von gleicher Größenordnung ist dann der entsprechende Winkel der die Poren begrenzenden Gortststelle. An den Porenwänden, die mehr oder weniger zerklüftet sein können (vgl. die unten zitierten Arbeiten von E. Wicke), soll der chemische Umsatz stattfinden. Die entwickelte Reaktionswärme wird im wesentlichen über das Kontaktkorngortst nach außen geleitet. Der Wärmetransport über die Gasmasse in den Poren kann wohl meist vernachlässigt werden (oder bei hohen Drucken in die noch zu definierende effektive Wärmeleitfähigkeit λ_2 mit einbezogen werden). Der Stofftransport in den Poren erfolgt bei numbeständigen Reaktionen, die ohne Veränderung der Gesamtmoleküllzahl verlaufen, allein durch Diffusion. Sie vollzieht sich einerseits in der Gasphase der Poren, andererseits an deren Oberfläche¹⁾. Zwischen beiden soll sich in jedem Augenblick ein stationäres Adsorptionsgleichgewicht eingestellt haben. Je nach dem Verhältnis von freier Weglänge/Porendurchmesser muß man bei dem ersten Diffusionsanteil unterscheiden zwischen gewöhnlicher und Knappensacher Diffusion. Bei nichtraumbeständigen Reaktionen überlagert sich dem Diffusionstransport noch eine reine hydrodynamische Strömung.

Wir führen jetzt die Bezeichnungen²⁾ ein:

r = radiale Punktkoordinate im kugelförmigen Kontaktkorn.

R = Kornradius.

¹⁾ G. Danneberg, Z. physik. Chem. (A) 174 (1935) 222 bis 238. ²⁾ Sie sind entlehnt an Chem. Ing. III, 1 (1937) 380ff. angelehnt.

- ζ = Porenvolumen in 1 cm^3 des Korns; $[\zeta] = \text{cm}^3/\text{cm}^3$,
 $l = \zeta$ = Gerüstvolumen in 1 cm^3 des Korns;
 f = offene Porenfläche auf 1 cm^2 Kontaktkorn-Schnittfläche
 $[f] = \text{cm}^2/\text{cm}^2$,
 ϕ = mittlerer Winkel zwischen Porenechse und jeweiliger Radial-
 richtung,
 c_j = Zahl der gasförmigen Mole f in 1 cm^3 Porenraum
 $[c_j] = \text{mol}/\text{cm}^3$,
 n_{jg} = ζc_j = Zahl der gasförmigen Mole f in 1 cm^3 des Korns,
 n_{ja} = $A_j n_{jg}$ = Zahl der adsorbierten Mole f in 1 cm^2 des Korns,
 A_j = $A_{j0} e^{-E_j/RT}$, E_{j0} = Adsorptionswärme der Komponente f ,
 n_j = $n_{ja} + n_{jg}$ = $c_j \zeta (1 + A_j)$ = Gesamtzahl der Mole f in 1 cm^3 des
 Korns.

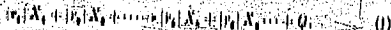
$$\sum_j c_j = c_i \quad \sum_j n_j = n_i$$

- λ_j = mittlere freie Weglänge der Moleküle f im unbegrenzten
 Gasraum,
 u_j = mittlere Molekulargeschwindigkeit der gasförmigen Teilchen f ,
 D_{jg} = Diffusionskoeffizient der Teilchen f in der Gasphase; $[D_{jg}] =$
 cm^2/s .

$$D_{jg} \approx \frac{1}{3} \lambda_j u_j = D_j \text{ für } A_j \ll 1 \text{ u. } R_{j0}$$

$$D_{jg} \approx \frac{2}{3} R_{j0} u_j \text{ für } A_j \gg 1 \text{ u. } R_{j0}$$

