

# Über die katalytische Ammoniakoxydation und schnellverlaufende katalytische Prozesse

## Mitteilung 15. Berechnung des Umsatzes in gasdurchströmten Rohren und Netzen

Von Dr. LEONID ANDRUSSOW, Paris

Strömen Gase mit reaktionsfähigen Bestandteilen durch Rohre, an deren Wandungen der Prozeß katalysiert wird, so sind für schnell verlaufende Reaktionen Diffusionsvorgänge innerhalb des Gases geschwindigkeitsbestimmend. Es werden Gleichungen angegeben, die den Umsatz in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, dem Diffusionskoeffizienten des im Unterschuß vorhandenen Reaktionsteilnehmers und den Ausmaßen des durchströmten Rohres darstellen. Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten werden auf Gasreaktionen übertragen, die beim Strömen durch Siebe und hintereinanderliegende Netze katalysiert werden.

### A. Umsatzgleichungen

Strömt ein reaktionsfähiges Gasgemisch an einer Katalysatoroberfläche vorbei, so ist für den Konzentrationsabfall der im Unterschuß vorhandenen Komponente (in der Strömungsrichtung) die Diffusionsgeschwindigkeit dieser Komponente maßgebend<sup>1-4</sup>), wenn die Geschwindigkeit der Reaktion diejenige des Diffusionsvorganges übersteigt. Verläuft die Reaktion bis zum Gleichgewicht, so gilt die allgemeine Gleichung 1, wie ich am Beispiel der Schwefeldioxyd-Oxydation zu Schwefeltrioxyd bereits gezeigt habe<sup>5</sup>).

Als Katalysatoroberfläche diene die Wandung eines Rohres (Radius  $a$ ) oder zwei Platten (Abstand  $2a$ ). Ist  $\varphi_z$  der Umsatz (in Bruchteilen der Anfangskonzentration  $\rho_0$  der Unterschußkomponente), wenn das Gasgemisch den Weg  $z$  (in cm) zurückgelegt hat, so gilt:

$$\varphi_z = (1 - \Phi_z) \int_0^z (\rho_0 - \rho_{az}) dz \text{ mit } \Phi_1 = A_1 e^{-\frac{Dz}{a^2 v}} + A_2 e^{-\frac{B_1 Dz}{a^2 v}} + A_3 e^{-\frac{B_2 Dz}{a^2 v}} + A_4 e^{-\frac{B_3 Dz}{a^2 v}} + \dots \quad (1)$$

$\rho_{az}$  bedeutet die Konzentration der Unterschußkomponente unmittelbar an der Katalysatoroberfläche im Abstand  $z$ ; bei großen  $z$  wird die Gleichgewichtskonzentration erreicht ( $\rho_{az} = \rho_{GL}$ ) bzw. um  $\Delta\rho$  überschritten ( $\rho_{az} = \rho_{GL} + \Delta\rho$ , vgl. <sup>5</sup>)). Bei praktisch momentan und vollständig verlaufenden katalytischen Prozessen (Oxydation von Ammoniak, Blausäure, Dicyan, Wasserstoff, Chlorierung von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen usw.) ist die Gleichgewichtskonzentration unmeßbar klein, so daß  $\rho_{az} \sim 0$  angenommen werden kann. Der Umsatz hängt dann nur von dem dimensionslosen Faktor  $f = Dz/a^2 v$  ab, wobei  $D$  in  $\text{cm}^2/\text{sec}$ , den Diffusionskoeffizienten der im Unterschuß vorhandenen Reaktionskomponente bedeutet. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $v$  ist auf den ganzen Querschnitt bezogen.

Die Koeffizienten  $A_1, A_2, A_3 \dots B_1, B_2, B_3 \dots$  müssen jeweils durch Integration der Kontinuitätsgleichung ermittelt werden: für den in der Technik wichtigsten Fall schneller Strömungen mit parabolischem Geschwindigkeitsprofil<sup>1,6</sup>) und in Rohren mit kreisförmigem Querschnitt gelten bei  $\rho_{az} \sim 0$  die Gleichungen 2 und 3:

$$\varphi_z = (1 - \Phi_z) \rho_0; \Phi_z = 0,8e^{-\frac{3,656 Dz}{a^2 v}} + 0,1e^{-\frac{22,3 Dz}{a^2 v}} + 0,04e^{-\frac{49 Dz}{a^2 v}} + \dots \quad (2)$$

Soll der Umsatz auf die pro Zeiteinheit durchgeleitete Gasmenge  $G = a^2 \cdot v$  bezogen werden, so ist

$$\varphi_z = (1 - \Phi_z) \rho_0; \Phi_z = 0,8e^{-\frac{11,48 Dz}{G}} + 0,1e^{-\frac{70 Dz}{G}} + 0,04e^{-\frac{154 Dz}{G}} \quad (3)$$

In Tabelle 1 und 2 sind die Umsätze in Abhängigkeit von dem dimensionslosen Faktor  $f$  zusammengestellt. Die Werte gelten für Rohre oder durchlöcherter Siebe mit kreisförmigem Querschnitt. Gleichung 3 ist auch auf Rohre mit einem regulär-sechseckigen Querschnitt anwendbar.

<sup>1</sup>) L. Andrusow, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2005 [1927].

<sup>2</sup>) Derselbe, diese Ztschr. 63, 21 [1951].

<sup>3</sup>) Derselbe, Bull. Soc. Chim. France 18, 45 [1951].

<sup>4</sup>) Derselbe, ebenda 18, 50 [1951].

<sup>5</sup>) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., erscheint demnächst.

<sup>6</sup>) Über die Ausführungen der Integration unter Einführung der Zylinderkoordinaten siehe J. S. Townsend, Philos. Mag. J. Sci. (5) 45, 453 [1898] u. Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, 193, 129 [1900]; sowie L. Graetz, Wiedem. Annalen 18, 79 [1883].

f	$\Phi_z$ in %	f	$\Phi_z$ %	f	$\Phi_z$ %	f	$\Phi_z$ %
0,005	90,7	0,12	52,3	0,45	15,4	0,95	2,48
0,01	87,7	0,13	50,4	0,50	12,9	1,0	2,08
0,02	82,4	0,14	48,5	0,55	10,7	1,1	1,46
0,03	77,8	0,16	45,0	0,558	10,0	1,198	1,00
0,04	73,8	0,18	41,6	0,60	8,9	1,2	0,98
0,05	70,2	0,20	38,7	0,65	7,44	1,3	0,70
0,06	67,1	0,25	32,0	0,70	6,19	1,4	0,49
0,07	64,2	0,27	30,0	0,75	5,16	1,5	0,33
0,08	61,5	0,30	26,7	0,80	4,30	1,6	0,24
0,09	58,9	0,35	22,2	0,85	3,60	1,64	0,20
0,10	56,6	0,38	20,0	0,90	2,95	1,7	0,17
0,11	54,4	0,40	18,6			1,83	0,10
						1,9	0,078

Tabelle 1

$\Phi_z$ -Werte in Abhängigkeit vom Faktor  $f = Dz/a^2 v$ , berechnet nach Gleichung 2 (Umsatz  $\varphi = 100 - \Phi_z$  in % der Anfangskonzentration  $\rho_0$ )

$\varphi$ %	f	$\varphi$ %	f	$\varphi$ %	f	$\varphi$ %	f
10	0,003	75	0,098	96	0,260	99,2	0,40
20	0,005	80	0,113	97	0,284	99,4	0,43
30	0,016	85	0,143	97,5	0,300	99,6	0,47
40	0,022	90	0,177	98	0,318	99,7	0,49
50	0,041	91	0,186	98,5	0,340	99,8	0,53
55	0,050	92	0,196	99	0,383	99,9	0,58
60	0,060	93	0,208				
65	0,071	94	0,223				
70	0,084	95	0,240				

Tabelle 2

Umsatz  $\varphi$  in Abhängigkeit vom Faktor  $f$ , berechnet nach Gleichung 3

Ähnlichkeitsbetrachtungen erlauben einen Übergang von sechseckigen Rohren oder vielmehr von Wabengittern auf Netze (vgl. Abschn. E).

In Bild 1 ist  $\log \varphi_z$  bzw.  $\log \Phi$  gegen  $f$  aufgetragen. Man erhält nahezu gerade Linien (abgesehen vom Anfang der Kurve bei kleinen  $f$ -Werten).

