

A F S T U D E E R V E R S L A G No. 160

door

E. J. van der Brugh

DE INVLOED VAN EEN HOMOGENE ENDOTHERME CHEMISCHE

REACTIE OP DE WARMTEOVERDRACHT

DE INVLOED VAN EEN HOMOGENE ENDOTHERME CHEMISCHE
REACTIE OP DE WARMTEOVERDRACHT.

Laboratorium voor fysische technologie.

Afstudeerverslag - E.J. van der Brugh - N.

October 1963.

Inhoud.

	blz.
Inleiding...	3
I. Warmteoverdracht zonder chemische reactie.....	4.
II. Warmteoverdracht met chemische reactie.....	7.
III. Berekeningen van $\frac{\alpha}{\alpha_0}$ voor het gasmengsel acetone-stikstof.....	11.
III,1. Eigenschappen van het gasmengsel acetone- stikstof.....	11.
III,2. Berekeningen van $\frac{\alpha}{\alpha_0}$ met constante waarde van de reactiesnelheidsconstante.....	14.
III,3. Resultaten van de berekeningen.....	16.
IV. DE redenen voor een mislukking van een experimentele opzet.....	17.
Literatuurlijst.....	18.
Symbolenlijst.....	19.
Appendix 1.....	20.
Appendix 2.....	24.
Figuren.....	28.

Inleiding.

Het warmtetransport tussen een fluidum en een oppervlak met een daarvan verschillende temperatuur kan worden vergroot, indien stoftransport het warmte-transport begeleidt. In zo'n geval ontstaat er een enthalpieflux door massatransport die het warmte-transport tengevolge van temperatuur-gradiënten vermeerderdert.

Het bovenstaande is te bereiken door in de grenslaag aan de wand een endotherme chemische reactie te laten plaatsvinden. De chemische omzetting veroorzaakt concentratie-gradiënten en enthalpiefluxen wanneer de deelnemende en de gevormde moleculen gaan bewegen tengevolge van deze gradiënten.

In dit verslag wordt nagegaan in welke mate de warmteoverdracht tussen een warme wand (b.v. een verwarmde draad) en een langsstromend gas wordt beïnvloed door een pyrolyse van het gas.

Hoofdstuk I.

Warmteoverdracht zonder chemische reactie.

Het filmmodel.

Voor de berekening van de verbetering van warmteoverdracht door een chemische reactie zullen we gebruikmaken van de filmtheorie.

In de filmtheorie wordt een dunne laag gas langs de vaste wand beschouwd; de filmscheidt de wand van de hoofdstroom. In deze film is geen turbulentie; de transportprocessen vinden plaats door moleculaire diffusie. Er wordt aangenomen, dat er in de hoofdstroom geen temperatuur- en concentratiegradiënten zijn. De film is in stationaire toestand, d.w.z. dat zich geen stof of energie in de film ophoopt. De dikte van de film bepalen wij met de volgende overwegingen:

Wanneer een vlakke plaat met constante temperatuur T_w en een constante wandconcentratie, van de een of andere stof A, C_{Aw} wordt aangestroomd door een gas met temperatuur T_0 en een concentratie van A: $C_A = 0$, kunnen de schuifspanning aan de wand, de partiële warmteoverdracht- en de partiële stofoverdrachtscoëfficiënt berekend worden, mits men enige veronderstellingen doet.

Deze veronderstellingen zijn:

- 1e. Men gaat er vanuit, dat de invloed van de wand slechts merkbaar is op zeer korte afstand van de wand. Grenslaagtheorie van Prandtl.
- 2e. De optredende temperatuurverschillen worden zo gekozen, dat de stoffeigenschappen van het gas als constanten mogen worden beschouwd.
- 3e. Viskeuze dissipatie en thermodiffusie kunnen worden verwaarloosd.

Hiermee zijn de:

1e. Continuïteitsvergelijking.

2e. De vergelijking van Navier-Stokes.

3e. De energievergelijking.

4e. De continuïteitsvergelijking voor stof A, zodanig te vereenvoudigen, dat men oplossingen kan vinden. Samengevat in dimensieloze groepen zijn deze oplossingen [1,2]:

Voor de gemiddelde schuifspanning over lengte L aan de wand:

$$\frac{\bar{\tau}_w L}{\eta (v_{\infty} - 0)} = 0.664 \text{Re}_L^{0.5} \quad (1)$$

Voor de gemiddelde partiële warmteoverdrachtscoëfficiënt over de lengte L:

$$\text{Nu}_L = \frac{\bar{\alpha}_0 L}{\lambda} = 0.664 \text{Re}_L^{0.5} \text{Pr}^{0.33} \quad (2)$$

Voor de gemiddelde partiële stofoverdrachtscoëfficiënt over de lengte L:

$$\text{Sh}_L = \frac{\bar{k} L}{D} = 0.644 \text{Re}_L^{0.5} \text{Sc}^{0.33} \quad (3)$$

De warmtestroomdichtheid aan de wand is:

$$\phi_w^n = -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = \alpha_0 (T_w - T_0) \quad (4)$$

De stofstroomdichtheid aan de wand is:

$$\phi_{mA}^n = -D \left. \frac{\partial c_A}{\partial y} \right|_{y=0} = \bar{k} (c_{Aw} - 0) \quad (5)$$

De gemiddelde schuifspanning aan de wand is:

$$\bar{\tau}_w = -\eta \left. \frac{\partial v_x}{\partial y} \right|_{y=0} \quad (6)$$

We voeren nu de filmdikten in voor impuls-, warmte- en stoftransport, welke respectievelijk worden gedefinieerd door:

$$-\eta \left. \frac{\partial v_x}{\partial y} \right|_{y=0} \equiv \eta \frac{(v_{\infty} - 0)}{\delta_v} \quad (7)$$

$$-\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} \equiv \lambda \frac{(T_w - T_0)}{\delta_T} \quad (8)$$

$$-D \left. \frac{\partial c_A}{\partial y} \right|_{y=0} \equiv D \frac{(c_{A\infty} - c_A^0)}{\delta_c} \quad (9)$$

Met behulp van deze grootheden zijn (4), (5) en (6) te schrijven als:

$$\frac{L}{\delta_v} = 0.664 \operatorname{Re}_L^{0.5} \quad (4a)$$

$$\frac{L}{\delta_T} = 0.664 \operatorname{Re}_L^{0.5} \operatorname{Pr}^{0.33} \quad (5a)$$

$$\frac{L}{\delta_c} = 0.664 \operatorname{Re}_L^{0.5} \operatorname{Sc}^{0.33} \quad (6a)$$

Bedenken wij verder, dat voor gassen geldt $\operatorname{Sc}^{0.33} \approx \operatorname{Pr}^{0.33} \approx 1$, dan volgt uit (4a), (5a) en (6a) dat wij voor de drie transporten één film-dikte δ ($=\delta_v=\delta_c=\delta_T$) kunnen gebruiken.