- R_j = Porenradius,
 D_{ja} = Oberflächendiffusionskoeffizient der adsorbierten Moleküle
 nach M. Volmann; $[D_{ja}] = \text{cm}^2/\text{s}$,
 D_{j0} = $D_{jg} e^{-E_{j0}/RT}$, E_{j0} = Sattelergie für die oberflächlich diffun-
 dierenden Teilchen f ,
 D_{je} = effektiver innerer Diffusionskoeffizient der Teilchen f nach
 Gleichung (3); $[D_{je}] = \text{cm}^2/\text{s}$,
 v = lineare Strömungsgeschwindigkeit in den Poren,
 v_r = effektive radiale Strömungsgeschwindigkeit im Korninnern
 nach Gleichung (5),
 U = sekundlicher Umsatz in 1 cm^3 des Kontaktkorns; U gibt
 an, wie oft die Reaktion



in g -Molen ausgedrückt von links nach rechts je Sekunde und Kubikzentimeter abläuft; $[U] = \text{mol}/\text{s} \cdot \text{cm}^3$.

- r_j = stochiometrische Umsatzzahl der Teilchen j .
- $r_j > 0$, wenn j bei der Reaktion von links nach rechts verschwindet.
- $r_j < 0$, wenn j bei der Reaktion von links nach rechts entsteht.
- $r_j = 0$, wenn j bei der Reaktion von links nach rechts unverändert bleibt.

$\sum_j r_j = r = 0$ bei rambeständigen Reaktionen.

$$\int_V n_i r_i dV = U_K \text{ sekundlicher Gesamtumsatz im Korn; } [U_K] = \text{mol}/\beta.$$

Q = Wärmetönung; $[Q] = \text{cal}/\text{mol}$.

λ = Wärmeleitfähigkeit der kompakten Kontaktkörnersubstanz; $[\lambda] = \text{cal}/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grad}$.

λ_1 = effektive Wärmeleitfähigkeit des Kornes nach Gleichung (11); $[\lambda_1] = \text{cal}/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grad}$.

θ = Übertemperatur des Korninneren gegenüber der Kornoberfläche ($r = R$).

θ_0 bzw. c_{j0} = Größen für $r = 0$.

θ_R bzw. c_{jR} = Größen für $r = R$, also $\theta_R = 0$.

Aus Symmetriegründen brauchen wir für das kugelförmig angenommene Kontaktkorn nur den radialen Teilchen- und Wärmetransport zu betrachten. Er erfolgt durch konzentrische Kugelflächen. Durch 1 cm^2 Kugelfläche wandern von der Teilchenart j in der Sekunde allein durch Diffusion:

$$N_j \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s} = - \frac{dc_j}{dr} \cos \Phi \cdot (D_j r + f_j D_{j0}) \cdot \xi \cos \Phi \cdot w_{j1} \quad (9)$$

Der erste $\cos \Phi$ rechts rührt daher, daß das Konzentrationsgefälle längs der Porenachsen geringer ist als in der Radialrichtung. Der zweite $\cos \Phi$ berücksichtigt, daß ein senkrecht zur Porenachse gemessener Querschnitt von $\xi \cos \Phi \text{ cm}^2$ gerade einer offenen Fläche von $\xi \text{ cm}^2$ auf den obigen konzentrischen Kugelflächen entspricht; zu diesem $\xi \text{ cm}^2$ offener Fläche gehört aber laut Definition 1 cm^2 offene f -Oberstanzfläche einschaltende Kontaktkornschnittfläche, durch welche gerade der betrachtete Diffusionsstrom fließt. w_{j1} ist ein nicht genau angebbarer Korrekturfaktor für die Porenenden, wo nicht nur Verwölungen und Richtungsänderungen, sondern auch Querschnittänderungen auftreten können. Vermutlich wird w_{j1} von der

(Größenordnung 0,1 bis 1 sein. Wir können jetzt für die Teilchenart j einen effektiven inneren Diffusionskoeffizienten D_{ji} definieren:

$$D_{ji} = (D_{jg} + A_j D_{jg}) \cdot \xi \cos^2 \Phi \cdot \omega_{jj} \quad (3)$$