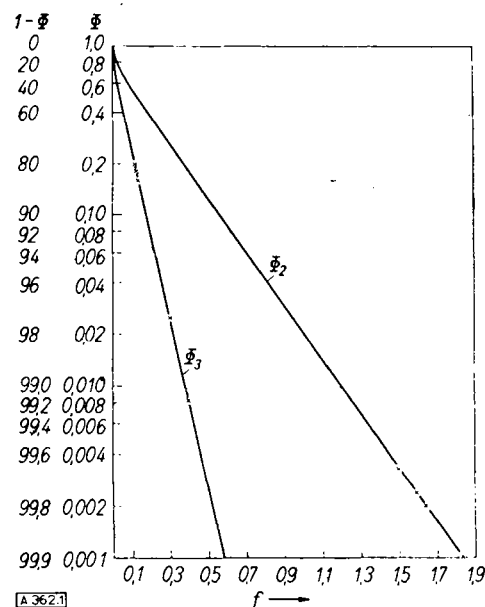


Bild 1

$\log \varphi_z$  bzw.  $\log \Phi$  ( $\varphi = 1 - \Phi$  in %) in Abhängigkeit vom dimensionslosen Faktor  $f$  (nach Gleichung 2 und 3)

Bei laminarer Strömung hat man die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in einer Entfernung von  $a/\sqrt{2}$  von der Rohrwand. Bei turbulenter Strömung (s. 1)) ist die Strömungsgeschwindigkeit in der Mitte des Rohres nahezu gleichmäßig, dafür fällt sie in der Nähe der Katalysatoroberfläche viel steiler ab<sup>7)</sup>. Bei Turbulenz kann für rohe Schätzungen der Koeffizient  $A_1$  um 15–20% kleiner angenommen werden, die B-Koeffizienten sowie  $A_2$  und  $A_3$  können jedoch unverändert bleiben.

Die Verteilung der am Katalysator gebildeten Endprodukte auf den ganzen Querschnitt des Rohres wird durch eine große lineare Strömungsgeschwindigkeit begünstigt; d. h. daß die Wegdiffusion z. B. des am Katalysator entstandenen Stickoxyds und Wassers nahezu in demselben Maße vor sich geht wie das Herandiffundieren des Ammoniaks. Somit ist das Konzentrationsgefälle der Endprodukte von der Rohrwand zur Mitte verhältnismäßig gering, und man kann in erster Linie annehmen, daß die Konzentration des Stickoxyds und des Wassers mehr oder weniger gleichmäßig auf den ganzen Querschnitt verteilt ist.

Bei sonst gleichen Bedingungen (insbes. gleicher Temperatur und Strömungsverteilung) ist die für einen bestimmten Umsatzgrad notwendige Strecke  $z$  nahezu unabhängig von der Anfangskonzentration der Unterschußkomponente. Das gilt am genauesten bei verdünnten Systemen<sup>8)</sup>; bei konzentrierten dagegen machen sich Änderungen der Diffusionskoeffizienten und eine eventuelle Volumenzu- bzw. -abnahme bemerkbar. Eine größere Wärmeentwicklung erschwert hier das Einhalten isothermer Verhältnisse. Jedoch stellt sich bei einem stationären Vorgang eine konstante räumliche Temperatur- und Konzentrationsverteilung ein.

### B. Ermittlung des Diffusionskoeffizienten

Zur Berechnung des Umsatzes sind nach Gleichung 1–3 die Diffusionskoeffizienten erforderlich. Letztere sind bis jetzt nur lückenhaft und zum Teil mit ungenügender Genauigkeit experimentell gemessen. Mit Hilfe der von mir unlängst<sup>8,9)</sup> vorgeschlagenen Näherungsgleichungen 5 und 6 ist es möglich, die Diffusionskoeffizienten einer großen Anzahl von Molekeln bis auf einige % Genauigkeit zu berechnen.

Für den Diffusionskoeffizienten  $D_{jk}$  einer Komponente  $j$  in eine Komponente  $k$  bei 0° C und Atmosphärendruck wurde gefunden:

$$D_{jk} = \frac{273,1}{760} \cdot \frac{17,2 (1 + \sqrt{M_j} + \sqrt{M_k})}{(V_j^{1/3} + V_k^{1/3})^2 \sqrt{M_j M_k}} \text{ cm}^2/\text{sec.} \quad (4)$$

Die Molvolumina  $V$  können durch Addition der Atomvolumina ermittelt werden. Das Molvolumen  $V$  dividiert durch die Loschmidt'sche Zahl ist als Würfel, der im Durchschnitt eine Molekel enthält, zu betrachten.  $V^{1/3}$  kann als mittlerer freier Stoßquerschnitt gelten. Abweichungen von mehr als 2–3% sind im wesentlichen auf die mangelnde Kenntnis der tatsächlichen volumetrischen Verhältnisse zurückzuführen. Die Molekulargewichte  $M_j$  und  $M_k$  und die mit ihnen im Zusammenhang stehenden Quadrate der Molekulargeschwindigkeiten sind erfreulicherweise sehr genau bekannt.

In Tabelle 3 sind die Diffusionskoeffizienten von Ammoniak in Sauerstoff, Stickstoff und Luft ( $D_{jk}$ ), sowie die Selbstdiffusionskoeffizienten ( $D_{jj}$ ) dieser Substanzen zusammengestellt<sup>10)</sup>.

<sup>7)</sup> Turbulenz fängt in engeren Röhren erst bei recht großen Strömungsgeschwindigkeiten  $v_{kr}$  an; letztere können statt durch die kinematische Zähigkeit (nach Reynolds, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, 174, 935 [1885]) auch durch die in unseren Gleichungen benutzten Diffusionskoeffizienten ausgedrückt werden, da bekanntlich  $D = \epsilon v$  ist;  $v$  = kinematische Zähigkeit,  $\epsilon$  = Stoffkonstante oder „Gleitzahl“, die im allgemeinen zwischen 1,31 und 1,46 liegt. Hohe Temperaturen begünstigen das Auftreten von Turbulenz, was bei der Oxydation von Ammoniak mit reinem Sauerstoff im Molverhältnis etwa  $1/1$  (höchster Temperaturanstieg) besonders hervortritt<sup>11)</sup>.

Bemerkung nach der Korrektur (1. 7. 1951). In demnächst erscheinenden Mitteilungen werden für eine Reihe von Stoffen (incl. den Edelgasen) Diffusions- und Selbstdiffusionskoeffizienten, Stoßdurchmesser, Gleitzahl  $\epsilon$ , Temperaturexponenten usw. ermittelt und tabellarisch mitgeteilt. Diese Werte können zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten und Zähigkeiten beliebiger Kombinationen der Komponenten Verwendung finden.

<sup>8)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 566 [1950].

<sup>9)</sup> Ebenda 55, 51 [1951].

<sup>10)</sup> Den Berechnungen wurde als mittlerer Stoßdurchmesser für Stickstoff  $V^{1/3} = 3,0$  (statt 3,15 wie früher) zu Grunde gelegt. Die nach Gleichung 4 bzw. 5 berechneten Diffusionskoeffizienten verschiedener Substanzen in Sauerstoff sind im Vergleich zu den experimentell gemessenen um einige Prozente zu hoch. Auch besteht hier eine Diskrepanz von etwa 3% zwischen den nach Gleichungen 4 und 5 ermittelten Werten.  $V^{1/3} = 2,55$  statt 2,46 für die Sauerstoffmolekel würde vielleicht am besten den bisherigen Befunden entsprechen. Gleichung 5 ist recht empfindlich bezüglich der Differenz  $V_j^{1/3} - V_k^{1/3}$ ; die Atomvolumina verhalten sich bei tiefsiedenden Substanzen nicht additiv (das spielt bes. für die Ermittlung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasserstoff eine Rolle).

	M	$\sqrt{M}$	$V^{1/3}$	$V^{2/3}$	$D_{jj}$	$D_{jk}$ nach Gl. 6	$D_{jk}$ nach Gl. 5
Ammoniak	17,03	4,123	2,91	8,41	0,205		
Stickstoff	28,02	5,292	3,00	9,00	0,145	0,174	0,174
Sauerstoff	32,00	5,657	2,46	6,05	0,200	0,211	0,205 <sup>11)</sup>
Luft (mittel)	28,96	5,381	2,89	8,35	0,156	0,182	

Tabelle 3

Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_{jj}$  und Diffusionskoeffizienten  $D_{jk}$  von Ammoniak in Stickstoff, Sauerstoff und Luft, berechnet nach Gleichung 5 und 6

### Die Gleichung

$$D_{jk} = \frac{1}{\frac{\beta_j}{(1 + \beta_k \delta) D_{kk}} + \frac{0,5 \delta^2}{(1 + \beta_j \delta) D_{jj}}} \quad (5)$$

mit

$$\beta_j = \frac{\sqrt{M_j}}{\sqrt{M_j} + \sqrt{M_k}}, \quad \beta_k = 1 - \beta_j, \quad \delta = \frac{V_j^{1/3} - V_k^{1/3}}{V_j^{1/3} + V_k^{1/3}}, \quad V_j > V_k$$

ermöglicht, aus  $D_{jj}$  und  $D_{kk}$  zweier Molekelarten den Diffusionskoeffizienten der beiden Komponenten ineinander mit guter Genauigkeit zu ermitteln. In meiner Mitteilung<sup>8)</sup> sind die  $D_{jj}$ -Werte für eine Anzahl von Molekeln tabellarisch zusammengestellt. Aus diesen Selbstdiffusionskoeffizienten kann nach (5) für alle möglichen binären Kombinationen  $D_{jk}$  errechnet werden. Auch für die Diffusion einer dieser Komponenten in ein beliebiges Gemisch ist Gleichung (5) anwendbar (s. 9 u. 5)), wobei für  $M$ ,  $V$  und  $D_{kk}$  Mittelwerte einzusetzen sind.