Verder blijkt uit berekeningen van Schuh [8] dat zelfs voor grote temperatuursverschillen de berekende partiële warmteoverdrachtscoëfficiënt slechts zeer weinig verschilt of men nu gemiddelde waarden of temperatuursfuncties voor de stofeigenschappen gebruikt. Wel verschillen de snelheids-, temperatuurs- en concentratieprofielen. Schuh deed zijn berekeningen voor lucht van 20°C en een wandtemperatuur van 600°C.

Hoewel de relaties (5a) en (6a) niet gelden wanneer er chemische reacties optreden, nemen wij toch aan dat blijft gelden: $\delta_v = \delta_c = \delta_T = \delta$.

Hoofdstuk II

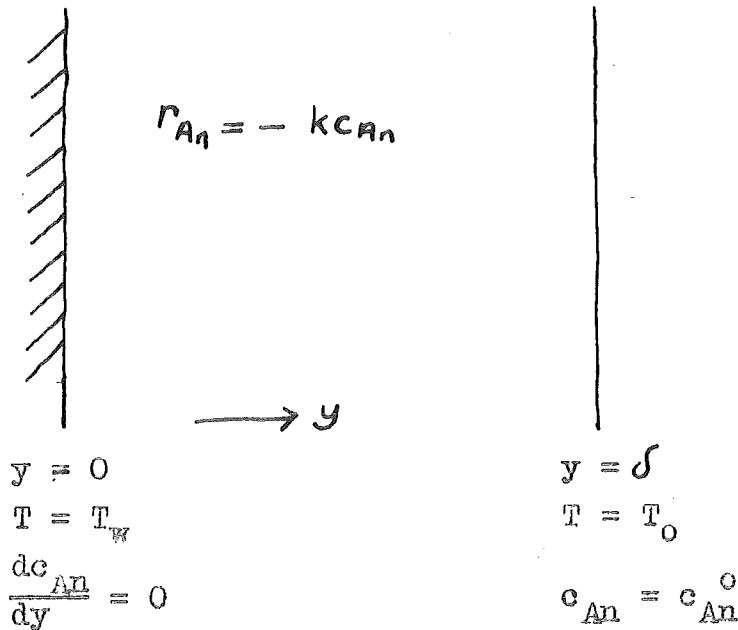
Warmteoverdracht met chemische reactie.

We kiezen onze omstandigheden zo, dat in het ongestoorde gas geen of een verwaarloosbare chemische omzetting plaats vindt. We nemen een homogene, endotherme, aflopende, 1e orde reactie van het volgende type: $A_n \rightarrow nA + (-\Delta H)$ $(-\Delta H) < 0$. De homogene gasfase reactie speelt zich af met een omzettingssnelheid r_{An} gedefinieerd als:

$$r_{An} = \frac{\text{molen A die reageren}}{\text{m}^3 \text{ sec.}}$$

We schrijven: $r_{An} = -kc_{An}$. Hierin is k de reactiesnelheids constante. Bij constante druk is k een temperatuursfunctie van de vorm $k = A \exp.(-\frac{E}{RT})$.

De gasstroom die wij langs de warme wand sturen is een mengsel van een inert gas en A_n damp.



Met gebruikmaking van het filmmodel is in de stationaire toestand de materiaal balans voor stof A:

$$\phi''_{mAn} = -cD_{An} \frac{d \frac{c_{An}}{c}}{dy} + (\phi''_{mAn} + \phi''_{mA}) \cdot \frac{c_A}{c} \quad * \quad (10)$$

*

Zie symbolenlijst.

Omdat zich in de film geen stof kan ophopen geldt:

$$\phi''_{mAn} = -\frac{1}{n} \phi''_{mA} \quad (11)$$

Combinatie van (10) en (11) geeft:

$$\phi''_{mAn} = \frac{-cD_{An}}{1 - (1-n)\frac{c_{An}}{c}} \cdot \frac{d\frac{c_{An}}{c}}{dy} \quad (12)$$

Voor de omzetting van A_n kunnen we schrijven:

$$r_{An} = \frac{d\phi''_{mAn}}{dy} = -kc_{An} \quad (13)$$

Vergelijking (12) naar y gedifferentieerd geeft samen met vergelijking (13):

$$\frac{d}{dy} \left[\frac{cD_{An}}{1 - (1-n)\frac{c_{An}}{c}} \cdot \frac{d\frac{c_{An}}{c}}{dy} \right] - kc_{An} = 0 \quad (14)$$

De bij deze vergelijking behorende randvoorwaarden zijn:

$$y = 0; \frac{d\frac{c_{An}}{c}}{dy} = 0 \text{ (er gaat geen stof door de wand)}$$

$$y = \delta; c_{An} = c_{An}^0.$$

De energievergelijking wordt onder de beschreven omstandigheden:

$$\frac{d^2 T}{dy^2} - r_{An} (-\Delta H) = 0, \quad (-\Delta H) < 0 \quad (15)$$

Invullen van (13) geeft:

$$\frac{d^2 T}{dy^2} + kc_{An} (-\Delta H) = 0 \quad (16)$$

De randvoorwaarden zijn:

$$y = 0 ; T = T_w.$$

$$y = \delta ; T = T_o.$$

Zonder chemische reactie is de warmtestroomdichtheid:

$$\phi_w'' = -\lambda \left. \frac{dT}{dy} \right|_{y=0} = \frac{\lambda}{\delta} (T_w - T_o) \equiv \alpha_o (T_w - T_o) \quad (17)$$

Met chemische reactie kan men (14) en (16) combineren.