und erhalten

$$N_{j, \text{innerer}} = - D_{ji} \frac{dn_j}{dr} \quad (4)$$

Dieser innere Diffusionskoeffizient wurde schon von E. WICK²⁾ benutzt und mit D_f bezeichnet. Gemessen hat ihn WICK bei Aktivkohlen, Kieselgel, Ton und einer Glasfritte, wobei zwei Methoden angewandt wurden: für kleine Drücke und gut adsorbierende Stoffe die statische Messung der Ad- bzw. Desorptionsgeschwindigkeit³⁾, für beliebige Drücke Messung der Diffusion durch ein eingekittetes Korb, das beiderseits von verschiedenen Gasen bzw. Gasmischungen bespült wird. Bei 0°C und 1 Atm. ergaben sich D_{ji} -Werte, die etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ des Diffusionskoeffizienten D_j in der unbegrenzten Gasphase ausmachten. Eine solche Verkleinerung bewirkt also der Faktor $\xi \cos^2 \Phi \cdot \omega_{jj}$ in Gleichung (3). Außerdem konnte WICK zeigen, daß bei 1 Atm. ein wesentlicher Teil von D_j auf Oberflächendiffusion beruht.

Bei nicht raumbeständigen Reaktionen tritt in den Poren noch eine hydrodynamische Strömung auf. Der durch sie bedingte sekundliche Teilchentransport beträgt je Kubikzentimeter konzentrischer Kugelfläche:

$$N_{j, \text{Strömung}} = v_j v \xi \cos \Phi = v_j v_i \quad (5)$$

wenn wir analog zum Diffusionskoeffizienten D_{ji} eine innere Radialgeschwindigkeit

$$v_j = v \xi \cos \Phi \quad (6)$$

einführen.

Berücksichtigen wir noch den sekundlichen Umsatz in 1 cm³ des Kornes, so ergibt sich bei stationärer Arbeitsweise für die Molzahländerung der Teilchenart j :

$$Q = \frac{dn_j}{dt} = - v_j U + D_{ji} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dn_j}{dr} \right) - \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 v_j v_i) \quad (7)$$

Addiert man zu Gleichung (7) die entsprechenden Gleichungen für die anderen Teilchenarten, so haben sich definitionsgemäß die Diffusionsbeiträge heraus, und wir erhalten:

$$Q = \frac{dn}{dt} = - v U = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 v v_i) \quad (8)$$

²⁾ E. WICK, Kolloid-Z. 80 (1930) 107 bis 110, 200 bis 219; 88 (1931) 120 bis 157; E. WICK und H. KALLMAYR, Kolloid-Z. 87 (1931) 105 bis 151. ³⁾ G. BAMKÖHLER, Z. physik. Chem. (A) 174 (1933) 222 bis 238.

Durch Integration dieser Gleichung kann man die radiale Strömungsgeschwindigkeit v_{rN} an der Kornoberfläche ($r=R$) auf den sekundlichen Gesamtumsatz im Korn U_K zurückführen:

$$4\pi R^2 c v_{rN} = v U_K \quad (9)$$

Daneben aber können wir eine obere Grenze für die jeweiligen c_{rN} im Korn abschätzen, weil sicher $0 \leq |v_r v_r| \leq |c v_{rN}|$ ist.

Der sekundliche Wärmefluß durch 1 cm^2 einer konzentrischen Kugelfläche beträgt

$$\dot{Q} = - \frac{ds}{dr} \cos \Phi \cdot \lambda \cdot (1 - \xi) \cos \Phi \cdot w_1 \quad (10)$$

oder, wenn wir eine effektive Wärmeleitfähigkeit des Korninneren einführen, schließlich

$$\lambda_1 = \lambda (1 - \xi) \cos^2 \Phi \cdot w_1 \quad (11)$$

$$\dot{Q} = - \lambda_1 \frac{ds}{dr} \quad (12)$$

λ_1 ist experimentell bisher noch nicht bestimmt worden, so daß wir vorläufig auf Schätzungen angewiesen sind. Da die geometrischen Faktoren in den Ausdrücken (9) und (11) ähnlich sind, wäre

$$\frac{\lambda_1}{D_{j1}} \approx \frac{\lambda}{D_{j2}} + \lambda_j D_{j2} \quad (13)$$

denkbar, doch ist selbstverständlich eine direkte experimentelle Bestimmung vorzuziehen. Einen Weg hierzu zeigen die Endgleichungen (17) und (18) dieser Arbeit. Die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_1 eines Kornes wie die entsprechende Gasdurchlässigkeit D_{j1} zu bestimmen (B. Wien; loc. cit.), ist leider nicht möglich, weil sich der Wärmefluß um das Korn herum nicht durch eine "Kittung" unterbinden läßt.