Die in Tabelle 4 zusammengestellten Diffusionskoeffizienten von Ammoniak in Sauerstoff, Stickstoff und Luft bei 700 bis 1200° C wurden mit einem Temperaturexponenten 1,78 berechnet, der die tatsächliche Temperaturabhängigkeit am besten wiedergibt<sup>8)</sup>.

in	$D_0$	$D_t$ bei 700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°
O <sub>2</sub>	0,205	1,976	2,343	2,745	3,176	3,639	4,11
N <sub>2</sub>	0,174	1,677	1,989	2,330	2,697	3,078	3,65
Luft	0,182	1,754	2,081	2,437	2,836	3,230	3,49

$D_t'$ bei 700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°
0,553	0,596	0,640	0,697	0,722	0,781
0,472	0,503	0,543	0,578	0,612	0,647
0,493	0,530	0,568	0,604	0,640	0,677

Tabelle 4

Diffusionskoeffizienten von Ammoniak in Sauerstoff, Stickstoff und Luft bei verschiedenen Temperaturen

$D_0$  bezieht sich auf 0° und 760 Torr;  $D_t = D_0 (1 + \alpha t)^{1,78}$

$D_t' = D_0 (1 + \alpha t)^{0,78}$  — reduzierter Diffusionskoeffizient, darf nur mit  $v_0$  bzw.  $G_0$  benutzt werden

Daneben sind die sog. reduzierten Diffusionskoeffizienten  $D'$  angeführt, welche die Berechnung der Diffusion in strömenden Gasen erleichtern. Sie dürfen nur mit der auf 0° und 760 Torr umgerechneten Strömungsgeschwindigkeit  $v_0$  bzw.  $G_0$  angewandt werden.

### C. Korrektur des Diffusionskoeffizienten und der Strömungsgeschwindigkeit

Oft ist nicht so der absolute Wert des Diffusionskoeffizienten als seine relative Veränderung im Laufe des Prozesses interessant. Der Diffusionskoeffizient hängt außer von der Temperatur von der Gaszusammensetzung unmittelbar an der Katalysatoroberfläche ab. Diese Zusammensetzung ist für verschiedene Umsetzungsgrade bei der Ammoniak-Oxydation in Tabelle 5 (Spalte 2–5) angegeben. Ferner ist der Diffusionskoeffizient von Ammoniak in die entsprechenden Gemische O<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>–NO–H<sub>2</sub>O angeführt (berechnet nach Gleichung 5 unter Verwendung der Werte aus Tabelle 3, vgl. unter B). Er wächst für ein 10proz. Ammoniak-Luftgemisch mit dem Umsatz. Der Korrekturfaktor beträgt maximal = + 3,7% (bei  $\phi = 99,9\%$ ).

<sup>11)</sup> Einige Beispiele für Korrekturen bei der Oxydation von Blausäure und Schwefeldioxyd sind in früheren Arbeiten gegeben<sup>8, 9)</sup>.

Umsatz: (in Mol)	Zusammensetzung der Gasphase am Katalysator (in Mol)							$D_0$ für $\text{NH}_3$
	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{NO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$M_k$	$D_{kk}$	$V_k^{1/3}$	
0,01	0,2081	0,7894	0,0010	0,0015	28,96	0,156	2,88	0,182
0,20	0,1794	0,7719	0,0195	0,0292	28,45	0,158	2,87	0,183
0,40	0,1514	0,7533	0,0381	0,0572	28,11	0,161	2,87	0,184
0,60	0,1246	0,7360	0,0558	0,0836	27,78	0,164	2,86	0,185
0,80	0,0991	0,7191	0,0727	0,1091	27,44	0,166	2,85	0,187
0,999	0,0746	0,7032	0,0889	0,1333	27,14	0,168	2,85	0,189

Tabelle 5

Änderung des Diffusionskoeffizienten  $D_0$  von Ammoniak in ein  $\text{O}_2$ - $\text{N}_2$ - $\text{NO}$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch mit wachsendem Umsatz ( $D_0$  bezieht sich auf  $0^\circ$  und 760 Torr;  $M_k$ ,  $D_{kk}$  und  $V_k^{1/3}$  sind Mittelwerte für das Gasgemisch). Ausgangsgemisch: 10% Ammoniak und 90% Luft

Die Reaktion  $2\text{NH}_3 + 2,5\text{O}_2 = 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$  ist mit einer Volumenzunahme von 0,25 Mol je Mol umgesetzten Ammoniaks verbunden. Daraus ergibt sich für die lineare Strömungsgeschwindigkeit ein Korrekturfaktor  $\gamma_v = 1 + \varphi \rho_0 \cdot 0,25$ , wobei  $\varphi$  den Umsatz und  $\rho_0$  die Anfangskonzentration von Ammoniak in Molenbrüchen bedeuten. Für ein 10proz. Ammoniak-Luftgemisch ( $\rho_0 = 0,1$ ) beträgt  $\gamma_v$  bei vollständigem Umsatz 1,025.

Da der Umsatz in gasdurchströmten Rohren nach Gleichung 1-3 von dem Verhältnis  $D/v$  bzw.  $D/G$  abhängt, so wird die Änderung des Diffusionskoeffizienten in diesem Falle bis auf + 1,2% durch die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit ausgeglichen ( $\gamma_D/\gamma_v = 1,037/1,025 = 1,012 = \gamma_i$ ).

Ein derartiges gegenseitiges Kompensieren kommt manchmal vor, z. B. bei der Oxydation von Cyanwasserstoff mit Luft oder Sauerstoff, die mit einer Volumenabnahme verbunden ist<sup>11)</sup>. Dagegen bleibt bei der Ammoniak-Oxydation bei einem Gemisch aus 20% Ammoniak, 30% Sauerstoff und 50% Wasserdampf der Diffusionskoeffizient nahezu unverändert ( $D_0 = 0,236$  bei  $\varphi = 0$  und  $\varphi = 99\%$ ), so daß nur die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit durch Volumenzunahme um maximal 5% zu berücksichtigen ist.

### D. Regeln für katalytische Prozesse in gasdurchströmten Rohren

Bei Anwendung der Gleichungen 1-3 muß streng genommen die Gasströmung in der z-Richtung sehr viel größer sein, als die Diffusionsströmung zum Katalysator. Ferner sind die Berechnungen um so genauer, je größer die Länge der Rohre im Verhältnis zu deren Durchmesser ist. Große Strömungsgeschwindigkeit verhindert die Gegendiffusion und begünstigt den Ausgleich der Temperatur und der Konzentration der gebildeten Endprodukte.

1) Bei gleichem Gasdurchsatz sind die für einen bestimmten Umsatz  $\varphi_z$  notwendigen Rohrlängen  $z$  für verschiedene Rohrdurchmesser praktisch gleich.

Nehmen wir als Beispiel den Durchsatz von 1,81/h ( $G_0 = 0,5 \text{ cm}^3/\text{sec.}$ ) eines aus 10% Ammoniak und 90% Luft bestehenden Gemisches durch Platinrohre bei  $900^\circ \pm 30^\circ$  mit  $\varphi = 99\%$ . Aus Tabelle 2 bzw. Bild 1 entnimmt man  $f = 0,383$ . Die Länge  $z$  des benötigten Rohres ergibt sich nach  $f = D' z/G$  zu 0,336 cm, wobei der reduzierte Diffusionskoeffizient  $D' = 0,568$  für Ammoniak gegen Luft bei  $900^\circ$  der Tabelle 4 entnommen wurde. Nach Gleichung 2 (Tabelle 1 bzw. Bild 1) beträgt der Wert des dimensionslosen Faktors  $f$  bei 99proz. Umsatz 1,198. Für eine Kapillare von 0,02 cm Durchmesser errechnet sich die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit für unser Beispiel zu  $v_0 = G_0/\pi a^2 = 1592 \text{ cm/sec.}$ ; für die Länge der Kapillare erhält man  $z = f a^2 v_0/D' = 0,336 \text{ cm.}$

Im Bild 2 sind drei Platinrohre von 6 mm Länge und einem Durchmesser von 0,2; 0,28 und 0,6 mm sowie ein konisches Rohr,