We krijgen dan:

$$\frac{d^2 T}{dy^2} + \frac{d}{dy} \left[\frac{cD_{An}}{1 - (1-n)\frac{c_{An}}{c}} \cdot \frac{d\frac{c_{An}}{c}}{dy} \right] (-\Delta H) = 0 \quad (18)$$

Integreren we (18) tussen de grenzen 0 en y met inachtneming van de randvoorwaarden van (14) en (16) dan vinden we:

$$\lambda \left. \frac{dT}{dy} \right|_{y=0} - \lambda \left. \frac{dT}{dy} \right|_{y=\delta} + \frac{cD_{An}}{1 - (1-n)\frac{c_{An}}{c}} \cdot \frac{d\frac{c_{An}}{c}}{dy} (-\Delta H) = 0 \quad (19)$$

Integreren we (19) tussen de grenzen 0 en δ dan krijgen we:

$$\lambda (T_o - T_w) - \lambda \left. \frac{dT}{dy} \right|_{y=0} \cdot \delta + \frac{cD_{An}}{n-1} (-\Delta H) \cdot \ln \frac{1+(n-1)\frac{c_{An}^o}{c}}{1+(n-1)\frac{c_{An}^w}{c}} = 0 \quad (20)$$

Deze vergelijking wordt iets anders geschreven:

$$\frac{-\lambda \left. \frac{dT}{dy} \right|_{y=0}}{\lambda (T_w - T_o)} = 1 + \frac{cD_{An} |(-\Delta H)|}{(n-1) (T_w - T_o)} \ln \frac{1+(n-1)\frac{c_{An}^o}{c}}{1+(n-1)\frac{c_{An}^w}{c}} \quad (21)$$

Met chemische reactie schrijven voor de warmtestroomdichtheid:

$$\phi_{wmt}'' = -\lambda \left. \frac{dT}{dy} \right|_{y=0} \equiv \alpha (T_w - T_o) \quad (22)$$

Combinatie van (17), (21) en (22) geeft tenslotte:

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = 1 + \frac{cD_{An} \{(-\Delta H)\}}{(n-1)\lambda(T_w - T_0)} \ln \frac{1 + (n-1) \frac{c_{An}^0}{c}}{1 + (n-1) \frac{c_{An}^w}{c}} \quad (22)$$

In vergelijking (23) komt c_{An} , de concentratie van A_n aan de wand voor. De grootte van c_{An}^w wordt bepaald door het evenwicht dat er moet bestaan tussen de hoeveelheid A_n die per seconde wordt omgezet en de hoeveelheid A_n die per seconde wordt aangevoerd.

Voor c_{An}^w kan men schrijven: $c_{An} = f(c_{An}^0, k(T), D_{An}, \mathcal{J})$.

Aan de hand van vergelijking (23) kunnen we nagaan onder welke omstandigheden $(\frac{\alpha}{\alpha_0} - 1)$ maximaal wordt.

1e. A_n moet bij voorkeur in twee stukken uiteenvallen.

Dan wordt $(n - 1)$ zo klein mogelijk.

2e. De warmte die voor de reactie nodig is moet zo groot mogelijk zijn.

3e. De reactiesnelheids constante moet over een klein temperatuursverschil zeer snel veranderen. Bij $T = T_0$ mag immers nauwelijks omzetting plaats vinden, terwijl bij $T = T_w$ de omzettingssnelheid groot moet zijn opdat c_{An}^w zo klein mogelijk is.

Op grond van bovenstaande factoren blijkt het gasmengsel aceton-stikstof het meest geschikt te zijn. De omzetting die plaatsvindt is de pyrolyse van aceton tot methaan en keteen.

De gebruikte waarden zijn:

$$A = 10^{12.8} \quad \text{sec}^{-1}.$$

$$E = 233 \quad \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

B. De diffusiecoëfficiënt van aceton in het mengsel stikstof-aceton-methaan-keteen.

Wilke [10] geeft als benadering voor de diffusiecoëfficiënt van mengsels bestaande uit meer dan twee componenten:

$$D_{1,2,3,4} = \frac{1 - y_1}{\frac{y_2}{D_{12}} + \frac{y_3}{D_{13}} + \frac{y_4}{D_{14}}}$$

Hierin is:

$D_{1,2,3,4}$ = De diffusiecoëfficiënt van component 1 in het mengsel.

y_1 = Molfractie van component 1 enz.

$D_{1,2}$ = De binaire diffusiecoëfficiënt van de gassen 1 en 2 enz.

Als de omzettingssnelheid niet groot is, kunnen we y_3 en y_4 verwaarlozen. (Gas 3 en 4 zijn in ons geval methaan en keteen.) We kunnen dan volstaan met de binaire diffusiecoëfficiënt van de gassen 1 en 2, te weten die van stikstof en aceton.

We hebben gebruikgemaakt van de methode van Gilliland [10]. De berekende waarden zijn in grafiek (1) uitgezet. De nauwkeurigheid van deze methode is 15%.

C. De warmtegeleidingscoëfficiënt van het mengsel stikstof-aceton.

We verwaarlozen weer de aanwezigheid van methaan en keteen. De warmtegeleidingscoëfficiënt van stikstof is tot hoge temperaturen nauwkeurig bekend. Voor aceton zijn waarden tot 300° C. bekend. Tot 300° C. hebben wij de warmtegeleidingscoëfficiënt van het mengsel berekend met de methode van Lindsay en Bromley, [10]. Voor hoge temperaturen hebben we warmtegeleidingscoëfficiënten, die steeds dichterbij die van stikstof komen te liggen, genomen, (zie grafiek). Bij hoge temperaturen neemt immers de aceton concentratie in de grenslaag af.

D. Het enthalpie verschil tussen aceton en methaan-keteen.

De voor de reactie benodigde warmte is berekend uitgaande van de hoeveelheden warmte die voor de vorming van aceton, methaan en keteen nodig zijn onder standaardcondities. Deze zijn berekend met de methode van Offermatts, [10]. De verschillen in enthalpie tussen standaardcondities en de condities waaronder men werkt zijn hier bijgevoegd. Het enthalpie verschil dat tenslotte bestaat tussen de enthalpie van aceton en de som van de enthalpie van methaan en die van keteen, is de warmte die voor de reactie nodig is.