In Analogie zu Gleichung (7) erhalten wir schließlich als Wärmebilanzgleichung der Volumeneinheit eines stationär arbeitenden Kontaktkornes:

$$0 = Q U + \lambda_1 \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{ds}{dr} \right) \quad (14)$$

Aus (7) und (14) kann man einen einfachen Zusammenhang zwischen Temperatur- und Konzentrationsverlauf im Kontaktkorn herleiten:

$$0 = \lambda_1 \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{ds}{dr} \right) + \frac{Q D_{j1}}{r_j} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc_j}{dr} \right) = \frac{Q}{r_j} \frac{d}{dr} \left(r^2 \bar{D}_j \bar{v}_j \right) \quad (15)$$

Oder durch einmalige Integration

$$0 = \lambda_1 \frac{ds}{dr} + \frac{Q D_{j1}}{r_j} \frac{dc_j}{dr} = \frac{Q \bar{D}_j \bar{v}_j}{r_j} \quad (16)$$

Diese Beziehungen hätte man auch direkt aus den Transportgleichungen (4), (5) und (12) herleiten können. Nochmalige Integration liefert unter Berücksichtigung von $\vartheta_R = 0$ für die Übertemperatur in der Kornmitte unter Benutzung des Ausdruckes (9):

$$\vartheta_0 = \frac{Q D_{j1}}{r_j l_c} (c_{jR} - c_{j0}) + \frac{r U_R Q}{4 \pi R^2 r_j l_c} \int_0^R \frac{c_{Dj}}{c D_{jR}} dr. \quad (17)$$

In dieser Gleichung verschwindet für raumbeständige Reaktionen ($v = 0$) das zweite Glied rechts. Die höchstmögliche Übertemperatur

$$\vartheta_{\max} = \frac{Q D_{j1} c_{jR}}{r_j l_c} \quad (18)$$

wird dann erreicht, wenn die Ausgangsstoffe j so schnell im Korn abreagieren, daß von ihnen in der Kornmitte nichts mehr vorhanden ist, also $c_{j0} = 0$ wird. Dann wird natürlich das Kontaktkorn nicht mehr gleichmäßig für den chemischen Umsatz ausgenutzt, d. h. aber: Die Forderung, auch die innersten Kontaktkornanteile noch möglichst vollständig für den chemischen Umsatz auszunutzen, ist gleichbedeutend mit der Forderung, im Kontaktkorn möglichst isotherm zu arbeiten, und umgekehrt. Die Ausnützung auch der innersten Kontaktkornporen ist also nicht nur eine Frage des Platzbedarfes der Katalysatorfüllung oder eine Frage der Einsparung bei besonders wertvollen Kontaktmaterialien^{*)}, sondern sie erscheint hiernach vielleicht in noch viel höherem Maße als eine Frage der Isothermie. Aber noch zwei weitere Ergebnisse lassen sich aus Gleichung (18) ablesen: Die höchstmögliche Übertemperatur in einem Kontaktkorn ist unabhängig sowohl von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit U als auch vom Kornradius R . Beides würde man reizgefühlsmäßig zunächst nicht vermuten, insbesondere wenn man bedenkt, daß die Übertemperatur in einem Kontaktofen sehr wohl von der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Ofendurchmesser abhängt^{*)}. Man kann

^{*)} G. DAMKÖHLER, Beitrag in EUCKEN-JACOB, Chem. Ing. III, 1 (1937) 434ff.

^{*)} G. DAMKÖHLER, Chem. Ing. III, 1 (1937) 447ff. Allerdings ist bei kleinen Kontaktkörnern eine gleichmäßige Ausnützung ihrer innersten Poren und damit ein isothermes Arbeiten leichter möglich als bei großen Kontaktkörnern. Vgl. dazu ebenda S. 434f. Gl. (b 163). Diese Formel ist jedoch durch die neue Arbeit von C. WAGNER (Z. physik. Chem. 193 (1943) 1 ff.) überholt, zumal in Gleichung (b 163)

sich das Ergebnis für das Kontaktkorn aber an Hand der schematischen Abb. 1 klarmachen, in der für vier verschiedene Absoluttemperaturen $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ der ungefähre Verlauf der Übertemperatur ϑ angegeben ist. Der Konzentrationsverlauf einer Ausgangskomponente j ist für die vier Fälle gestrichelt eingezeichnet.