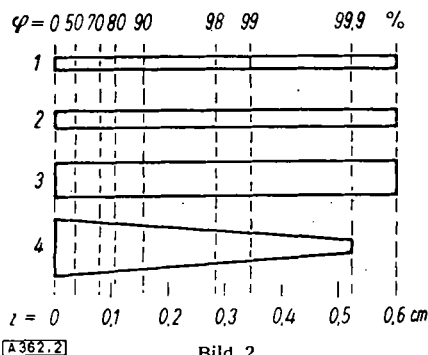


Bild 2

Gleiche z-Werte für denselben Umsatz  $\varphi$  (in %  $\varphi_0$ ) bei gleichem Durchsatz  $G_0$  in Rohren mit verschiedenem Durchmesser. Ausgangsgemisch: 10%  $\text{NH}_3$  + 90% Luft; Temperatur  $900^\circ \text{C}$ ;  $G_0 = 0,5 \text{ cm}^3/\text{sec.}$

von 5,2 mm Länge und einem Durchmesser von 1,2 mm am Anfang und 0,2 mm am Ende dargestellt. Für alle diese Rohre wurden die z-Werte berechnet für Umsetzungsgrade von 50, 70, 80, 90, 99 und 99,9%. Wie aus Bild 2 ersichtlich ist, sind die z-Werte für alle Rohre gleich. Das gleiche Ergebnis wurde für die in Bild 3 gezeigten Rohre gefunden.

2) die Verweilzeiten  $\tau = z/v_0 (1 + \alpha t)$  ändern sich umgekehrt proportional der Strömungsgeschwindigkeit und somit proportional dem Quadrat des Rohrdurchmessers. Für einen bestimmten Umsetzungsgrad ist die benötigte katalytische Oberfläche  $S = 2\pi a z$ . In Tabelle 6 sind  $\tau$  und  $S$  für die in Bild 2 dargestellten Verhältnisse angegeben. Zwischen Rohr 3) und 4) besteht ein bemerkenswerter Unterschied in der Verteilung des Umsatzes auf die katalytische Oberfläche und in den Verweilzeiten.

Rohr-Nr. (vgl. Bild 2)	2a in cm	für $\varphi = 99,9\%$		$\varphi = 90\%$		$v_0 \text{ cm/sec.}$
		$\tau \text{ sec.}$	$S \text{ cm}^2$	$\tau \text{ sec.}$	$S \text{ cm}^2$	
1	0,02	$0,75 \cdot 10^{-4}$	0,0326	$0,25 \cdot 10^{-4}$	0,0108	1592
2	0,028	$1,48 \cdot 10^{-4}$	0,0457	$0,47 \cdot 10^{-4}$	0,0158	812
3	0,06	$6,79 \cdot 10^{-4}$	0,0980	$2,25 \cdot 10^{-4}$	0,0326	177
4	0,1—0,02	$7,50 \cdot 10^{-4}$	0,0947	$3,96 \cdot 10^{-4}$	0,0326	64—1592

Tabelle 6

Verweilzeit  $\tau$  bei 90 und 99,9proz. Umsatz in Rohren mit verschiedenem Querschnitt. Ausgangsgemisch: 10%  $\text{NH}_3$  + 90% Luft; Temp.  $90^\circ \text{C}$ ;  $G_0 = 0,5 \text{ cm}^3/\text{sec.}$

(a = Rohrradius; S = Katalysatoroberfläche;  $v_0$  = auf  $0^\circ$  und 760 Torr umgerechnete Strömungsgeschwindigkeit)

3) Die Belastung  $d\varphi/dS = d\varphi/2\pi a dz$  der katalytischen Oberfläche nimmt bei gleichmäßigem Querschnitt nach einer e-Funktion ab.

Im Bild 3 ist unten ein düsenartiges Rohr abgebildet, dessen Längsprofil so gestaltet ist, daß etwa von  $\varphi = 40\%$  bis  $\varphi = 95\%$  der Umsatz je  $\text{cm}^2$  der katalytischen Oberfläche nahezu konstant ist<sup>12)</sup>; d. h. das Rohr verengt sich in dem Maße, wie sich  $d\varphi/dz$  verkleinert. Das Profil wurde graphisch aus Gleichung 3 ermittelt.

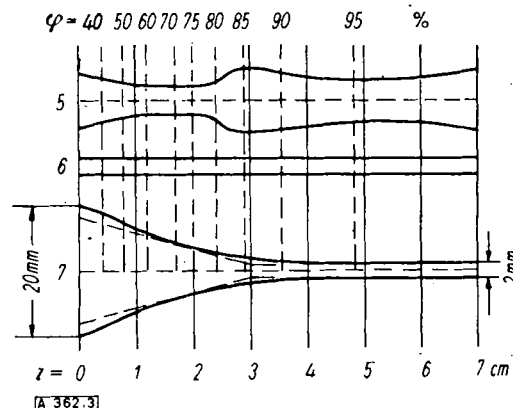


Bild 3

Gleiche z-Werte für denselben Umsatz  $\varphi$  bei gleichem Durchsatz  $G_0$ . Ausgangsgemisch: 20%  $\text{NH}_3$  + 80%  $\text{O}_2$ ;  $G_0 = 12,8 \text{ cm}^3/\text{sec.}$  bei  $900^\circ \text{C}$  oder  $14,4 \text{ cm}^3/\text{sec.}$  bei  $1100^\circ \text{C}$

Auch das gestrichelt angedeutete konische Rohr zeigt im Vergleich zu geraden Rohren eine recht gleichmäßige Belastung der katalytischen Oberfläche und kann unter anderem leichter auf eine konstante Temperatur gehalten werden.

<sup>12)</sup> Eine Tendenz zur Ausbildung solcher Profile mit gleichmäßiger Belastung der Oberfläche besteht in gasdurchströmten Rohren bei schnellverlaufenden Reaktionen, welche zwischen einer Gaskomponente und der Substanz der Rohrwand stattfindet. Bei meinen zahlreichen Versuchen über die Umsetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  mit Kohle unter Druck ( $\text{N}_2\text{O} + \text{C} = \text{N}_2 + \text{CO} + 46,7 \text{ Cal.}$  in Kohlekapseln verhältnismäßig großer Wandstärke bei hohen Temperaturen) wurde zunächst die Wandsubstanz am Anfang der Kapillare schneller verbraucht. Nach einiger Zeit kommt es zu einem stationären Zustand unter Ausbildung eines den im Bilde 3 ähnlichen Düsenprofils. Danach wird die Kohle nahezu gleichmäßig in Richtung der Strömung abgebaut. Je nach der Temperatur finden noch Reaktionen wie  $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{N}_2 + 87,28 \text{ Cal.}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO} - 74,2 \text{ Cal.}$  statt. Es handelt sich um Versuche über den Reaktionstyp Gas-feste Substanz. Aber auch in kinetischer Hinsicht ist die Reaktion sehr interessant, sie soll später in anderem Zusammenhang näher besprochen werden.

4) In Bild 4 ist die Verteilung des Umsatzes längs Rohren mit verschiedenem Durchmesser bei ein und derselben linearen Gasströmungsgeschwindigkeit  $v_0$  dargestellt.

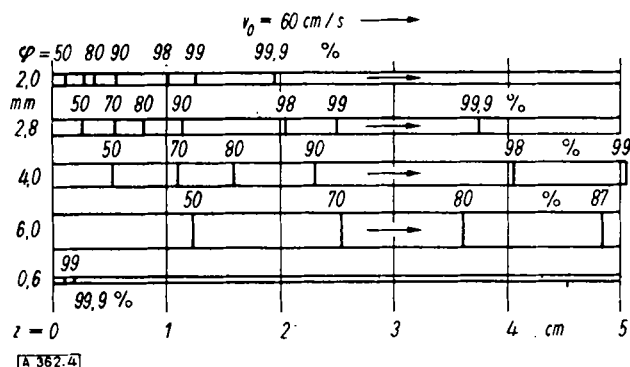


Bild 4

Umsatzverteilung bei Rohren verschiedenen Durchmessers bei gleicher Gasströmungsgeschwindigkeit. Ausgangsgemisch: 10%  $\text{NH}_3$  + 90% Luft; Temp.  $900^\circ\text{C}$ . Die Zahlen über den Teilstrichen bedeuten den jeweilig erreichten Umsatz  $\psi$ .