Hoofdstuk III, 2.

Berekeningen van $\frac{\alpha}{\alpha_0}$, met een constante waarde van de reactiesnelheidsconstante.

Wij weten, dat de reactiesnelheidsconstante een maximale en een minimale waarde heeft over de grenslaag. Deze waarden zijn: $k(T_w)$ en $k(T_0)$. We kunnen hiermee de grenzen berekenen waartussen $\frac{\alpha}{\alpha_0}$ zal liggen.

Voor (14) en (16) kunnen we, als het gasmengsel uit stikstof en aceton bestaat, schrijven:

$$\frac{d}{dy} \left[\frac{cD_A}{1 + \frac{c_A}{c}} \frac{dc_A}{dy} \right] - kc_A = 0 \quad (24)$$

$$\frac{d^2 T}{dy^2} + kc_A (-\Delta H) = 0 \quad (25)$$

Nemen we aan dat de totale concentratie c constant is over de grenslaag, wat toegestaan is als $c_A \ll c$ of als er maar weinig wordt omgezet, dan krijgen we:

$$D \frac{dc_A^2}{dy^2} - kc_A = 0 \quad (26)$$

Hierin is: $D = \frac{D_A}{1 + \frac{c_A}{c}}$

Randvoorwaarden bij (26) zijn:

$$y = 0 ; \frac{dc_A}{dy} = 0.$$

$$y = \delta ; c_A = c_A^0.$$

Vullen we of $k(T_w)$ of $k(T_0)$ in (26) in dan wordt de oplossing:

$$c_A = c_A^0 \frac{e^{\sqrt{\frac{kY^2}{D}}} + e^{\sqrt{\frac{kY^2}{D}}}}{e^{\sqrt{\frac{k\delta^2}{D}}} + e^{\sqrt{\frac{k\delta^2}{D}}}} \quad (27)$$

Vullen we deze betrekking (27) voor c_A in (25) in, en integreren we eerst tussen de grenzen 0 en y en daarna tussen de grenzen 0 en δ dan krijgen we:

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = 1 + \frac{(-\Delta H)/D (c_A^0 - c_A^w)}{\lambda (T_w - T_0)} \quad (28)$$

Dit is een bijzonder geval van (23), wanneer geldt $c_A \ll c$, de natuurlijke logaritmie kan dan in een reeks ontwikkeld worden.

In dit geval volgt c_A^w uit (27) door invullen van $y = 0$.

Hoofdstuk III, 3.

Resultaten van de berekeningen met constante waarde van de reactie snelheidsconstante.

De berekeningen zijn uitgevoerd voor een wandtemperatuur van 900° C. De temperatuur van het gasmengsel is gevarieerd. De filmdikte hebben we vastgelégd met de keuze van de partiële warmteoverdrachtscoëfficiënt α_0 . Voor dwars aangestroomde cylinders ligt deze meestal tussen 100 en $500 \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ } ^{\circ}\text{C}}$.

De resultaten zijn in grafiek (3) uitgezet. Tevens zijn in deze grafiek opgenomen de waarden van $\frac{\alpha}{\alpha_0}$ berekend met k als temperatuursfunctie. Deze laatste berekeningen zijn gedaan op een analoge rekenmachine. (Appendix 1). Uit de resultaten blijkt het volgende:

- 1e. Berekeningen uitgevoerd met de reactiesnelheidsconstante behorende bij de temperatuur van het gasmengsel komen het beste overeen met de berekeningen uitgevoerd op de analoge rekenmachine.
- 2e. Gaan wij ervan uit dat een effect van minimaal 20% te meten is, dan zien we dat de temperatuur van het gasmengsel ongeveer 820° C. bij een wandtemperatuur van 900° C. moet zijn.

Hoofdstuk IV

De redenen voor een mislukking van een experimentele opzet.

Wij hebben getracht warmteoverdrachtsmetingen te doen, waarbij het temperatuursverschil tussen een draad en het gasmengsel aceton-stikstof (20° C.) 600° C. bedroeg. Aanvankelijk hebben we de snelheid van de pyrolyse reactie en zijn temperatuurscoëfficiënt sterk overschat, zodat wij ervan uitgingen dat onder deze condities de concentratie van aceton aan de draadwand zeer gering zou zijn. De met (23) berekende waarden van $(\frac{\alpha}{\alpha_0} - 1)$ zouden dan 30 à 40% bedragen. Dit effect zou goed met onze eenvoudige middelen te meten zijn geweest, terwijl de omzetting in de hoofdstroom van 20° C. vrijwel nihil zou zijn gebleven. Met de juiste waarden van de kinetische grootheden - die in het voorgaande zijn gebruikt - berekent men dat het verschil tussen α en α_0 onder deze omstandigheden niet te meten is. Metingen uitgevoerd met een gasmengseltemperatuur van 800° C. en een draadtemperatuur van 900° C. zouden wel een effect te zien geven, maar de reactiesnelheid in de hoofdstroom, zou dan niet langer te verwaarlozen zijn. Dit laatste experiment is dan ook niet uitgevoerd, nadat het eerste mislukt was, temeer daar praktische moeilijkheden, zoals: de neerslag van reactieprodukten op de draad, de "veroudering" van de draad bij verhitting en veelvuldige draadbreek, vrijwel niet te boven waren te komen.

Literatuur.