ϑ_{max} hängt nach Gleichung (18) allein ab von der Wärmetönung Q , dem Diffusionskoeffizienten D_{j0} , der Wärmeleitfähigkeit λ_j und der Außenkonzentration c_{jR} .

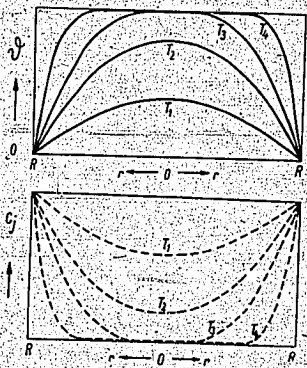


Abb. 1. Temperaturverlauf und Konzentration eines Ausgangsstoffes im Kontaktkorn.

Gleichung (18) dürfte aber nicht nur für raumbeständige, sondern vielleicht auch für raumveränderliche Reaktionen mit $v \neq 0$ gelten, wo zunächst das zweite rechte Glied nicht verschwindet. Steigert man nämlich die mittlere Arbeitstemperatur des Kontaktkornes, so werden irrtümlicherweise der für das nichtstationäre Auffüllen von Poren maßgebliche Diffusionskoeffizient $D_p = \frac{D_{j0} + A_j D_{j0}}{1 + A_j}$ benutzt wurde, während für das stationär arbeitende Kontaktkorn der auch in der vorliegenden Arbeit vorkommende innere effektive Diffusionskoeffizient D_{j1} von E. WICKER zu verwenden ist.

die einflussvolleren Ausgangsstoffe f immer schneller abregieren (vgl. Abb. 1). Die Zone, wo $c_{j0} = 0$ und damit $\partial c_j \approx \partial c_{j \max}$ wird, schiebt sich immer näher an die Kornoberfläche heran, und damit vermindert sich in dem rechten Integral von Gleichung (17) derjenige Teil des Integrationsbereiches, der von Null verschiedene Beiträge liefert. Schließlich wird dieser Bereich sogar selbst Null. Nimmt nun U_K langsamer zu als das Integral ab, so bleibt schließlich nur das erste Glied rechts in Gleichung (17) übrig, und es resultiert Gleichung (18). Zu dem gleichen Ergebnis führt die plausible Annahme, daß einerseits U_K schließlich nur einen Höchstwert annehmen kann, während das als Faktor auftretende Integral sich beliebig weit der Null nähert, und daß andererseits mit steigender Arbeitstemperatur T die Übertemperatur θ immer nur monoton zunimmt und nicht etwa ein Maximum durchläuft. Man kann also durchaus vermuten, daß Gleichung (18) auch für raumveränderliche Reaktionen gilt. Ein direkter Beweis ist mir allerdings nicht gelungen, und hier dürfte wohl auch allein das Experiment die Entscheidung bringen.

Der Ausdruck (17) bzw. (18) kann dazu dienen, aus der gemessenen Übertemperatur θ_{\max} und dem experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten D_{j1} (siehe die angeführten Arbeiten von E. Wick) die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_1 des Kontaktkornes zu bestimmen, oder aber umgekehrt, man berechnet sich bei bekannten D_{j1} und λ_1 -Werten aus Q und c_{j0} die höchstmögliche Übertemperatur θ_{\max} . Die letzte Fragestellung bekommt in dem Augenblicke Bedeutung, wo für λ_1 experimentelle Unterlagen vorhanden sind. Man wird sich daher zunächst mit der ersten Aufgabe beschäftigen müssen und für verschiedene Kontaktarten die λ_1 -Werte ermitteln¹⁾.