Die für die Ammoniak-Oxydation bei  $900^\circ\text{C}$  benötigten  $z$ -Werte für  $\varphi = 50, 70, 80, 90, 99$  und  $99,9\%$  sind in Platinrohren von 6 bis 0,6 mm Durchmesser durch Striche vermerkt. Diese  $z$ -Werte wurden für eine Geschwindigkeit  $v_0 = 60 \text{ cm/sec.}$  nach Gleichung 2 berechnet. Während bei  $a = 0,01 \text{ cm}$  ein 99proz. Umsatz bereits bei  $z = 0,13 \text{ mm}$  erreicht wird (Verweilzeit  $\tau = z/v = 5,02 \cdot 10^{-5} \text{ sec.}$ , Oberfläche  $S = 0,082 \text{ mm}^2$ ), wird für  $a = 1,4 \text{ mm}$   $z = 25,4 \text{ mm}$  benötigt ( $\tau = 0,98 \cdot 10^{-2} \text{ sec.}$ ,  $S = 2,20 \text{ cm}^2$ ). Bei einer Rohrlänge von etwa  $z = 20 \text{ mm}$  errechnen sich folgende Umsätze von Ammoniak zu Stickoxyd (ohne Berücksichtigung der N-Verluste): 2 mm-Rohr, 99,9%; 2,8 mm, 97,2%; 4,0 mm, 86,4%; 6 mm, 63%. Bei einem Rohr von 0,6 mm wird ein 99proz. Umsatz bereits bei  $z = 1,7 \text{ mm}$  erreicht, 50% bei 0,12, 70% bei 0,25, 80% bei 0,36, 90% bei 0,53 und 98% bei 0,95 mm.

Es ist leicht zu ersehen, daß bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit  $v_0$  für einen bestimmten Umsetzungsgrad die  $z$ -Werte sowie die Verweilzeiten mit  $a^2$  ( $a$  = Rohrradius) und die katalytische Oberfläche sogar mit  $a^3$  anwachsen. Bezieht man die Oberfläche auf die absolute Menge des umgesetzten Gasgemisches, so vergrößert sie sich einfach proportional  $a$ .

In der Praxis liegt bei Rohrbündeln insofern eine Verschärfung der soeben geschilderten Verhältnisse vor, als die mittlere Strömungsgeschwindigkeit sich nicht in sämtlichen Rohren einstellt; in engeren Rohren ist der Widerstand größer und daher auch die lineare Strömungsgeschwindigkeit geringer als in den weiteren Rohren. Deshalb tritt ein viel krasserer Unterschied bezüglich des Umsetzungsgrades auf. Während z. B. in einem 2,8 mm-Rohr, in Abweichung von den obigen Berechnungen (Bild 4), bei  $z = 2,5 \text{ cm}$  mehr als 99% umgesetzt werden ( $v_0$  ist hier kleiner als die mittlere Strömungsgeschwindigkeit), wird in dem 6 mm-Rohr ein Umsatz von weniger als 70% erreicht.

Die Umsetzung in einem Rohrbündel soll ausführlicher an anderer Stelle in Zusammenhang mit der Schwefeldioxyd-Oxydation besprochen werden. Hier sei nur auf den verfahrenstechnisch wichtigen Grundsatz hingewiesen: Rohrbündel, Gitter, Netze, gefüllte Rohre usw. müssen zwecks rationeller Ausnutzung der Katalysatoroberfläche einheitlich gestaltet werden<sup>13)</sup>.

#### E. Rohre mit sechseckigem Querschnitt, Wabenrohrbündel, Wabengitter

Die Betrachtungen über Rohre mit kreisförmigem Querschnitt sowie die Gleichungen 1–3 gelten mit großer Annäherung auch für Rohre, deren Querschnitt reguläre Polygone darstellen. In die Gleichung 2 muß ein mittlerer Radius  $\bar{a}$  eingesetzt werden, der sich aus der Beziehung Querschnittsfläche  $q = \pi \bar{a}^2$  ergibt. Für ein reguläres Sechseck<sup>14)</sup> gilt ferner: äußerer Radius = Kantenlänge  $b$ ; innerer Radius  $R_i = 0,5 b \cdot \text{ctg } 30^\circ = 0,5 \sqrt{3} b = 0,866 b$ ; Querschnitt  $q = 1,5 b \cdot \text{ctg } 30^\circ = 2,6 b$ ;  $\bar{a} = 0,91 b$ .

Einheitliche Rohre mit hexagonalem Querschnitt lassen sich derart zu einem Bündel zusammenlegen, daß der Raum völlig ausgefüllt wird. Dabei kann theoretisch die Wandstärke unend-

lich klein angenommen werden. Solche theoretischen Rohrbündel eignen sich besonders als Bezugsbasis für Berechnungen. Da bei einem stationären Zustand, abgesehen von Randstörungen, überall dieselben Bedingungen herrschen, genügt es, den Diffusionsvorgang lediglich in einem der vielen Sechseckrohre zu betrachten. Die Gleichungen 1–3 können auch auf  $\text{cm}^2$  des Gesamtquerschnitts  $Q$  des Wabenbündels bezogen werden. Letzteres kann man sich dabei in kleine Elemente oder Wabengitter von einer Höhe  $h$  unterteilt denken.

Wird durch ein (theoretisches) Wabenbündel oder mehrere genau aufeinander gelegte Wabengitter mit  $n$ -Maschen pro  $\text{cm}^2$  ein Gasgemisch (z. B. 10% Ammoniak, Rest Luft) mit einer Geschwindigkeit von  $v_0 \text{ cm/sec.}$  geleitet, so wird jedes Rohr bzw. jede Masche von einer Gasmenge  $G_0 = v_0/n \text{ cm}^3/\text{sec.}$  durchströmt. Der dimensionslose Faktor der Gleichung 3 wird dann  $f = D z/G = n D z/v$ . Somit kann gemäß

$$\varphi_z = (1 - \varphi_0) e^{-f}; \quad \varphi_0 = 0,8e^{-11,48 \frac{nD'z}{v_0}} + 0,1e^{-70 \frac{nD'z}{v_0}} - 0,04e^{-154 \frac{nD'z}{v_0}} \quad (3a)$$

die für jeweiligen Umsatz benötigten Rohrlängen  $z$  sowie die notwendige Zahl der Wabengitter berechnet werden, wobei  $f$  der Tabelle 2 bzw. der ihr entsprechenden Kurve (Bild 1) zu entnehmen ist.

Ein Wabengitter, bestehend aus Elementen von  $h = 0,0072 \text{ cm}$  Höhe mit 1024 Maschen pro  $\text{cm}^2$ , erfordert bei  $900^\circ\text{C}$  und einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von  $v_0 = 30 \text{ cm/sec.}$  für einen 99,9proz. Umsatz  $z = f \cdot v_0/n D' = 0,582 \cdot 30/1024 \cdot 0,568 = 0,0299 \text{ cm}$  und entsprechend für  $\varphi = 99\%$   $z = 0,0197 \text{ cm}$  (da hier  $f = 0,383$  gemäß Tab. 2 ist). Somit genügen für einen nahezu vollständigen Umsatz drei Wabengitter mit je 0,072 mm Höhe. Diese Gitter können jedoch noch mehr belastet werden, falls sie gegeneinander verschoben werden.

Wie in meinen früheren Arbeiten erwähnt wurde, ist bei Aufeinanderlegung von Wabengittern (oder Netzen) stets mit einer Verschiebung der Maschen zu rechnen, wodurch eine gewisse Vermehrung der Maschenzahl bewirkt wird. Dieses ist besonders der Fall, wenn die Netze in einem Winkel gedreht zu einander aufliegen.

Für eine Belastung, welche einer Strömungsgeschwindigkeit von  $v_0 = 200 \text{ cm/sec.}$  entspricht, wurden für mehrere exakt aufeinandergelegte Wabengitter mit  $h = 0,0072 \text{ cm}$  die Umsätze von Gitter zu Gitter berechnet und in Tabelle 7 zusammengestellt. Bei einer Maschenzahl von 1024 ist am Ende des fünften Gitters dreiviertel des Ammoniaks umgesetzt; am neunten erreicht der Umsatz 90%. Um die nächsten 9% des Ammoniaks zu oxydieren, werden mehr als 9 weitere Netze benötigt. Für einen idealen Prozeß, der sich ohne Stickstoff-Verluste vollzieht, beansprucht der Umsatz der letzten Prozente der Unterschlußkomponente den größten Teil der Netze bzw. der Zeit.

j	f	$\varphi_j$	$\Delta \varphi_j$	j	f	$\varphi_j$	$\Delta \varphi_j$
1	0,021	38,0	38,0	11	0,231	94,5	1,4
2	0,042	50,5	22,5	12	0,252	95,6	1,1
3	0,063	61,5	11,0	13	0,273	96,5	0,9
4	0,084	70,0	8,5	14	0,294	97,3	0,8
5	0,105	76,8	6,8	15	0,315	97,9	0,6
6	0,126	81,6	4,8	16	0,336	98,4	0,5
7	0,147	85,6	4,0	17	0,357	98,7	0,3
8	0,168	88,7	3,1	18	0,378	98,9	0,2
9	0,189	91,6	2,9	19	0,389	99,05	0,15
10	0,210	93,1	1,8	20	0,420	99,18	0,13

Tabelle 7

Umsatz an genau aufeinanderliegenden Wabengittern mit 1024 Maschen pro  $\text{cm}^2$  und einer Höhe  $h = 0,0072 \text{ cm}$  (berechnet nach Gleichung 3a). Reaktionstemperatur  $900^\circ\text{C}$ ;  $v_0 = 200 \text{ cm/sec.}$ ; 10% Ammoniak, 90% Luft.