1. Grober, Erk, Grigull, Die Grundsätze der Wärmeübertragung (1955).
 2. H.Kramers en J.Schenk, Physische Transportverschijnselen II, Delft.
 3. H.Kramers, Physica XII (1946).
 4. B.G.v.d.Hegge Zijnen, Apl.Sci.Res. 6^A (1957).
 5. E.R.G.Eckert en E.Soehgen,
Distribution of heat-transfer coefficients Around
circular cylinders in crossflow at Reynolds numbers
from 20 to 500.
A.S.M.E.Transactions 1952 vol.74.
 6. Eckert en Drake, Heat and Mass transfer,
2nd ed. 1959.
 7. Tables of Chemical Kinetics Homogeneous Reactions, 1951.
 8. H.Schuh, Über die Lösung der Laminaire Grenzschicht-
gleichung an der ebene Platte für Geschwindigkeits- und
Temperaturfeld bei veränderlichen Stoffwerten und
für das Diffusionsfeld bei höheren Konzentrationen.
Zeitschrift für A.M. und M. Band 25 - 27 1947.
 9. Fieser und Fieser, Advanced Organic Chemistry.
 10. Reid and Sherwood, The properties of gases and
liquids.
-

Symbolenlijst.

a = warmte vereffeningscoëfficiënt	$m^2/sec.$
A = de reactiesnelheidsconstante voor T =	sec^{-1}
c = de totale concentratie	mol/m^3
c_A = de concentratie van stof A	mol/m^3
c_p = soortelijke warmte van het gasmengsel	$J/kg ^\circ C.$
D = de diameter van de draadjes	m
D_A = de diffusiecoëfficiënt van gas A in Het mengsel	m^2/sec
E = de activeringsenergie	J/mol
H = het enthalpie verschil tussen reactanten en producten, bij constante druk en temperatuur.	J/mol
k = de reactiesnelheidsconstante	sec^{-1}
\bar{k} = de gemiddelde partiële stofoverdrachts- coëfficiënt over lengte L.	m/sec.
L = lengte langs oppervlak.	m.
r_A = de omzettingssnelheid van stof A.	$mol/m^3 sec.$
T = de temperatuur	$^\circ C.$
T_w = de temperatuur van de wand.	$^\circ C.$
T_o = de temperatuur van het gasmengsel .	$^\circ C.$
v = de snelheid van het ongestoorde gas.	m/sec.
Gr = het dimensieloze getal van Grashof.	$\frac{D^3 g \Delta \rho}{\nu^2 \rho}$
Nu = het dimensieloze getal van Nusselt.	$\frac{\alpha L}{\nu}$
Pr = het dimensieloze getal van Prandtl.	$\frac{\nu}{a}$
Sc = het dimensieloze getal van Schmidt.	$\frac{\nu}{D}$
Sh = het dimensieloze getal van Sherwood.	$\frac{k L}{D}$
α = partiële warmteoverdrachtscoëfficiënt.	$J/m^2 sec ^\circ C.$
λ = warmtegeleidingscoëfficiënt.	$J/msec ^\circ C$
η = dynamische viscositeit.	kg/m sec
ν = kinematische viscositeit.	m^2/sec
ρ = dichtheid.	kg/m^3

Appendix 1.

Berekeningen op de analoge rekensmachine.

Wij gaan uit van de formules (24) en (25):

$$\lambda \frac{d^2 T}{dy^2} + kc_A (-\Delta H) = 0 \quad (-\Delta H) \neq 0 \quad (1)$$

$$\text{II} \quad \frac{dc_A}{dy^2} - kc_A = 0 \quad (2)$$

$$\text{Hierin is: } k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

De randvoorwaarden zijn:

$$y = 0 ; T = T_w ; \frac{dc_A}{dy} = 0.$$

$$y = \delta ; T = T_o ; c_A = c_o.$$

Gevraagd wordt de temperatuursgradiënt aan de wand.

Wij schrijven (1) en (2) in de vorm:

$$\frac{d^2 T}{dy^2} - A' kc_A = 0 \quad \left[A' = \frac{-(-\Delta H)}{\lambda} \right] \quad (4)$$

$$\frac{dc_A}{dy^2} - B' kc_A = 0 \quad \left[B' = \frac{1}{D} \right] \quad (5)$$

Om deze vergelijkingen verder geschikt te maken voor de machine, opdat de temperatuursverdeling tussen $0 \leq y \leq \delta$ in korte tijd kan worden berekend, wordt y zo getransformeerd dat 10 sec. machinetijd overeenkomt met δ meter uit ons probleem:

$$\frac{y}{\delta} = \frac{t}{10}$$

De onderdelen van de machine zoals: integreerversterker, vermenigvuldiger en functie-generator kunnen maximaal spanningen afgeven met een amplitude van 100 volt. Men spreekt liever van machineeenheden waarbij 1 machineeenheid overeenkomt met 100 volt.

De temperatuur T transformeren we naar machine-eenheden door te stellen:

$$s = \frac{T - \frac{1}{2} (T_W + T_O)}{\frac{1}{2} (T_W - T_O)}, \text{ dus:}$$

$$t = 0 \text{ sec.}; T = T_W; s = 1.$$

$$t = 10 \text{ sec.}; T = T_O; s = -1.$$

We transformeren verder de concentratie c_A in

$$x = \frac{c_A}{c_{A0}} \quad (0 \leq x \leq 1) \text{ en de reactiesnelheidsconstante, } k,$$

- op dezelfde wijze als de temperatuur - in

$$p = \frac{k - \frac{1}{2} k(T_W) + k(T_O)}{\frac{1}{2} k(T_W) - k(T_O)}, \text{ zodat:}$$

