

## Stofftransport und Makrokinetik

### 1 Einleitung / Komplexität der Vorgänge in mehrphasigen Systemen

Der überwiegende Teil aller in der chemischen Industrie durchgeführten Reaktionen läuft unter heterogenen Bedingungen ab. Chemische Umsetzungen in mehrphasigen Systemen sind stets Kombinationen von chemischer Reaktion sowie Stoff- und Wärmetransportvorgängen. Im Praktikumsskript "Stofftransport und Makrokinetik" werden Ansätze zur reaktionstechnischen Auslegung von heterogenen Systemen mit (in einer Flüssigkeit als kontinuierliche Phase) suspendiertem Katalysator vorgestellt. Gasförmige Edukte, die am suspendierten Katalysator abreagieren, müssen in der Trägerflüssigkeit gelöst und zum Katalysator transportiert werden. Während die Konvektionsvorgänge vergleichsweise schnell ablaufen und nicht zur Limitierung der Geschwindigkeit der Makrokinetik führen, stellen Diffusionsprozesse oftmals den geschwindigkeitslimitierenden Schritt dar. Die "Makrokinetik" beschreibt das Zusammenspiel zwischen chemischer Reaktion und Transportvorgängen, die sich sowohl flüssigkeitsseitig an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit als auch in den Poren des Katalysators überlagern und beeinflussen können.

Reagiert, wie in Abbildung 1 dargestellt, ein Gas an einem in einer Flüssigkeit suspendierten Katalysator ab, lässt sich das Zusammenspiel von Stofftransportvorgängen und chemischer Reaktion wie folgt darstellen:

- das Gas muss durch einen gaseitigen Grenzfilm zur Grenzfläche Gas/Flüssigkeit diffundieren und wird bei Erreichen der Grenzfläche in der Trägerflüssigkeit gelöst;
- anschließend erfolgt die Diffusion des Gases durch den flüssigkeitsseitigen Grenzfilm in den konvektiv durchmischten Kern der Flüssigkeit;
- entsprechend dem Grad der Durchmischung wird das gelöste Gas durch den Kern der Flüssigkeit zum Katalysatorkorn transportiert (in der Regel durch konvektiven Stofftransport);
- der das Katalysatorkorn umgebende laminare Flüssigkeitsfilm muss wiederum durch diffusiven Stofftransport durchdrungen werden;
- in den Poren finden Stofftransport durch Porendiffusion sowie mikrokinetische Prozesse (Adsorption, Reaktion, Desorption) statt.

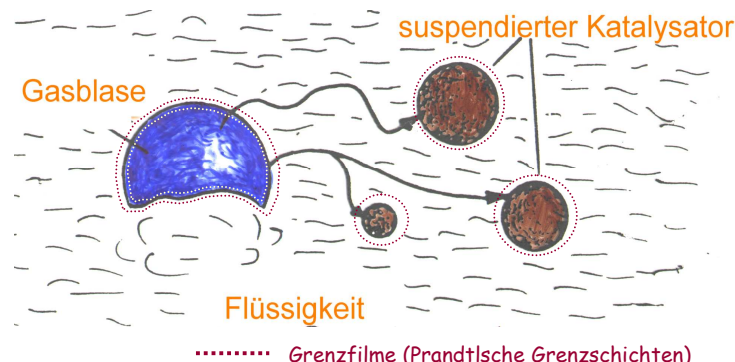


Abb.1: Darstellung des Stofftransports eines gasförmigen Reaktanden vom Kern der Gasblase in das Porengefüge der Katalysatorkörner

## 2 Kinetik von Stofftransportvorgängen

Adhäsionserscheinungen an festen Oberflächen und Oberflächeneigenschaften von Flüssigkeiten bedingen eine Änderung der hydrodynamischen Verhältnisse vom Kern des Fluids hin zur Phasengrenzfläche, die zur Ausbildung einer laminaren Strömung unmittelbar an der Grenzfläche und parallel zu dieser führt (Grenzfilm). Der Stofftransport senkrecht zur Phasengrenzfläche kann nur noch durch Diffusion erfolgen. Diese Erscheinung wird als Stoffübergang bezeichnet und mit Hilfe von Stoffübergangskoeffizienten formelmäßig erfasst:

$\frac{\text{diffundierende Stoffmenge}}{\text{Austauschfläche} \cdot \text{Zeit}} = \text{Stoffübergangskoeffizient} \cdot \text{treibende Kraft (Potentialgefälle)}$
--

Bei den Stoffübergangskoeffizienten wird unterschieden zwischen:

$\beta_g$  - gasseitiger Stoffübergangskoeffizient an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit

$\beta_L$  - flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit

$\beta_s$  - flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient an der Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Feststoff

### 2 Stoffübergänge

#### Stoffübergänge an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit

Ein weitverbreitetes Modell zur Beschreibung der Stoffübergänge basiert auf der Filmtheorie. Der Stofftransport durch die sich ausbildenden erfolgt allein durch molekulare Diffusion und wird durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben:

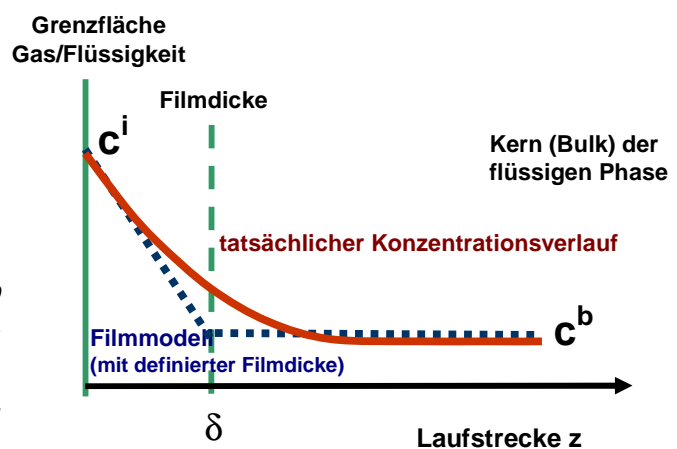
$$\frac{dn_A}{dt} = -A D_{1,2}^L \frac{dc_A}{dz} \quad \Leftrightarrow \quad \dot{n}_A/A = \frac{D_{1,2}^L}{\delta} (c_A^i - c_A^b) \quad (1)$$