Am Ende des ersten Gitters ist  $f = \frac{nD'z}{v_0} = \frac{1024 \cdot 0,568 \cdot 0,0072}{200} = 0,021$ .

$j$  = Ordnungszahl des Wabengitters (oder -netzes),  $\varphi_j$  = am Ende des Gitters  $j$  erreichter Gesamtumsatz,  $\Delta \varphi_j = \varphi_j - \varphi_{j-1}$  (am jeweiligen Gitter  $j$  umgesetzte Ammoniak-Menge in % der Anfangskonzentration).

Liegen die Gitter nicht genau aufeinander, sondern gegeneinander verschoben, zweckmäßig unter einen Winkel von etwa  $30^\circ$  gedreht, so wird nur am ersten Netz der Umsatz der Maschenzahl entsprechen. An den anderen Netzen, vielmehr bei den Übergängen von einem Netz zum anderen, wird die Gasströmung andersartig verteilt. Der resultierende Effekt kann als Vermehrung der Maschenzahlen betrachtet und ein Korrekturfaktor  $\gamma_n$  dafür

<sup>13)</sup> Jedes Rohr, oder allgemein gesprochen jedes Element, soll bezüglich der Verteilung der Katalysatoroberfläche den anderen Elementen im System ähnlich ausgeführt sein (u. U. sind nur Elemente am äußersten Rande, wo die Temperatur wegen der Ausstrahlungsbedingungen von der mittleren abweicht, anders zu gestalten).

<sup>14)</sup> Je größer die Seitenzahl der regulären Polygone, um so mehr die Annäherung an den kreisförmigen Querschnitt. Jedoch schon beim Sechseck, insbes. wenn man die Ecken leicht abrundet, kann Gleichung 3 mit großer Annäherung ohne weiteres angewandt werden.

eingeführt werden. Für ein Gitter- oder Netzbündel von mehr als 7–8 Netzen kann  $\gamma_n$  erfahrungsgemäß zu etwa 1,8–2,4 angenommen werden. Aus diesem Grunde genügen zum Erreichen desselben Umsatzes in dem soeben besprochenen Beispiel (Tabelle 7) statt 18 bis 19 Netzen weniger als die Hälfte, d. h. 8 bis 9 Netze.

Die in Tabelle 7 veranschaulichte Verteilung des Umsatzes gilt in großen Zügen auch bei wahllosem Zusammenlegen der Netze und kann, wie später gezeigt wird, z. B. bei der Druckoxydation von Ammoniak als Richtlinie benutzt werden.

Die für den jeweiligen Umsatz benötigte Platin-Oberfläche beträgt bei homogenen sechseckigen Waben mit geraden Wänden:  $S = 3,72 \cdot z/\sqrt{n}$  für eine Masche und  $S = 3,72 \cdot \sqrt{n} \cdot z$  je  $\text{cm}^2$  des Gitters oder Netzes. Bei  $n = 1024$  oder  $\sqrt{n} = 32$  ist die Oberfläche  $S = 118,2 \cdot z$  bzw. für jedes Einheitswabengitter mit einer Höhe von  $h = 0,0072 \text{ cm}$  entsprechend  $S = 118,2 \cdot 0,0072 = 0,853 \text{ cm}^2$  je  $\text{cm}^2$  des Einheitsgitters. Für das in Tabelle 7 gegebene Beispiel sind für einen Umsatz von 93% 10 theoretische Gitter und somit eine Gesamtoberfläche von  $8,53 \text{ cm}^2$  je  $\text{cm}^2$  des Gesamtquerschnittes erforderlich.

Für reale Wabengitter von einer gegebenen Wandstärke können  $v_0$  und  $n$  auf die freien Querschnitte bezogen werden. Berücksichtigt man jedoch, daß die  $z$ -Werte bei ein und derselben durchgesetzten Gasmenge unabhängig vom Rohrdurchmesser sind, so kann bei einheitlichen Wabengittern die lineare Strömungsgeschwindigkeit auf den Gesamtquerschnitt bezogen werden. Hierbei müssen mindestens die zum Frischgas zugekehrten Wandungen abgerundet sein, um Turbulenzerscheinungen zu vermeiden. Die Oberfläche des theoretischen Wabengitters kann als sog. reduzierte Oberfläche eines Wabengitters oder Rohres bezeichnet werden. Die Rechnung gemäß Gleichung 3a gibt dieselben  $z$ -Werte, es muß nur die Voraussetzung erfüllt sein, daß die Gitter bzw. Netze eine überall einheitliche Struktur aufweisen.

## F. Feinmaschige Drahtnetze

Bereits bei mehreren einheitlich gegeneinander verschobenen Wabengittern stößt eine strenge mathematische Lösung des Diffusionsproblems auf große Schwierigkeiten. Bei Netzbündeln ist das noch mehr der Fall. An einem Einzelnetz kann selbst die Verweilzeit wegen der unklaren räumlichen Abgrenzung nicht eindeutig festgelegt werden; sie ist am besten als  $1/m$  der Verweilzeit eines leicht zusammengepreßten Bündels, bestehend aus einer größeren Zahl  $m$  von einheitlichen Netzen, zu definieren.

In Tabelle 8 sind für 3 Platinnetze einige Daten zusammengestellt. Die reduzierte Oberfläche ist durch die Länge der Drähte, welche ein  $\text{cm}^2$  des Netzgewebes bilden, multipliziert mit dem doppelten Durchmesser des Drahtes, gegeben. Die Länge des Drahtes erhält man am besten aus dem Gewicht des einheitlichen Netzes, dividiert durch das Gewicht des Drahtes von ein cm Länge.

n Maschen- zahl je $\text{cm}^2$ Netz	$\sqrt{n}$	Gewicht in g je $\text{cm}^2$ Netz	Draht- durchm. in cm	Draht- gewicht in g je m Länge	Bezogen auf $\text{cm}^2$ Netz		
					Draht- länge l cm	Ober- fläche S $\text{cm}^2$	reduz. Oberfl. S' $\text{cm}^2$
3600	60	0,036	0,004	0,027	133,3	1,675	1,067
1024	32	0,043	0,006	0,060	71,7	1,350	0,860
250	16,85	0,082	0,012	0,242	33,9	1,278	0,814

Tabelle 8. Feinmaschige Platin-Drahtnetze

Es kann angenommen werden, daß die Strömungsverhältnisse und auch der Diffusionsvorgang an einem Wabennetz von 1024 Maschen/ $\text{cm}^2$  ähnlich ist wie an einem Drahtnetz derselben Maschenzahl. Ebenso wie die Oberfläche von Wabengittern verschiedener Wandstärke auf die des theoretischen Wabengitters (das auch als Netz betrachtet werden könnte) zu reduzieren ist, um das Rechnen zu erleichtern, kann hier die reduzierte Oberfläche eines Drahtnetzes herangezogen werden. Solche Ähnlichkeitsbetrachtungen ermöglichen die Höhe des Wabennetzes zu ermitteln, die dem jeweiligen Drahtnetz bezüglich der Oberfläche entspricht. Für unser Beispiel würde am besten ein Wabennetz mit 1024 Maschen/ $\text{cm}^2$  und einer Höhe von  $h = 0,0072 \text{ cm}$  als Vergleichsbasis dienen, da dieses Netz eine Oberfläche von  $S = 0,853$  statt  $0,86$  gemäß Tabelle 8 aufweist.

Bekanntlich werden in der Technik zur Ammoniak-Oxydation am häufigsten Drahtnetze mit 1024 Maschen je  $\text{cm}^2$  aus Platin mit 5 bis 10% Rhodium oder Iridium bei 0,06 mm Drahtstärke verwendet. Zwei oder drei solche Netze, zwischen 2 Häuben von 2 m Durchmesser eingespannt, können etwa 5 t Stickstoff täglich in Stickoxyd überführen, wobei ein 9–10proz. Ammoniak, Rest Luft, umgesetzt wird. Für ein 10proz. Gasgemisch errechnet sich ein Gesamtdurchsatz von  $3340 \text{ m}^3$  je Aggregat stündlich, bzw.  $v_0 = 3340/3,14 \cdot 3600 = 30 \text{ cm/sec}$ . Bei dieser linearen Strömungsgeschwindigkeit genügen auch für einen Umsatz von über 99% zwei Netze, wie Berechnungen an entspr. Wabengittern ergaben. Das dritte Netz könnte als Reserve für etwaige höhere

Belastungen bis zu 8 t sowie für eine Abnutzung oder Verzerung der Netze dienen (um ein Durchschlüpfen von Ammoniak zu vermeiden).