Zum Schluß wollen wir noch einige Abschätzungen machen, die naturgemäß allerdings nur sehr roh sein können. In Tabelle 1 sind die Wärmeleitfähigkeiten einiger Glase zusammengestellt sowie von festen Stoffen, die in ihrem Aufbau den Katalysatoren ähnlich sind. Man erkennt, daß unter den festen Stoffen der die Wärme am schlechtesten leitende Kiesolgurstein (in Luft) etwa dieselbe Wärmeleitfähigkeit besitzt wie gasförmiger Wasserstoff, der bei fast allen Hochdruck-

¹⁾ In gewissen Fällen könnte man natürlich von großen porösen Stücken definierter geometrischer Form (Platten, Rohre) die Wärmeleitfähigkeit nach bekannten Methoden bestimmen und dann durch Zerlegen dieser Stücke den Katalysator oder das Trägermaterial gewinnen.

Tabelle 1. Wärmeleitkahlen λ , von gasförmigen und festen Stoffen bei 500° C.

Ziffer	Stoff	λ		Zitat
		keal m · h · grad	cal cm · s · grad	
1	H_2 bei 1 Atm.	0.32	$89 \cdot 10^{-4}$	Chem. Ing. I, 1 (1933) 326.
2	Luft bei 1 Atm.	0.044	$122 \cdot 10^{-4}$	Chem. Ing. I, 1 (1933) 326.
3	H_2O bei 1 Atm.	0.043	$119 \cdot 10^{-4}$	Chem. Ing. I, 1 (1933) 326.
	" " " " " " " " " " " "	0.064	$178 \cdot 10^{-4}$	B. Koen- und W. Furrz,
	" " " " " " " " " " " "	0.100	$278 \cdot 10^{-4}$	Wärme- und Kältetechn.
4	Kieselgurstein, 70% Porenvol.	0.12	$33 \cdot 10^{-4}$	nik 10.40, 113-117.
	" " " " " " " " " " " "	0.48	$13 \cdot 10^{-4}$	Chem. Ing. I, 1 (1933) 349.
5	Kaolin, Solamotte, Tonstein mit 54% SiO_2 , Porenvol. > 30%	0.6 - 1.0	$(17 - 28) \cdot 10^{-4}$	Chem. Ing. I, 1 (1933) 349.
6	Poriklas (MgO)	12	$33 \cdot 10^{-4}$	Chem. Ing. I, 1 (1933) 349.
	Magnesitstein, 30% Porenvol.	4	$11 \cdot 10^{-4}$	Chem. Ing. I, 1 (1933) 355.
7	Carborund	28	$78 \cdot 10^{-4}$	Chem. Ing. I, 1 (1933) 342.
	Carborundstein, 35% Porenvol.	17	$47 \cdot 10^{-4}$	Chem. Ing. I, 1 (1933) 355.
8	Quarzglas und andere Gläser .	≈ 12	$\approx 33 \cdot 10^{-4}$	Chem. Ing. I, 1 (1933) 330.
9	Elfen (80.2%) kompakt	30	$83 \cdot 10^{-4}$	Chem. Ing. I, 1 (1933) 357.
10	Korund (Al_2O_3)	43	$12 \cdot 10^{-4}$	Chem. Ing. I, 1 (1933) 349.

synthesen auftritt. Aus Ziffer 6 und 7 erkennt man, daß mit steigendem Porenvolumen die effektive Wärmeleitfähigkeit sinkt und daß diese bei 30% Porenvolumen nur mehr ein Drittel der Wärmeleitfähigkeit des kompakten Materials zu beitragen braucht. Bei Katalysatoren muß man jedoch mit noch kleineren Werten rechnen; denn einerseits ist bei ihnen ein Porenvolumen von 50% keine Seltenheit, andererseits sucht man bei der Kontaktherstellung möglichst jede Sinterung und damit Brückenbildung zwischen den einzelnen Gerdstücken zu vermeiden, während dieser letztere Punkt bei feuerfesten Steinen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Hat man es insbesondere mit dem Fe-Katalysator bei der NH_3 -Synthese zu tun, so benutzt man dabei in der Regel noch Zusätze, wie z. B. Al_2O_3 , das die einzelnen Fe-Kristalle (10^{-4} cm Durchmesser) voneinander trennen soll, damit aber auch die Wärmeleitfähigkeit gegenüber kompaktem Fe herabsetzt.