Da der Stoffübergangskoeffizient der Proportionalitätsfaktor zwischen Stoffflussdichte ( $\dot{n}_A/A$ ) und treibender Konzentrationsdifferenz ist, gilt:

$$\beta_L = \frac{D_{1,2}^L}{\delta} \quad (2a)$$

Demzufolge gilt:  $\beta_L \propto (D_{1,2}^L)^{1/2}$ . (2b)

Abb. 2.: Mikroskopisches Bild für den flüssigkeitsseitigen Stoffübergang. Die Kernkonzentration  $c^b$  ist eine Messgröße; die Steigung  $(dc/dz)_{z=0}$  resultiert, entsprechend dem 1. Fickschen Gesetz, aus der messbaren Absorptionsrate. Somit ist  $\delta_L$  exakt festgelegt.



$D_{1,2}^L$  ist der molekulare Diffusionskoeffizient, der die Diffusion des Gases 1 durch die Flüssigkeit 2 beschreibt. Die Dicke des Grenzfilms ( $\delta$ ) ist von zahlreichen stofflichen und hydrodynamischen Parametern abhängig und experimentell nicht zugänglich<sup>#</sup>. Deshalb ist  $\delta$  als ein die Hydrodynamik erfassender Parameter des Filmmodells aufzufassen.<sup>##</sup>

Da die Konzentrationen (bzw. Partialdrücke oder Fugazitäten) experimentell nicht zugänglich sind, ist es hilfreich, dass die Beschreibung des Stofftransports vom Kern der Gasphase in den Kern der Flüssigkeit (**Stoffdurchgang**) ohne Kenntnis der Konzentrationen an der Phasengrenzfläche möglich ist. Voraussetzung ist allerdings, dass sich an der Phasengrenzfläche das Phasengleichgewicht spontan einstellt und stationäre Bedingungen vorliegen. Bei der formelmäßigen Beschreibung des Stoffdurchgangs ist wiederum die Stoffflussdichte proportional zum treibenden Konzentrationsgefälle (Differenz zwischen der mit dem Partialdruck des Gases im Kern der Gasphase zu errechnenden Gleichgewichtskonzentration ( $H_{12}c_A^* = p_A^b$ ) und der Gaskonzentration im Kern der Flüssigkeit ( $c_A^b$ )). Als Proportionalitätskonstante wurde der Stoffdurchgangskoeffizient ( $k_L$ ) eingeführt.  $k_L$  kann als reziproker Wert für den dem Stoffdurchgang entgegen wirkenden Widerstand aufgefasst werden, der sich additiv aus den Einzelwiderständen für den gasseitigen und flüssigkeitsseitigen Stoffübergang errechnet. Es ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\dot{n}_A/A = k_L (c_A^* - c_A^b) \quad (3)$$

mit:

$$1/k_L = 1/\beta_L + 1/(H_{12} \beta_g) \quad (4)$$

In der Abb. 3 ist der resultierende Konzentrationsverlauf der Komponente i dargestellt. Häufig ist der gasseitige Stoffübergangswiderstand zu vernachlässigen, so dass gilt:

$$1/k_L = 1/\beta_L \quad (5)$$

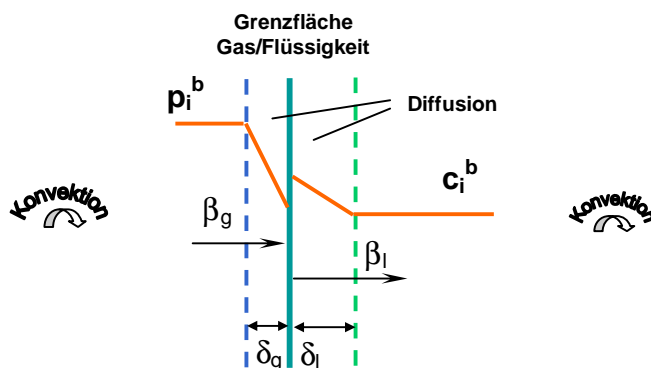


Abb.3: Konzentrationsverlauf in Dreiphasensystemen

Dankwerts führte zur Beschreibung des Transports eines Gases (A) in eine Flüssigkeit die auf das Volumen der flüssigen Phase bezogene Absorptionsrate ( $j_A a$ ) ein. Dabei ist  $j_A = \dot{n}_A/A$ . Durch die Einbeziehung der spezifischen Phasengrenzfläche ( $a = \text{Phasengrenzfläche/Volumen der flüssigen Phase}$ ) in den  $k_L$ -Wert kann dieser Transport ohne Kenntnis der oft schwer zu ermittelnden und von vielen hydrodynamischen Parametern abhängigen Größe der Phasengrenzfläche beschrieben werden. Unter Berücksichtigung der Gleichung 5 ergibt sich:

$$j_A a = k_L a (c_A^* - c_A^b) \quad (6)$$

<sup>#</sup> Nach Literaturangaben gilt:  $5 \mu\text{m} \leq \delta \leq 100 \mu\text{m}$ .