$$t = 0 \text{ sec.}; k = k(T_W); p = 1.$$

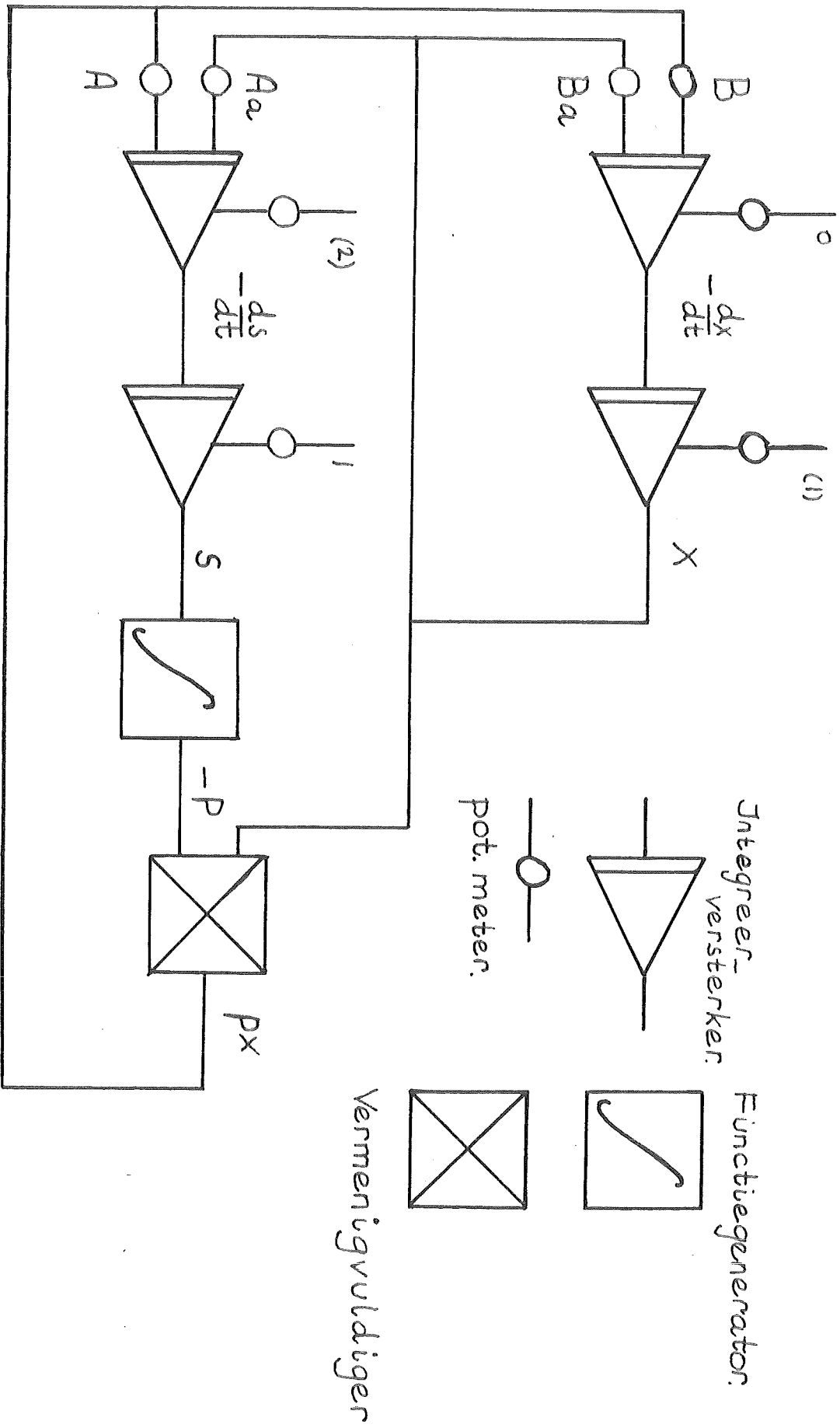
$$t = 10 \text{ sec.}; k = k(T_O); p = -1.$$

Brengen we de transformaties in de vergelijkingen (4) en (5) dan worden deze van het volgende type:

$$\frac{d's}{dt} - (p + a) Ax = 0$$

$$\frac{d'x}{dt} - (p + a) Bx = 0$$

We kunnen nu het volgende schema maken:



De concentratie aan de wand en de temperatuursgradiënt kennen we niet, dus is de instelling van potentiometer (1) en (2) onbekend. Wel weten we dat na 10 sec., $x = 1$ en $s = -1$ moet zijn.

De procedure is nu de volgende:

- 1e. We stellen de potentiometers (1) en (2) in op een waarde, waarvan we denken dat hij dichtbij de werkelijke waarde ligt. Aan de waarde van s en x na 10 sec. kunnen we zien of de instelling juist geweest is.
- 2e. Wordt niet aan deze voorwaarden voldaan dan wijzigen we de instellingen van (1) en (2) enz. Voor temperatuursverschillen van 50° C. en 100° C. hebben we zo de waarde van k gevonden.

Door het zeer steile verloop van $k = A \exp. -\left(\frac{E}{RT}\right)$ is het niet mogelijk berekeningen te doen voor temperatuursverschillen groter dan 100° C. Het is namelijk onmogelijk de functiegenerator krommen te laten weergeven met een helling groter dan 1,7: 1.

Bij temperatuursverschillen kleiner dan 50° C. is het alleen bij uiterst toeval mogelijk een juiste instelling van de potentiometers (1) en (2) te vinden.

Appendix 2

A. De meetopstelling

De stikstof uit drie parallel geschakelde cylinders gaat door een rotameter met daarachter een regelafsluiter. Hiermee verkrijgen wij een constante stikstofstroom. Deze stikstofstroom leiden we in een vat met aceton. Om dit vat is een verwarmingsdraad gewikkeld zodat wij de aceton tot aan het kookpunt kunnen verhitten. De stikstof wordt door een buis onder in het vat gevoerd. Deze buis is aan het eind wijder gemaakt en wordt afgesloten door een plaat met gaatjes. De stikstof borrelt in bellen door de aceton en neemt gemakkelijk acetondamp op. Het mengsel dat het vat verlaat voeren wij in een warmtewisselaar. Hierin wordt het mengsel afgekoeld waardoor een gedeelte van de acetondamp condenseert. Na deze warmtewisselaar meten wij de temperatuur van het gasmengsel. Omdat wij dan met een verzadigd mengsel te maken hebben, kunnen wij uit de dampspanning-temperatuur lijn van aceton de samenstelling van het mengsel berekenen. Het mengsel voeren wij nu in een wijde buis waarin zich gazen met watten ertussen bevinden. Na deze gazen zijn er geen grote wervels meer in de gasstroom. De buis vernauwt zich weer geleidelijk. In de nauwste doorsnede is over de gehele diameter de meetdraad gespannen. De weerstand werd bij de voorlopige proeven bepaald uit een stroom door en de spanning over de draad. Stroom en spanning werden gemeten met een ampèremeter en een buisvoltmeter.