Tabelle 2. Abschätzung der inneren Kontakt-

Reaktion	$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3$	$N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$
Druck (Atm.)	1	200
Temperatur ($^{\circ}$ abs.)	773	773
Ausgangsgas	$7 SO_2 + 10 O_2 + 83 N_2$	$25 N_2 + 75 H_2$
Gleichgewichtsgas	$7 SO_3 + 7 O_2 + 86 N_2$	$20 NH_3 + 20 N_2 + 60 H_2$
c_{jR} (mol/cm ³) ^{*)}	$SO_2: 1 \cdot 10^{-4}$	$N_2: 787 \cdot 10^{-4}$
c_{j0} (mol/cm ³) ^{*)}	$SO_3: \approx 0$	$N_2: 630 \cdot 10^{-4}$
$(c_{jR} - c_{j0})$ (mol/cm ³)	$SO_2: 1 \cdot 10^{-4}$	$N_2: 157 \cdot 10^{-4}$
D_{jg} (cm ² /s)	$\approx 1 \cdot 0$	$\approx 2 \cdot 10^{-2}$
D_{ji} (cm ² /s)	$\approx 5 \cdot 10^{-2}$	$\approx 1 \cdot 10^{-2}$
Kontakt	V_2O_5 auf keramischem Träger	$Fe-Al_2O_3-K_2O$
γ (cal/cm ² · s · grd)	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Q/ν_j (cal/mol)	$23 \cdot 10^4$	$13 \cdot 10^4$
$s_{max} \approx \frac{Q D_{ji} (c_{jR} - c_{j0})}{\nu_j \lambda_i}$	$0.42^{\circ} C$	$0.20^{\circ} C$

Als ganz rohe Schätzung könnte man bei 500^o C für einen metallischen Katalysator mit oxydischen Zuschlägen wohl $\lambda_i \approx 1 \cdot 10^{-2}$

annehmen, für einen oxydischen oder sulfidischen dagegen $\lambda_i \approx 3 \cdot 10^{-3}$

Diese Zahlenwerte wurden in Tabelle 2 benutzt, in der für einige bekannte Synthesereaktionen die möglichen inneren Kontaktkornüberhitzungen abgeschätzt wurden. Sie sind auffallend gering (letzte Zeile der Tabelle 2) und für die SO₂-Kontaktsynthese bzw. Benzinsynthese bei Atmosphärendruck sowie die Hochdrucksynthesen von gleicher Größenordnung. Der Grund dafür liegt darin, daß in Gleichung (17) stets das Produkt $D_{ji} \cdot (c_{jR} - c_{j0})$ vorkommt, und dieses ist vom Druck unabhängig, wenn sich der innere Diffusionskoeffizient D_{ji} genau so wie der Diffusionskoeffizient D_{jg} in der unbegrenzten Gasphase umgekehrt proportional dem Druck verändern würde. Dieses wurde in Tabelle 2 der Einfachheit halber einmal angenommen ($D_{ji} = \frac{1}{20} D_{jg}$), braucht aber in Wirklichkeit nicht der Fall zu sein, da die Oberflächendiffusion noch mitspielen kann. Dann also müßte man mit höheren Überhitzungstemperaturen rechnen. Ferner bekäme man beim SO₂-Kontaktprozeß größere s_{max} -Werte, wenn man nicht von dem natürlichen Röstgas mit 83% N₂ ausginge,

*) Chem. Ing. III, 4 (1939) 131, Fig. 131. *) Die Abweichungen vom idealen Gasgesetz wurden wegen der erheblich größeren Unsicherheiten bei D_{ji} und λ_i vernachlässigt.

Kornüberhitzung bei einigen Synthesen.