<sup>##</sup> Im "Grenzflächenenerneuerungsmodell" gilt alternativ zu Gl 2b:  $\beta_L \propto \sqrt{D_{1,2}^L}$

## Stoffübergang an der Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Feststoff

Ähnlich den Stoffübergängen an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit ist der Stoffübergang an der Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Feststoff mit Hilfe der Filmtheorie zu beschreiben.

$$-\frac{1}{s^{ex}} \frac{dn_A}{dt} = \beta_s (c_A^b - c_A^{ex}) \quad (7)$$

Hierbei sind  $s^{ex}$  die Größe der äußeren Oberfläche des Katalysators,  $\beta_s$  der Stoffübergangskoeffizient;  $c_A^b$  ist die Konzentration des Reaktanden A im konvektiv vermischten Kernstrom (bulk) der fluiden Phase und  $c_A^{ex}$  ist die Konzentration an der äußeren Oberfläche des Katalysators. Die Größe  $\beta_s$  ist von den hydrodynamischen Bedingungen abhängig, die (in der Suspension) durch die Differenzgeschwindigkeit zwischen aufgewirbelten Feststoffteilchen und umgebendem Fluid bestimmt werden. Diese Geschwindigkeit ist praktisch nicht zu ermitteln. Deshalb basieren Berechnung auf der Theorie der isotropen Turbulenz. Hier sei auf das Lehrbuch „Technische Chemie“ verwiesen.

## Diffusionsvorgänge im Porengefüge des Katalysators

Innerhalb des Porengefüges eines porösen Festkörpers (z. B. eines Katalysatorkorns) wird die molekulare Diffusion gestört. Je nach Ausmaß der Störung muss zwischen unterschiedlichen Diffusionsarten unterschieden werden. So beschreibt die **Normaldiffusion** den Stofftransport durch das Porengefüge für den Fall, dass der Porendurchmesser groß ist gegenüber der mittleren freien Weglänge der diffundierenden Moleküle. Bei der Normaldiffusion müssen im Vergleich zur ungestörten molekularen Diffusion zusätzlich Labyrinth- und Porositätsfaktoren berücksichtigt werden. Für den molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_{1,2}$  wird bei der Normaldiffusion der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{1,2}^e$  eingesetzt:

$$D_{1,2}^e = D_{1,2} \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \quad (8)$$

$\varepsilon_p$  ist der Porositätsfaktor, der als Flächenanteil der Porenöffnungen an der gesamten äußeren Oberfläche des Feststoffs interpretiert werden kann. Bei Raney-Nickel ist  $\varepsilon_p \approx 0.5$ , bei vielen Katalysatorträgermaterialien wie z. B. Aktivkohle und Aluminiumoxid gilt  $0.55 < \varepsilon_p < 0.72$ .  $1/\tau_p$  ist der Labyrinthfaktor ( $\tau \hat{=}$  tortuosity factor), der die Komplexität des Porensystems (Windungen und Verzweigungen) berücksichtigt. Der Einfluss der Porenstruktur auf die Diffusionsgeschwindigkeit ist in der Regel nicht berechenbar. Die experimentelle Ermittlung von  $\tau$  erfordert besondere Messmethoden (z. B. die dynamische Methode nach Wicke-Kallenbach). Für die Diffusion von Wasserstoff im Porensystem von mit Edelmetallen belegten Trägerkatalysatoren werden Werte von  $2.5 < \tau_p < 7.5$  angegeben; in Aktivkohle kann der Labyrinthfaktor Werte  $< 1$  annehmen. Ist der Porendurchmesser kleiner als die mittlere freie Weglänge der Moleküle, werden diese im Porengefüge ihren Impuls häufiger an die Porenwand als an andere Fluidmoleküle weitergeben. Es resultiert der sogenannte **Knudsen-Diffusionsstrom**. Unter Normalbedingungen (0,1 MPa) liegt die mittlere freie Weglänge von Gasmolekülen in der Größenordnung von 100 bis 1000 nm; bei Unterdruck wird die mittlere freie Weglänge größer, bei Überdruck kleiner. Entsprechend ändern sich die für die Knudsen-Diffusion relevanten Porendurchmesser.

### 3 Makrokinetik (Zusammen- und Wechselwirkungen von Diffusions- und Reaktionsprozessen)

#### 3.1 Einfluss der chemischen Reaktion auf den Stoffübergang an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit

Durch chemische Reaktion wird die Eduktkonzentration am Reaktionsort gesenkt und damit die treibende Kraft für den Stofftransport vergrößert und dieser Transport selbst beschleunigt. Ausgehend vom 1. Fickschen Gesetz (Gl. 1) und unter Einbeziehung des Stoffübergangskoeffizienten (Gl. 3) lässt sich der Stoffstrom wie folgt berechnen:

$$\dot{n}_A/A = k_L (c_A^* - c_A^b) \quad (3)$$

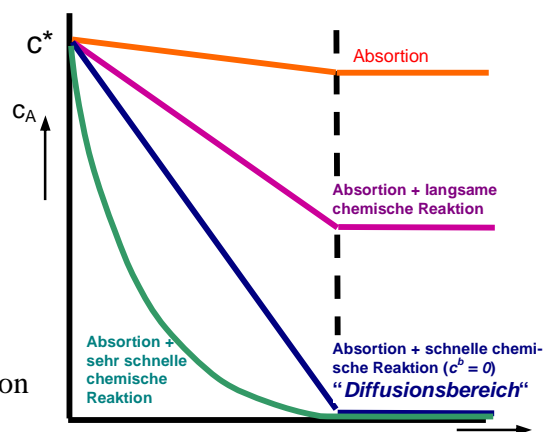
Durch eine chemische Reaktion innerhalb der flüssigen Phase wird  $c_A^b$  gesenkt, so dass die Triebkraft für den Stoffübergang vergrößert wird; der Konzentrationsgradient unmittelbar an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit wird steiler (siehe Abb. 4). Mit schneller verlaufender Reaktion sinkt die Kernphasenkonzentration auf Null ab (Diffusionsbereich). Eine darüber hinausgehende Beschleunigung der Absorptionsgeschwindigkeit resultiert aus der Verlagerung der Reaktion in die unmittelbare Nähe der Phasengrenzfläche und lässt sich durch die Einführung eines Beschleunigungsfaktors E (enhancement factor) erfassen:

$$\dot{n}_A/A = E k_L (c_A^* - 0) \quad \text{bzw.} \quad E = \frac{\dot{n}_A/A}{k_L c_A^*} \quad (9)$$