B. De meetdraad.

Als materiaal voor de meetdraad hebben wij platina genomen. Het enige bezwaar dat hiertegen kan bestaan is, dat platina als katalysator zou kunnen werken, waardoor wij niet meer met een homogene reactie te maken zouden hebben. In de beschrijvingen van toestellen die gebruikt worden om keteen door pyrolyse van aceton te maken wordt niet gesproken over een dergelijke werking. De afmetingen van de draad moeten wij kiezen op grond van de volgende overwegingen:

1e. Wij willen langs de draad een constante temperatuur hebben. In de literatuur is de temperatuursverdeling [2] gegeven. Hieruit blijkt, dat een constante temperatuur verkregen wordt als de verhouding lengte-diameter vele malen groter is dan één. In de praktijk van b.v. hittedraad anemometers kiest men voor deze verhouding twee honderd.

2e. Om niet te grote gashoeveelheden nodig te hebben, moeten wij de lengte van de draad klein kiezen. De lengte van de draad bepaalt immers de doorstroomopening.

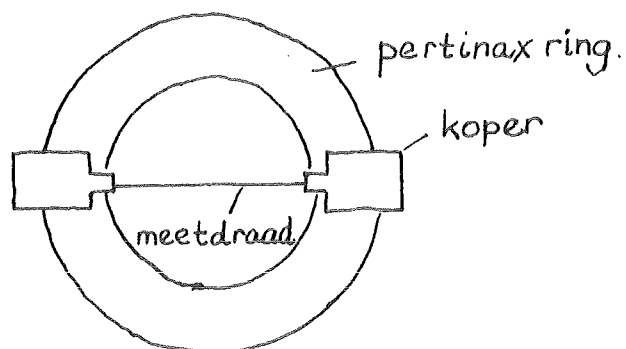
2e. Opdat de warmteoverdracht door vrije convectie verwaarloosd kan worden, moet de draaddiameter zo gekozen worden, dat geldt $Re > \sqrt{Gr}$, [4] terwijl de gasnelheid niet te groot mag worden in verband met het gasverbruik.

Wij hebben gewerkt met draaddiameters van 10μ , 50μ en 100μ M. De diameters zijn geijkt. De nauwkeurigheid die wordt opgegeven is 5%.

Wij moeten er nog op wijzen dat er een verschil bestaat tussen de verschijnselen bij aanstromen van een vlakke plaat, zoals in het theoretische deel werd verondersteld, en een draadje. In het laatste geval krijgen wij immers het loslaten van de grenslaag in de buurt van de grootste doorsnede. Daardoor ontstaan achter de draad wervels. Dat wij toch ons filmmodel hiervoor gebruiken kunnen, vindt zijn oorzaak in het feit, dat de aanstroomzijde van de draad bepalend is voor warmte- en stofoverdracht. Dit blijkt o.a. uit metingen van de plaatselijke partiële warmteoverdrachtscoëfficiënten door Eckert en Soehgen[5] m.b.v. optische methode.

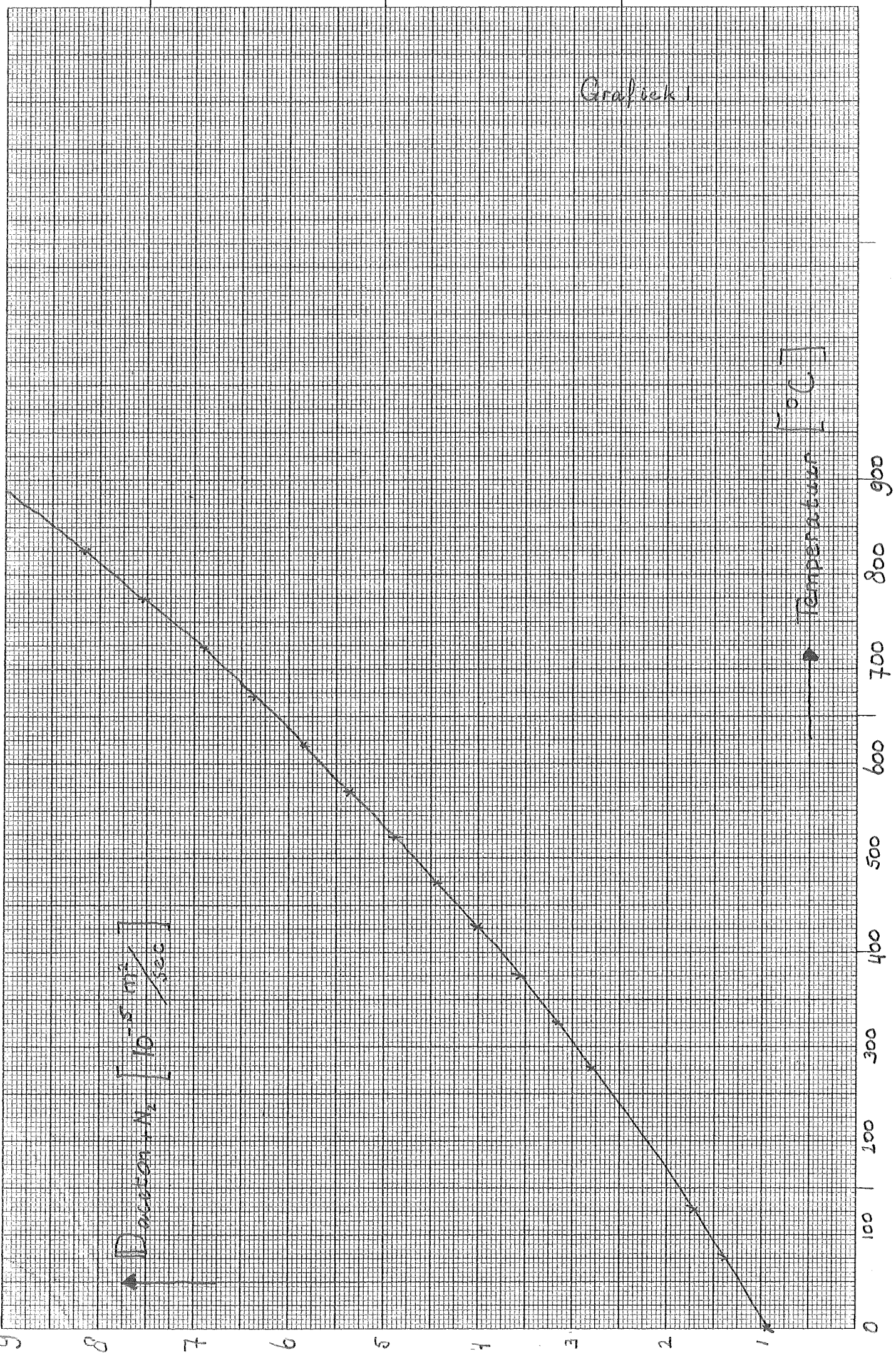
Het spannen van de draad geeft grote moeilijkheden. Reeds bij geringe aanraking treden ernstige beschadigingen op, waardoor bij verhitting tot hoge temperaturen breuk optreedt. Het aanbrengen van de draad hebben wij op twee manieren laten uitvoeren.