$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	$4CO + 9H_2 \rightarrow C_4H_{10} + 4H_2O$
1000	240	1
773	673	677
$25N_2 + 75H_2$	$33CO + 67H_2$	$21CO + 60H_2$
$57NH_3 + 11N_2 + 32H_2^{10)}$	$10CH_3OH + 30CO + 60H_2^{10)}$	$5CO + 11H_2 + 17O_2 + 67H_2O^{11)}$
$N_2: 394 \cdot 10^{-3}$	$CO: 143 \cdot 10^{-3}$	$CO: 855 \cdot 10^{-3}$
$N_2: 173 \cdot 10^{-3}$	$CO: 130 \cdot 10^{-3}$	$CO: 105 \cdot 10^{-3}$
$N_2: 221 \cdot 10^{-3}$	$CO: 13 \cdot 10^{-1}$	$CO: 550 \cdot 10^{-3}$
$\approx 4 \cdot 10^{-3}$	$\approx 2 \cdot 10^{-3}$	26
$\approx 2 \cdot 10^{-4}$	$\approx 1 \cdot 10^{-3}$	013
$Fe-Al_2O_3-K_2O$	ZnO	$(Fe-Co-ThO_2)$
$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$
$13 \cdot 10^1$	$23 \cdot 10^1$	$42 \cdot 10^1$
$057^\circ C$	$10^\circ C$	$30^\circ C$

sondern von dem unverdünnten stöchiometrischen Gemisch $2SO_2 + O_2$. Bei den beiden Hochdrucksynthesen sieht man ferner, daß wegen der relativ ungünstigen Lage der Gleichgewichte die Differenz $c_{jR} - c_{jO}$ keineswegs mit c_{jR} selbst identisch wird, wie in Gleichung (18) angenommen wurde. Schließlich bekäme man noch höhere Übertemperaturen, wenn die effektiven Wärmeleitfähigkeiten λ_1 unter den angenommenen Werten von $3 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1 \cdot 10^{-2}$ lägen. Bei dem SO_2 -Kontaktprozeß (Spalte 2) und vielleicht auch bei der NH_3 - und Butansynthese (Spalten 3 und 4) wäre das noch denkbar, bei der CH_3OH -Synthese (Spalte 5) jedoch kaum, da λ_1 selbstverständlich nicht unter den Wert für gasförmigen H_2 herabsinken kann. Daß die Butansynthese in der letzten Spalte von Tabelle 2 eine höhere Übertemperatur ergibt, beruht hauptsächlich auf der größeren Reaktionswärme und der größeren Ausbeute.

Zusammenfassend können wir aus Tabelle 2 schließen: Die in Kontaktkörnern auftretenden Überhitzungstemperaturen sind, soweit es die wärmeleitungsmäßig erfassbaren mittleren Gerüstteile betrifft, im allgemeinen klein. Es müssen schon außergewöhnliche Verhältnisse vorliegen (wie z. B. besonders starke Oberflächendiffusion, sehr großes Porenvolumen und damit geringe innere Wärmeleitfähigkeit, kein

¹⁰⁾ Chem. Ing. III, 4 (1939) 140, Fig. 15. ¹¹⁾ Chem. Ing. III, 1 (1937) 170: die dort angegebene Gleichgewichtszusammensetzung erfüllt allerdings die angeführte Formel für die Gleichgewichtskonstante nicht für $T=538^\circ$, sondern 577° ab.

Wasserstoff, möglichst 100%iger Umsatz, besonders hohe Reaktionswärme usw.), wenn Übertemperaturen von 10°C oder mehr auftreten sollen. Zu diesem Ergebnis war auch schon Herr Prof. Dr. CARL WAGNER (Darmstadt) gelangt, wie er mir gesprächsweise mitteilte.

Allerdings bleibt immer noch die eine Frage offen: Ist die Temperatur oder jetzt besser die Wärmebewegung des einzelnen aktiven Zentrums, an dem sich die Reaktion abspielt, identisch mit der behandelten Gerüsttemperatur oder nicht? Diese Frage ist keineswegs so einfach zu beantworten. Für sie wird wesentlich sein, in welcher Weise das einzelne aktive Zentrum an oder im Kontaktkorngerüst verankert ist. Es wäre wohl lohnend, auch dieses Problem einmal näher zu verfolgen, wobei man allerdings jetzt in stärkerem Maße atomistische Vorstellungen (wie z. B. Wärmeleitung in einer Atomkette usw.) heranziehen müßte.

Die Arbeit ist im Anschluß an anregende Unterhaltungen mit Herrn Prof. Dr. CARL WAGNER (Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt) entstanden, für die ich ihm herzlich danke.

Braunschweig, Institut für Motorenforschung der Luftfahrt-
forschungsanstalt Hermann Göring.