Für eine irreversible Reaktion 1. Ordnung lässt sich unter Anwendung der Filmtheorie ableiten<sup>#</sup>:

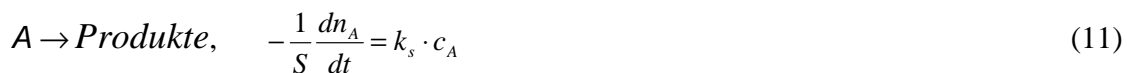
$$E = \frac{\sqrt{k_r \cdot D_{1,2}^L / k_L^2}}{\tanh \sqrt{k_r \cdot D_{1,2}^L / k_L^2}} \quad (10)$$

Abb. 4: Stationäre Konzentrationsprofile während der physikalischen und chemischen Absorption an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit



#### 3.2 Einfluss der chemischen Reaktion auf die Porendiffusion (Normaldiffusion)

Als Modell für die Porendiffusion soll der Stofftransport bei einer Reaktion 1. Ordnung betrachtet werden



S ist die Katalysatoroberfläche, an der die Reaktion stattfindet. Da poröse Feststoffe eine (im Vergleich zur äußeren) sehr große innere Oberfläche haben, kann (solange die Diffusion durch den äußeren Grenzfilm nicht geschwindigkeitsbestimmend ist) angenommen werden, dass die Reaktion im Inneren des Porengefüges abläuft. Zur modellartigen Beschreibung wird vereinfachend die Pore als zylindrischer Hohlraum angesehen, in welchen A diffundiert und am Zylind-

<sup>#</sup> Das mathematische Vorgehen bei dieser Ableitung ist dem der Herleitung des Porennutzungsgrads (siehe nächstes Kapitel) vergleichbar. Allerdings sind die Randbedingungen nicht gleich.

dermantel chemisorbiert. Die Länge des Zylinders  $L$  ist so bemessen, dass am Ende der Pore die Reaktion abgeschlossen ist. Bei irreversiblen Reaktionen ist die Eduktkonzentration gleich Null; bei reversiblen Reaktionen ist das Gleichgewicht erreicht. Allgemein gilt:  $dc_A/dz = 0$

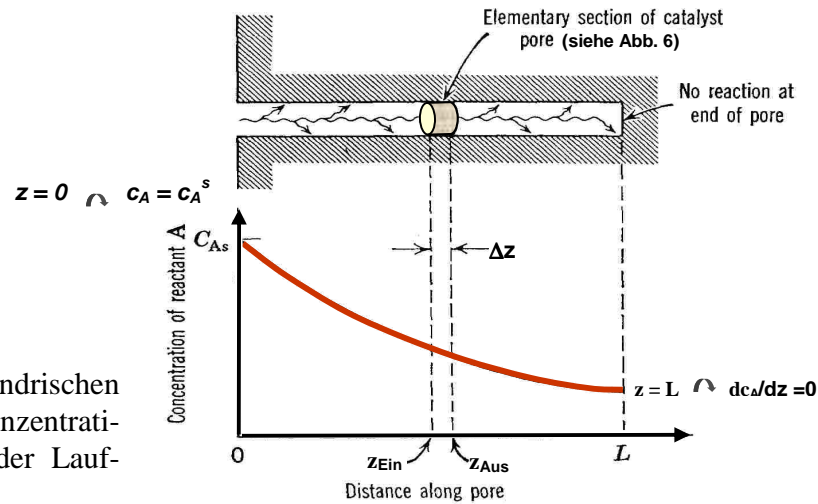


Abb.5: Modell einer zylindrischen "Idealpore" und Konzentrationsverlauf entlang der Laufstrecke  $z$

Wird der Stoffstrom in der Idealpore differentiell bilanziert (Abb. 5 und 6), ergibt sich:

$$\boxed{\text{Flow in} - \text{Flow out} = \text{Verbrauch durch Reaktion}}$$

$$-\pi r^2 D^{eff} \left( \frac{dc_A}{dz} \right)_{Ein} + \pi r^2 D^{eff} \left( \frac{dc_A}{dz} \right)_{Aus} = k_s c_A (2\pi r \Delta z) \quad (12)$$

beziehungsweise: 
$$\frac{\left( \frac{dc_A}{dz} \right)_{Aus} - \left( \frac{dc_A}{dz} \right)_{Ein}}{\Delta z} - \frac{2 k_s}{D^{eff} r} c_A = 0$$

mit 
$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{\left( \frac{dc_A}{dz} \right)_{Aus} - \left( \frac{dc_A}{dz} \right)_{Ein}}{\Delta z} = \frac{d^2 c_A}{dz^2}$$

gilt: 
$$\frac{d^2 c_A}{dz^2} - \frac{2 k_s}{D^{eff} r} c_A = 0$$

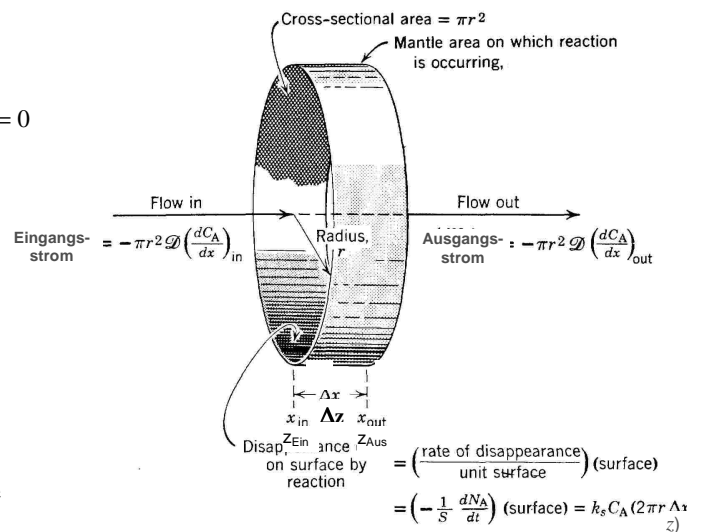


Abb. 6: Bilanzierung des Stoffstroms für ein Volumenelement einer zylindrischen Pore