Zur wirtschaftlichen Herstellung von hochkonzentrierter Salpetersäure wird vielfach Ammoniak unter Druck von 5–8 Atm. an Platin-Rhodium-Netzen oxydiert. Hierbei wird ein Bündel von Platinnetzen (verstärkt an der Stickoxyd-Seite mit etwas dickeren Chrom-Nickel-Drähten) in 2 Röhre von 0,5 bis 0,7 m Durchmesser eingespannt. Für eine Belastung von 5 t Stickstoff täglich würde man bei einem Kontaktrohr von 63 cm Durchmesser nach Gleichung 3 nur 5 bis 6 Netze benötigen, und zwar bei gewöhnlichem Druck sowie bei erhöhtem Druck, wenn man den Verschiebungseffekt in Betracht zieht.

Da der Durchmesser des ersten Ofens 3,16 mal größer als der des zweiten ist, und somit die Belastung im zweiten Ofen auf  $\text{cm}^2$  der Netzfläche bezogen um das zehnfache gesteigert ist, müßte ohne Berücksichtigung der Maschenverschiebung am zehnten Netz nur ein 86proz. und erst am 24. Netz ein 99proz. Umsatz erreicht sein. Die feinere Verteilung der Gasströmung in dem Durcheinander der Netzmaschen eines Bündels ermöglicht jedoch die Netzzahl auf die Hälfte und mehr zu erniedrigen. Die Rechnung ergibt darüber hinaus, daß es bei einer größeren Anzahl von Netzen zulässig ist, die Belastung noch beträchtlich zu steigern oder bei ein und derselben durchgesetzten Gasmenge die Netzzahl zu erniedrigen, wenn man sich statt mit einer 98proz. Ausbeute mit 95–96% begnügt. Das läßt sich zwar zu Zeiten der Hochkonjunktur bzw. bei Knappheit von Platin vertreten; im allgemeinen sollte jedoch das Bestreben, den Platin-Einsatz zu erniedrigen, nicht zu sehr auf Kosten der Ausbeute gehen.

Bei der Bestimmung der Gesamtausbeute an Salpetersäure, bezogen auf das eingesetzte Ammoniak, ist es schwierig, die Verluste genau auf den eigentlichen katalytischen Prozeß einerseits und auf die Absorption der nitrosen Gase andererseits zu verteilen. Es handelt sich in beiden Fällen um eine Differenz zweier großer Zahlen; es besteht vielfach eine Neigung, die Verluste mehr der Absorption zuzuschreiben. Eine gewissenhafte Trennung würde interessant sein, besonders im Falle der Druckoxydation bei Überbelastung der Netze. Genauere Angaben seitens der Großbetriebe, unter sauberer Trennung der Verluste, sind insofern erwünscht, als damit der Korrekturfaktor  $\gamma_n$ , d. h. also der Verschiebungseffekt, experimentell zugänglich wäre. Wie erwähnt, kann diese Frage wegen der Kompliziertheit des Vorganges bei Netzen durch rein mathematische Überlegung nur näherungsweise und durch Ähnlichkeitsbetrachtungen gelöst werden. Immerhin ist eine erstaunliche Übereinstimmung der Theorie mit der Praxis festzustellen, besonders in gasdrehströmten Röhren. Damit ist erwiesen, daß der Umsatz bei schnell verlaufenden Reaktionen im wesentlichen durch den Diffusionsvorgang bestimmt wird.

Theoretisch sind die Verweilzeiten und der Platin-Einsatz um so geringer, je kleiner die Maschenzahl ist. Andererseits weisen Platin-Netze mit mehr als 3600 Maschen je  $\text{cm}^2$  und einer Drahtstärke von weniger als 0,004 cm eine geringe Lebensdauer auf. Es ist zweckmäßig, die Drahtstärke (unter Verwendung von Platin-Rhodium- oder -Iridium-Legierungen) mit der Beanspruchung der Netze (durch hohe Temperaturen, Zusatz von Sauerstoff an Stelle von Luft, hohe Ammoniak-Konzentration, hohe Drucke, oxydative Blausäuresynthese usw.) zu erhöhen. Entsprechend der Belastung der Netze (vgl. Tab. 7) erscheint es vorteilhaft, die ersten Netzlagen aus stärkerem Draht zu nehmen.

Ein sehr robuster Katalysator ist der von Ostwald eingeführte Platin-Bandkatalysator. Mit diesem gelang die erste Durchführung der Ammoniak-Oxydation in technischem Ausmaß (mit ungereinigtem Kokerei-Ammoniak als Ausgangsmaterial). Ursprünglich wurde dieser Katalysator durch Zusammenrollen eines gefalteten mit einem glatten Platinband von 0,1 mm Dicke zu einer Spirale hergestellt. Auf einer Fläche von etwa  $\pi \cdot 3,25^2 = 33,2 \text{ cm}^2$  waren etwa 7000 kleine dreieckige Kanäle verteilt, 210 je  $\text{cm}^2$ ; die Breite der Bänder betrug 20 mm, der Abstand zwischen den glatten Bändern etwa 0,4 mm. Der Pt-Einsatz je t täglich umgesetzten Stickstoffs ist recht groß: 350–450 g statt 70–180 g und weniger bei Netzkatalysatoren. Jedoch könnte der Ostwald-Katalysator feinmaschiger hergestellt werden, vor allem aus Bändern von geringer Breite. Durch Zusammenlegen mehrerer Einheiten würde ebenso wie bei Netzen, die gegeneinander verschoben sind, eine größere Belastung ermöglicht.

Ogbleich ein Übergang von sechseckigen auf dreieckige Querschnitte nur eine ungefähre Berechnung gestattet, führt auch hier die Anwendung von Gleichung 3 zu interessanten Ergebnissen bezüglich der Verteilung des Umsatzes usw.

## G. Sauerstoff als Unterschußkomponente

Die Oxydation von Ammoniak mit Luft im Unterschuß ( $\text{O}_2/\text{NH}_3 < 1$ ) soll nur an Nickel- oder Chromnickel-Netzen kurz erläutert werden. Nach der von mir entwickelten Theorie der schnell verlaufenden katalytischen Prozesse ist dabei die Konzentration des Sauerstoffs (als Unterschußkomponente) in un-

mittelbarer Nähe der Katalysatoroberfläche unmeßbar klein. Daher ist hier die Diffusion von Sauerstoff durch ein Gasgemisch aus Stickstoff, Wasserdampf, Ammoniak und u. U. Wasserstoff geschwindigkeitsbestimmend.

Bei den in Betracht kommenden Temperaturen werden Katalysatoren, wie Nickeloxyd, Eisenoxyd, Eisenwismuthoxyd u. a. trotz Vorhandensein des Sauerstoffs im Ausgangsgemisch schon am Anfang des Prozesses reduziert. Fügt man Kohlensäure zum Gasgemisch hinzu, so wird sie sehr schnell zu Kohlenmonoxyd bzw. zum Teil zu Methan reduziert. In zahlreichen Versuchen wurde von mir die Anwesenheit von Wasserstoff neben Sauerstoff in der von der Katalysatoroberfläche etwas entfernten Gasphase (besonders bei der oxydativen Blausäure-Synthese) festgestellt. Zu den zahlreichen Trugschlüssen in der Literatur, die auf Nichtberücksichtigung dieser Reduktionszone an der Katalysatoroberfläche beruhen, werde ich gelegentlich Stellung nehmen.

Leitet man ein Gemisch aus 7% Sauerstoff, 13% Ammoniak und 80% Stickstoff mit einer linearen Geschwindigkeit  $v_0 = 100$  cm/sec. durch ein Bündel leicht zusammengepreßter Nickelnetze bei 1100–1200° C, so wird der Sauerstoff an den ersten Netzen schnell verbraucht und das noch unzersetzt gebliebene Ammoniak an weiteren Netzen zum Teil gespalten. Es resultiert (nach Kühlung und Abscheidung von Wasser, welches noch geringe Mengen Ammoniak enthält) ein stickoxyd- und sauerstofffreier Stickstoff, mit einem dem angewandten Verhältnis  $O_2/NH_3$  entsprechenden Wasserstoff-Gehalt<sup>15)</sup>.