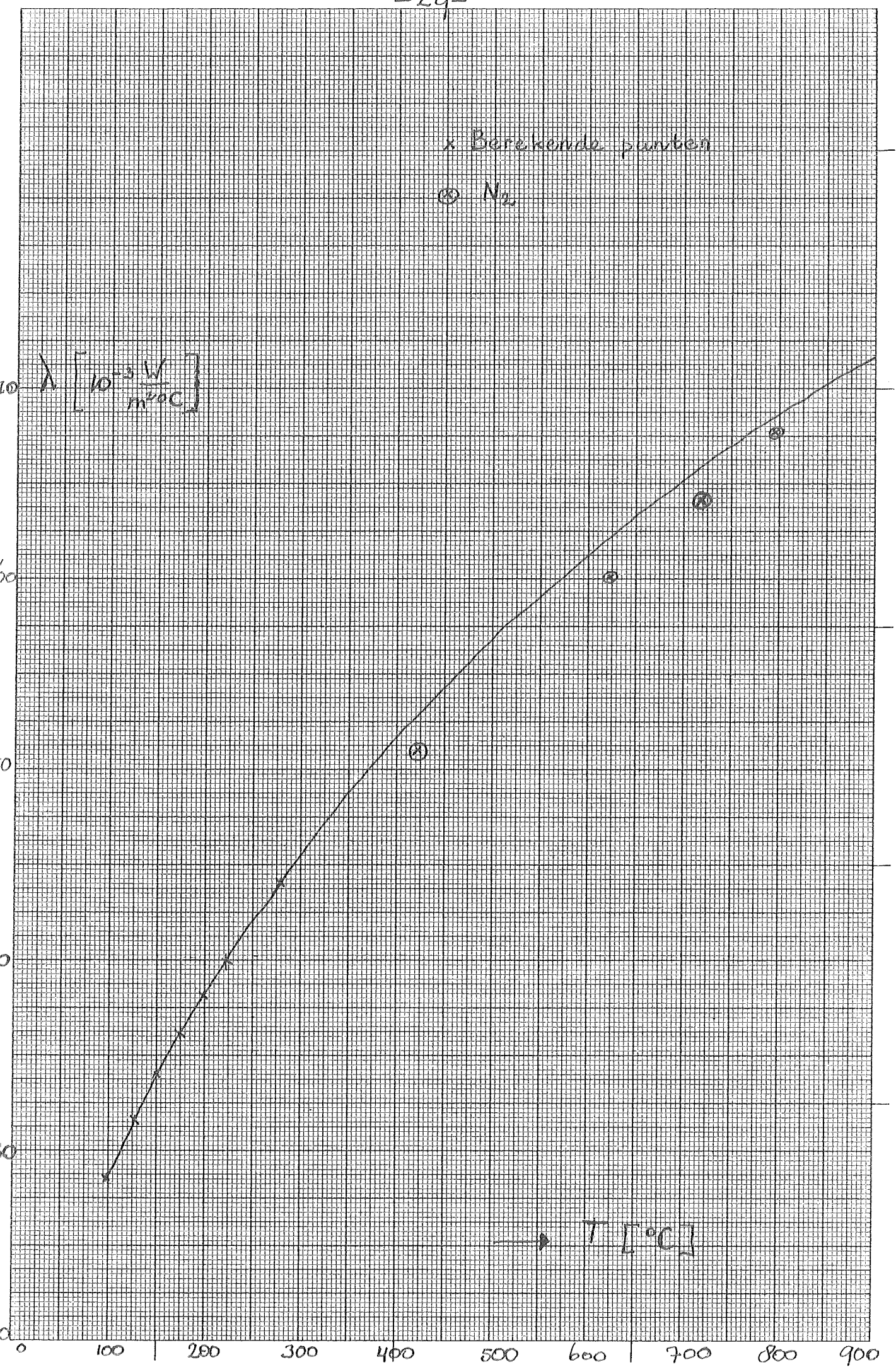
Bij de eerste methode maakten wij gebruik van een pertinax ring (zie fig.). In deze ring werden op tegenover elkaar liggende plaatsen gaten geboord. In deze gaten werden stukjes koper geplaatst die in de lengterichting waren doorboord. De draad werd door de gaten gestoken. Voorzichtig strak getrokken en aan de binnenzijde van de ring aan het koper vast gesoldeerd.



Bij de tweede methode werden aan het koper, dat zich aan binnenzijde van de pertinax ring bevindt, een klein bladveertje bevestigd. Aan de twee tegenover elkaar gelegen bladveren werd de draad vastgesoldeerd. Deze methode verdient de voorkeur boven de eerste omdat de minste kans op beschadiging van de meetdraad bestaat.

Grafiek 1





$k = k(T_0)$	$k = k(T_w)$	$k = k(T_0)$	$k = k(T_w)$
ΔT	$\frac{\alpha}{\alpha_0(100)}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0(100)}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0(500)}$
10	8.85	12.5	1.40
20	4.42	6.67	1.19
30	2.88	4.83	1.07
40	2.22	3.87	
50	1.79	3.30	
60	1.54	2.90	
70	1.40	2.60	
80	1.28	2.40	
90	1.19	2.28	
100	1.15		

Analoge Rekenmachine.

ΔT	$\frac{\alpha}{\alpha_0(100)}$	$\frac{\alpha}{\alpha_0(500)}$
50	1.87	1.07
100	1.54	1.03