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_s$  (in cm/s) bezieht sich auf die Oberfläche des Katalysators. Durch die Einführung einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$ , die sich auf das Porenvolumen bezieht, sowie der Normierung der Laufstrecke ( $z/L = Z$ ) folgt:

$$\frac{d^2 c_A}{dZ^2} - \frac{k}{D^{eff}} L^2 c_A = 0 \quad (13)$$

mit

$$k = k_s \frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}} = k_s \frac{2\pi r L}{\pi r^2 L} = \frac{2 k_s}{r} \quad (14)$$

Bei der Integration der Gleichung 13 sind folgende Randbedingungen zu berücksichtigen:

$$\begin{aligned} \text{für } Z=0 & \quad c_A = c_A^s \\ \text{für } Z=1 & \quad \frac{dc_A}{dZ} = 0 \end{aligned}$$

Ferner wird entsprechend dem Konzentrationsverlauf (abfallende Exponentialfunktion - siehe Abb. 5) folgender Lösungsansatz gewählt:

$$c_A = Q \cdot e^{qZ} \quad (\text{mit } -1 < q < 0) \quad (15 \text{ a})$$

$$\curvearrowright \frac{dc_A}{dZ} = Q \cdot q \cdot e^{qZ} \quad \text{und} \quad \frac{d^2c_A}{dZ^2} = Q \cdot q^2 \cdot e^{qZ} \quad (15 \text{ b}) \text{ und } (15 \text{ c})$$

mit  $Q$  und  $q$  als mathematische Parameter des Lösungsansatzes, deren Bedeutung im weiteren Verlauf der Ableitung ermittelt werden muss. Einsetzen der Gleichungen (15 a) und (15 c) in Gl. 13 ergibt:

$$Qq^2 e^{qZ} - \frac{k}{D^{eff}} L^2 Q e^{qZ} = 0 \quad / : Q e^{qZ}$$

$$q^2 - \frac{k}{D^{eff}} L^2 = 0$$

$\curvearrowright$

$$q_{1/2} = \pm \sqrt{\frac{k}{D^{eff}}} L \equiv \pm \Phi = (\text{Thiele-Modul}^\#) \quad (16)$$

Die Ableitung führt zu einer Doppellösung (Gl. 16), so dass der Lösungsansatz (Gl. 15 a) modifiziert bzw. erweitert werden muss. Der neue Lösungsansatz lautet deshalb (unter Berücksichtigung der Doppellösung (Gl. 16)):

$$c_A = Q_1 e^{\Phi Z} + Q_2 e^{-\Phi Z} \quad (17 \text{ a})$$

$$\frac{dc_A}{dZ} = Q_1 \Phi e^{\Phi Z} - Q_2 \Phi e^{-\Phi Z} \quad (17 \text{ b})$$

Aufgrund der Randbedingungen gilt für  $Z = 0$ :

$$c_A = c_A^s = Q_1 e^0 + Q_2 e^0 = Q_1 + Q_2$$

und für  $Z = 1$ :

$$\frac{dc_A}{dZ} = 0 = Q_1 \Phi e^{\Phi 1} - Q_2 \Phi e^{-\Phi 1}$$

<sup>#</sup> Die Lösung der Gleichung 22 ist für eine Reaktion 1. Ordnung die

*Wurzel aus dem Quotienten Reaktionsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit.*

Dies ist die Definition für den *Thiele-Modul*. Für eine Reaktion  $n^{ter}$ -Ordnung ist der Thiele-Modul mittels folgender Gleichung zu berechnen:

$$\Phi = L \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{k}{D^{eff}} (c_A^s)^{n-1}}$$

$$\text{damit ist } Q_1 e^\Phi - Q_2 e^{-\Phi} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad Q_1 = Q_2 e^{-2\Phi}$$

und:

$$c_A^s = Q_2 e^{-2\Phi} + Q_2 = Q_2 (1 + e^{-2\Phi}) = Q_2 e^{-\Phi} (e^\Phi + e^{-\Phi}) \quad (18)$$

beziehungsweise

$$Q_2 = \frac{c_A^s e^\Phi}{e^\Phi + e^{-\Phi}} \quad \text{und} \quad Q_1 = \frac{c_A^s e^{-\Phi}}{e^\Phi + e^{-\Phi}}$$

Die Gleichung 17 a nimmt damit folgende Form an:

$$c_A = f(Z) = \frac{c_A^s}{e^\Phi + e^{-\Phi}} (e^{-\Phi} e^{\Phi Z} + e^\Phi e^{-\Phi Z}) \quad (19)$$

Häufig wird (Gl. 26) in normierter Form verwendet, das heißt, dass  $c_A = f(Z)$  auf die Konzentration an der äußeren Oberfläche (bzw. die Konzentration im Kern der fluiden Phase, wenn keine äußere Diffusionshemmung vorhanden ist) normiert wird. In Abb. 7 sind derartig normierte Konzentrationsverläufe für unterschiedliche Werte von  $\Phi$  gezeigt. Der Einfluss des Thiele-Moduls wird deutlich. Bei kleinem  $\Phi$ , das heißt bei kleiner Reaktionsgeschwindigkeit und hoher Diffusionsgeschwindigkeit ist der Einfluss der Porendiffusionshemmung gering; bei großen Werten für  $\Phi$  reagiert die überwiegende Menge an A schon in der Nähe des Porenmundes ab, aufgrund der langsamen Diffusion fällt  $c_A$  schon bei kleinen Werten für  $Z$  stark ab.