In derselben Weise wie bei den früher besprochenen Beispielen läßt sich die Verteilung des Umsatzes an den Nickel-Netzen verhältnismäßig einfach abschätzen: ein 250-maschiges Nickelnetz aus 0,012 cm dickem Draht und (nach Tab. 8) 0,814 cm<sup>2</sup> reduzierter Oberfläche entspricht einem theoretischen Wabengitter von 250 Maschen je cm<sup>2</sup> und einer Höhe  $h = 0,0129$  cm, welches dieselbe reduzierte Oberfläche aufweist ( $S = 3,74 \cdot \sqrt{n} = 0,814$ , woraus sich  $z = h = 0,814/3,74 \cdot 16,85 = 0,0129$  cm ergibt). Gemäß Gleichung 5 errechnet sich der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in ein Gemisch aus 13 Vol. Ammoniak und 80 Vol. Stickstoff (d. h. aus 14%  $NH_3$  und 86%  $N_2$  bei 0° und 760 Torr) zu 0,184 cm/sec; somit beträgt der reduzierte Diffusionskoeffizient  $D' = 0,184 \cdot 3,52 = 0,648$  bei 1100° und 0,695 bei 1200° C.

Die Korrektur des dimensionslosen Faktors durch Änderung der Gaszusammensetzung und Volumenzunahme ist gering: so besteht z. B. bei 90% Umsatz bezogen auf Sauerstoff (Unterschubkomponente) die Gasphase unmittelbar am Katalysator aus etwa 4,3%  $NH_3$ , 12,6%  $H_2O$  und 83,1%  $N_2$ ; der Diffusionskoeffizient erhöht sich gemäß Gleichung 5 nur auf  $D_0 = 0,187$  und somit beträgt der Korrekturfaktor  $\gamma_D = 0,187/0,184 = 1,016$ . Da ferner die Reaktion  $2 NH_3 + 1,5 O_2 = N_2 + 3 H_2O$  mit einer Volumenzunahme von  $1/3$  Mol je Mol umgesetzten Sauerstoffs verbunden ist, so ergibt sich bei einem Umsatz  $\varphi = 90\%$  ein Korrekturfaktor für die Gasströmungsgeschwindigkeit von  $\gamma_v = 1,03$ . Die Gesamtkorrektur des dimensionslosen Faktors  $f$  beträgt also  $\gamma_f = 1,016/1,03 = 0,987$  und kann vernachlässigt werden, da  $f$  zwischen  $\varphi = 0\%$  und  $\varphi = 90\%$  nur um 0,65% (im Mittel) abnimmt.

Zur Ermittlung der für einen 90proz. Umsatz benötigten Zahl der Wabengitter entnimmt man Tab. 2 den Wert  $f = 0,177$ , woraus sich  $z = f \cdot v_0/n \cdot D' = 0,177 \cdot 100/250 \cdot 0,648 = 0,109$  cm bei 110° C ergibt. Die

Zahl der genau aufeinander gelegten Wabengitter ist demnach  $z/h = 0,109/0,0129 = 8,5$ .

Bei ungeordneter Zusammenlegung der Netze (insbes. wenn sie gegeneinander um einen Winkel von 25–35° gedreht werden) kann der Korrekturfaktor für den Verschiebungseffekt zu etwa  $\gamma_n = 2,1$ –2,2 angenommen werden. Somit würden etwa 4 Netze genügen, um den Sauerstoff bis auf 10% abreagieren zu lassen; die restlichen 10% benötigen, nach ähnlichen Überlegungen wie im Beispiel der Tab. 7, nochmals etwa 5–6 Netze. An letzteren wird außerdem der noch nicht verbrannte Ammoniak rein katalytisch zersetzt. Als Reserve für eine etwaige Steigerung des Durchsatzes, sowie für die rein thermische Spaltung des Ammoniak-Restes unter Ausnutzung der hohen Temperatur können noch weitere 6 Netze hinzukommen. Es besteht so die Gewähr, daß kein Sauerstoff bzw. Stickoxyd in dem auf diese Weise erzeugten Schutzgas verbleibt.

Die Berechnungen stimmen mit den technischen Erfahrungen überein: bei den oben erwähnten Bedingungen werden an den Nickelnetzen in einem Brenner von nur 22 cm Durchmesser bereits 128 m<sup>3</sup> eines (nach Abscheiden des Wassers) etwa 4% Wasserstoff enthaltenden Stickstoffs erzeugt.

Aus meinen zahlreichen Versuchen geht u. a. hervor, daß die Oxydation von Ammoniak überwiegend durch molekularen Sauerstoff bewirkt wird. Denn in der sog. Reduktionszone in unmittelbarer Nähe der Katalysatoroberfläche liegt neben Ammoniak sogar Wasserstoff vor, so daß dort kein atomarer Sauerstoff zu vermuten ist. Trotzdem verläuft die Umsetzung des Ammoniaks mit dem herandiffundierenden molekularen Sauerstoff ebenso schnell wie in dem eigentlichen Oxydationsgebiet, d. h. mit Sauerstoff im Überschuß.

### Zusammenfassung

Es wird der Umsatz in Gasen mit reaktionsfähigen Bestandteilen untersucht, die durch Rohre strömen, an deren Wandung der Prozeß katalysiert wird. Vorausgesetzt wird, daß der Prozeß praktisch momentan stattfindet und daß das Gleichgewicht ganz auf Seiten der Reaktionsprodukte liegt.

In Gleichungen werden Beziehungen angegeben zwischen dem Umsatzgrad  $\varphi$ , der Strömungsgeschwindigkeit, den Ausmaßen des durchströmten Rohres und dem Diffusionskoeffizienten der im Unterschub vorhandenen Reaktionskomponente.

Es werden Näherungsgleichungen für die Berechnung von Diffusionskoeffizienten mitgeteilt. Der fortschreitende Umsatz macht häufig eine Korrektur der Strömungsgeschwindigkeit und des Diffusionskoeffizienten notwendig.

Es wurde gefunden:

- 1) Bei gegebenem Gasdurchsatz wird der gleiche Umsatz in Rohren mit verschiedenem Durchmesser und verschiedener Form nach gleicher Rohrlänge erreicht.
- 2) Bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit wächst für einen bestimmten Umsatz die notwendige Rohrlänge bzw. die Verweilzeit mit dem Quadrat des Rohrradius (wichtig für Rohrbündel).

Die Ergebnisse werden auf die Katalyse an hintereinandergeschalteten Wabengittern und Netzen übertragen. Als Beispiel wird die Ammoniak-Oxydation an feinmaschigen Drahtnetzen behandelt. Aus den Versuchen mit Sauerstoff im Unterschub wird geschlossen, daß die Oxydation des Ammoniaks überwiegend durch molekularen Sauerstoff bewirkt wird.

Eingeg. am 12. Dezember 1950 [A 362]

## Zuschriften

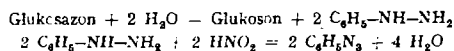
### Osonehydrazone, eine neue Verbindungsklasse der Zucker

#### Zur Kenntnis der Osazon-Bildung

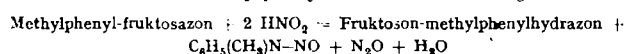
Aus dem Chem. Inst. der Universität Berlin und dem Chem. Inst. der Universität Greifswald

Mitgeteilt von Dr. G. HENSEKE, Greifswald

Nach bisher unveröffentlichten Arbeiten von H. Ohle und A. Czyżewski kann man Phenylglukosazon in verd. Alkohol bei Gegenwart relativ kleiner Mengen Mineralsäure mit 2 Mol Natriumnitrit wie folgt umsetzen:



Diese Reaktion auf das Methylphenyl-fruktosazon übertragen führt nach:



in 60–80proz. Ausbeute zu einem Oson-methylphenylhydrazon, welches noch alle 4 Hydroxyl-Gruppen der Zuckerkette im freien Zustand enthält.

H. Ohle und G. Henseke<sup>1)</sup> konnten zeigen, daß dieses Oson-methylphenylhydrazon auch aus 1-Phenyl-2-methylphenyl-osazonen, die dem Mischosazon-Typ A<sup>2)</sup> entsprechen, bei der Umsetzung mit salpetriger Säure zugänglich ist. In diesem Zusammenhang wurde ein Verfahren entwickelt, welches es gestattet, ein Mischosazon vom Typ A aus Glukose, Phenylhydrazin und Methylphenylhydrazin in guter Ausbeute darzustellen.

Für das Oson-methylphenylhydrazon (I oder II) wurde mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitution (III) bewiesen (s. S. 356).

Diese Arbeiten fortsetzend konnte Verf. Mischosazone aus Glukose und Fructose gewinnen, die am C<sub>1</sub> der Zuckerkette den

<sup>1)</sup> Dissert. G. Henseke, Berlin 1947.

<sup>2)</sup> L. L. Engel, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2419 [1935]; Votocek u. Vondracek, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3848 [1904]; Percival, J. chem. Soc. [London] 1941, 750–755.