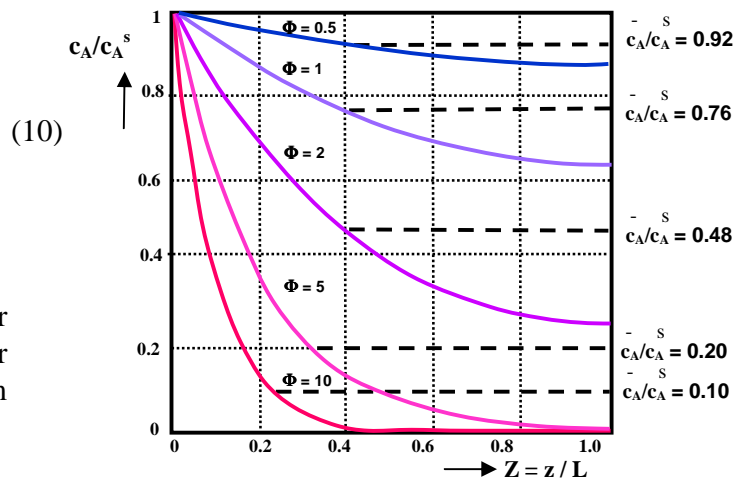


Abb. 7:  
Verteilung und Mittelwert der  
Reaktandenkonzentration innerhalb einer  
Katalysatorpore in Abhängigkeit vom  
Thiele-Modul  $\Phi$

Als Maß für die porendiffusionsbedingte Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit in den Poren, dient der Porennutzungsgrad (effectiveness factor), der wie folgt definiert ist:

$$\eta = \frac{\text{effektive Reaktionsgeschwindigkeit (mit Porendiffusion } \triangleq c_A = \bar{c}_A)}{\text{Reaktionsgeschwindigkeit ohne Porendiffusionshemmung } (c_A = c_A^s)} \quad (20)$$

Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit in den Poren wird mit Hilfe der mittleren Konzentration in den Poren berechnet. Für eine Reaktion 1. Ordnung ergibt sich unter Berücksichtigung des integralen Mittelwerts<sup>#</sup> und Verwendung der Gleichungen (19) und (20):



$$\eta = \frac{\overline{c_A}}{k c_A^S} = \frac{k \int_0^1 c_A(Z) dZ}{k c_A^S} = \frac{k \int_0^1 \left[ \frac{c_A^S}{e^\Phi + e^{-\Phi}} (e^{-\Phi} e^{\Phi Z} + e^\Phi e^{-\Phi Z}) \right] dZ}{k c_A^S} \quad (21)$$

Die Lösung dieser recht kompliziert aussehenden Gleichung ist recht einfach, da (im Integral viele Terme von  $Z$  unabhängig sind.

$$\eta = \frac{1}{e^\Phi + e^{-\Phi}} \left[ e^{-\Phi} \int_0^1 e^{\Phi Z} dZ + e^\Phi \int_0^1 e^{-\Phi Z} dZ \right] = \frac{1}{e^\Phi + e^{-\Phi}} \left[ e^{-\Phi} \frac{1}{\Phi} e^{\Phi Z} + e^\Phi \frac{1}{-\Phi} e^{-\Phi Z} \right] \Bigg|_0^1$$

Durch einsetzen der Grenzen ergibt sich für den Porennutzungsgrad:

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \frac{e^\Phi - e^{-\Phi}}{e^\Phi + e^{-\Phi}} = \frac{1}{\Phi} \tanh \Phi \quad (22)$$

In Abb. 8 ist  $\log \eta$  gegen  $\log \Phi$  aufgetragen. Bei  $\Phi < 0.5$  ist  $\eta \approx 1$ , hier liegt keine oder eine vernachlässigbare Porendiffusionshemmung vor. Ist  $\Phi$  groß ( $> 3$ ) ist  $\tanh \Phi \approx 1$  und somit  $\eta \approx 1/\Phi$ . Hier liegt eine ausgeprägte Hemmung durch Porendiffusion vor.

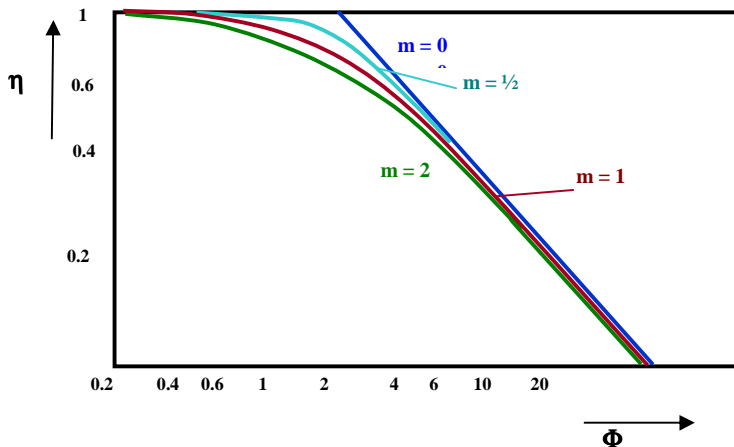


Abb. 8: Logarithmische Darstellung der Abhängigkeit des Porennutzungsgrades vom Thiele-Modul für verschiedene Reaktionsordnungen  $m$

Wenn die bei exothermer Reaktion freiwerdende Energie nicht schnell genug entfernt werden kann, treten Temperaturgradienten im Diffusionsfilm oder innerhalb des Katalysatorkorns auf. Die resultierenden hohen Temperaturen im Zentrum des Katalysatorkorns führen zu wesentlich schnelleren Reaktionen, obwohl aufgrund der Porendiffusionshemmung die Reaktandenkonzentration niedriger als an der Oberfläche ist.  $\eta$  kann dadurch größer als 1 werden und ist nicht mehr nur eine Funktion von  $\Phi$ , sondern hängt auch von  $E_A/RT$  und dem Zusammenwirken von Massenstrom und Wärmetransport ab.

# Definition des "integralen Mittelwerts":  $\overline{c_A} = \left[ \int_0^1 c_A(Z) dZ \right] / (\text{obere} - \text{untere Grenze})$

Mit Hilfe eines einfachen von *Prater* und *Weisz* entwickelten Kriteriums ist eine Aussage darüber möglich, ob die Porendiffusion oder die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Für eine Reaktion 1. Ordnung gilt:

$$-r_A = k \bar{c}_A = k c_A^s \eta \quad (23)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist unbekannt und muss unter Zuhilfenahme der Gl. 16 eliminiert werden:

$$\Phi = \sqrt{\frac{k}{D^{eff}}} L \quad \curvearrowright \quad k = \frac{\Phi^2}{L^2} D^{eff}$$

$$\curvearrowright \quad -r_A = \frac{\Phi^2}{L^2} D^{eff} \cdot c_A^s \cdot \eta \quad \text{bzw.:} \quad \frac{(-r_A) L^2}{D^{eff} c_A^s} = \Phi^2 \eta \quad (24)$$

Ist  $\Phi^2 \eta < 1$  liegt keine Porendiffusionshemmung vor,  
 für  $\Phi^2 \eta > 1$  ist Porendiffusion geschwindigkeitsbestimmend.

Für die charakteristische Längenabmessung  $L$  wird in der Regel das Verhältnis von Gesamtvolumen des Katalysators zu der, der fluiden Phase ausgesetzten, äußeren Oberfläche gewählt. Die Reaktionsgeschwindigkeit (ohne Porendiffusionshemmung), die Konzentration an der äußeren Oberfläche sowie der effektive Diffusionskoeffizient werden gemessen oder gegebenenfalls abgeschätzt.

**Zusatzaufgabe:**

**Bei einer Zersetzungsreaktion 1. Ordnung an porösen Katalysatorkörnern misst man eine (auf das Volumen der Katalysatorkörner bezogene) Reaktionsgeschwindigkeit von**

$$(-r_A) = 10^5 \text{ mol/m}^3\text{h}$$

**Wird die Umsetzung durch den Stofftransportwiderstand durch die Diffusion in äußeren Grenzfilm, durch Porendiffusionshemmung oder durch die Mikrokinetik bestimmt?**

$$d^p = 1.6 \text{ mm (Kugeldurchmesser der Katalysatorkörner)}$$

$$D^{eff} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$\beta^s = 300 \text{ m/h}$$

$$c_A^b = 20 \text{ mol/m}^3$$

**Versuch zur Reaktionskinetik heterogener Systeme**

**Aufgabenstellung**

Messen Sie Absorptionsrate  $j_{Aa}$  (siehe Gl.6) für die Adsorption von Kohlendioxid in einer Carbonat/Hydrogencarbonat-Pufferlösung. Da es sich hierbei um eine chemische Adsorption handelt, lässt sich die Absorptionsrate durch Verwendung eines Katalysators beschleunigen. Als Katalysator dient gelöstes Arsenoxid. Es werden mehrere Messreihen bei  $\delta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  und unterschiedlichen Katalysatorkonzentration durchgeführt:

$$0 \text{ g}_{As_4O_6} / dm^3_{Pufferlösung} \leq c_{Kat} \leq 0.24 \text{ g}_{As_4O_6} / dm^3_{Pufferlösung}$$

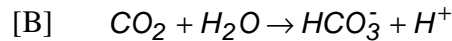
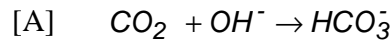
**Beachten Sie, dass Arsenoxid ein starkes Gift ist!**

- **Gehen Sie entsprechend sorgsam mit dieser Chemikalie um und halten Sie die Hygienemaßnahmen ein!**
- **Mit Arsenoxid kontaminierte gebrauchte Lösungen müssen geordnet entsorgt werden!**

Ermitteln Sie aus Ihren Messdaten die Phasengrenzfläche  $A$  sowie die Geschwindigkeitskonstante  $k_{Kat}$ !

### Absorptionskinetik in einer Rührzelle

Physikalisch gelöstes  $CO_2$  reagiert sowohl mit Hydroxidionen als auch mit Wasser



wobei die in Reaktion [B] gebildeten Protonen schnell mit  $OH^-$  bzw.  $HCO_3^-$  abreagieren. Ohne Gegenwart eines Katalysators läuft fast ausschließlich Reaktion [A] ab. Durch Arsenit kann die Geschwindigkeit der Reaktion [B] soweit erhöht werden, dass diese Reaktion überwiegt. Die Geschwindigkeitsgleichung für die chemische Absorption ergibt sich summarisch aus den Beiträgen der unkatalysierten Reaktionen [A], [B] und der katalysierten Reaktion [B].

Da Wasser im starken Überschuss vorliegt und die  $OH^-$ -Konzentration konstant ist (Reaktion läuft in einer Pufferlösung ab), werden diese Konzentrationen in der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung nicht als Variablen auftreten. Der  $CO_2$ -Druck wird während der Messungen konstant gehalten ( $c_A^* = konst.$ ). Deshalb sind die Beiträge der unkatalysierten Reaktionen unabhängig vom Reaktionsfortschritt und können zur Konstante  $k_0$  zusammengefasst werden. Für die katalysierte Reaktion gilt, dass die Konzentration des gelösten Katalysators von Messreihe zu Messreihe geändert wird. Um dies zu berücksichtigen muss die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Katalysatorkonzentration ausgedrückt werden. Damit ergibt sich für Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion:

$$k_r = k_0 + k_{Kat} c_{Kat}$$

Da der Prozess sehr schnell ist und irreversibel abläuft ( $c_A^b = 0$ ), gilt unter Einbeziehung des Beschleunigungsfaktors (Gleichung 10):

$$j_A a = \frac{\dot{n}_A}{A} a = \frac{\dot{n}_A}{A} \frac{A}{V_R} = \frac{\dot{n}_A}{V_R} = E k_L a (c_A^* - 0) = \frac{\sqrt{\frac{k_r \cdot D_{1,2}^L}{k_L^2}}}{\tanh \sqrt{\frac{k_r \cdot D_{1,2}^L}{k_L^2}}} k_L a c_A^*$$

beziehungsweise (Einbeziehung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ( $k_r = k_0 + k_{Kat} c_{Kat}$ ) und Berücksichtigung, dass bei (im Vergleich zur Diffusion) schneller Reaktion gilt:

$$\tanh \sqrt{\frac{k_r \cdot D_{1,2}^L}{k_L^2}} = 1):$$

$$j_A a = \sqrt{\frac{(k_0 + k_{Kat} c_{Kat}) D_{1,2}^L}{k_L^2}} k_L a c_A^*$$

bzw.

$$(j_A a)^2 = (k_0 + k_{Kat} c_{Kat}) D_{1,2}^L a^2 c_A^{*2}$$

$$\Rightarrow j_A^2 = \frac{\dot{n}_A^2}{A^2} = (k_0 + k_{Kat} c_{Kat}) D_{1,2}^L c_A^{*2} \quad \text{bzw.:} \quad \dot{n}_A^2 = k_0 A^2 D_{1,2}^L c_A^{*2} + k_{Kat} c_{Kat} A^2 D_{1,2}^L c_A^{*2}$$

Danach ist die Absorptionsrate unabhängig vom Stoffübergangskoeffizienten, also unabhängig von den an der Phasengrenzfläche vorliegenden hydrodynamischen Bedingungen. Somit ist es möglich, sowohl die Phasengrenzfläche  $A$  als auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{Kat}$  mit Hilfe der experimentell ermittelten Absorptionsraten und der Kenntnis von  $k_0$  (ermittelt durch Voruntersuchungen – nichtkatalysierte Reaktion),  $c_A^*$  (Henry-Gesetz) und des Diffusionskoeffizienten zu berechnen.

$$k_0 = 0.86 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{CO_2, H_2O}^L = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{gilt auch für Carbonat/Hydrogencarbonat-Pufferlösung})$$

$$c_A^* = 1.925 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3.$$

Tragen sie  $\dot{n}_A^2$  gegen  $c_{Kat}$  graphisch auf, und ermitteln sie aus der Geraden mit der Steigung  $\tan \gamma = k_{Kat} A^2 D_{1,2}^L c_A^*$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{Kat}$ . Zuvor müssen Sie aus dem Achsenabschnitt ( $c_{Kat} = 0$ ) die Phasengrenzfläche  $A$  errechnen.

## Versuchsablauf

Fertigen Sie vor der Messung eine schematische Zeichnung der Versuchsanordnung an und machen Sie sich an Hand dieser Zeichnung die möglichen Gasstromführungen mittels der Dreiweghähne klar!

Gemessen wird die Absorption von  $CO_2$  in  $400 \text{ cm}^3$  Pufferlösung unter Variation der Katalysatorkonzentration (0, 120 und  $240 \text{ mg/dm}^3$ ). Da es zweckmäßig ist, eine Stammlösung herzustellen und diese nach Bedarf zu verdünnen, werden in  $300 \text{ cm}^3$   $0.5 \text{ m K}_2\text{CO}_3$ -Lösung  $150 \text{ mg As}_4\text{O}_6$  unter ständigem Rühren gelöst.

**Diese Arbeiten erfolgen unbedingt unter dem Abzug!! Auf das Verbot, im Labor zu essen und zu trinken, wird nachdrücklich hingewiesen.**

Nach Abkühlen werden  $200 \text{ cm}^3$  der auf die gewünschte Katalysatorkonzentration verdünnten Carbonatlösung mit  $200 \text{ cm}^3$   $0.5 \text{ m NaHCO}_3$ -Lösung vermischt. Die entstandene Pufferlösung wird in die Rührzelle gefüllt. Diese wird anschließend dreimal kurz evakuiert und dazwischen jeweils mit  $CO_2$  gespült. Das  $CO_2$  wird einem schwach aufgeblasenen Gasvorratsballon entnommen. Nach erneutem Einleiten von  $CO_2$  bleibt die  $CO_2$ -Zufuhr geöffnet, so dass der durch Absorption bedingte  $CO_2$ -Strom mit Hilfe eines Seifenblasenströmungsmessers verfolgt werden kann. Die Messung dauert ca. 15 - 25 Minuten. Zur Aufrechterhaltung konstanter hydrodynamischer Bedingungen wird eine konstante Rührgeschwindigkeit (70 Umdrehungen pro Minute) eingeregelt. Anschließend wird die Lösung in eine Waschflasche abgepumpt und in eine bereitstehende Abfallflasche, **nicht in den Ausguss**, gegeben.

Achtung: Zur Reproduktion von Absorptionskonstanten muss die Geometrie innerhalb der Rührzelle unbedingt gleich bleiben! Die Rührzelle darf deshalb **nicht** geöffnet und die Führung des KPG-Rührers **nicht** geändert werden. Die Reinigung der Rührzelle erfolgt lediglich durch Spülen und Absaugen!