
FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG TOPICS IN CURRENT CHEMISTRY

Herausgeber:

A. Davison · M. J. S. Dewar

K. Hafner · E. Heilbronner

U. Hofmann · K. Niedenzu

Kl. Schäfer · G. Wittig

Schriftleitung: F. Boschke

13. BAND

1969/70



Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk be-
rechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der
Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann
benutzt werden dürften

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Über-
setzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photo-
mechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch
bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Bei Vervielfältigungen für gewerbliche Zwecke ist
gemäß § 54 UrhG eine Vergütung an den Verlag zu zahlen, deren Höhe mit dem Verlag zu vereinbaren
ist. © by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1969 and 1970. Library of Congress Catalog Card Number
51-5497. Satz und Druck: Hans Meister KG, Kassel. Printed in Germany

Titel-Nr. 7715-7717

Inhalt des 13. Bandes

1. Heft

| | |
|--|-----|
| <i>Keller, C.</i> : Die Chemie des Neptuniums | 1 |
| <i>Fluck, E.</i> , und <i>V. Novobilsky</i> : Die Chemie des Phosphins | 125 |
| <i>Schmidbaur, H.</i> : Isostere metallorganische Verbindungen | 167 |

2. Heft

| | |
|--|-----|
| <i>Williams, J. L. R.</i> : Photopolymerization and Photocrosslinking of Polymers | 227 |
| <i>Rubin, M. B.</i> : Photochemistry of <i>o</i> -Quinones and α -Diketones .. | 251 |
| <i>Jones, L. B.</i> , and <i>V. K. Jones</i> : Photochemical Reactions of Cycloheptatrienes and Related Compounds | 307 |
| <i>v. Sonntag, C.</i> : Strahlenchemie von Alkoholen | 333 |
| <i>Koerner von Gustorf, E.</i> , and <i>F.-W. Grevels</i> : Photochemistry of Metal Carbonyls, Metallocenes, and Olefin Complexes | 366 |

3./4. Heft

| | |
|---|-----|
| <i>Emig, G.</i> : Diffusion und Reaktion in porösen Kontakten | 451 |
| <i>Schneider, G. M.</i> : Gas-Gas-Gleichgewichte | 559 |
| <i>Jüntgen, H.</i> , und <i>K. H. van Heek</i> : Reaktionsabläufe unter nicht-isothermen Bedingungen | 601 |

Mitarbeiter des 13. Bandes

- Dr. *G. Emig*, Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg, 8520 Erlangen, Egerlandstraße 5
- Prof. Dr. *E. Fluck*, Institut für Anorganische Chemie der Universität, 7000 Stuttgart 1, Schellingstraße 26
- Dr. *F.-W. Grevels*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, 4330 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34–36
- Dr. *E. Koerner von Gustorf*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, 4330 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34–36
- Dr. rer. nat. *K. H. van Heek*, Bergbau-Forschung GmbH, 4300 Essen-Kray, Postfach
- Prof. Dr. *L. B. Jones*, The University of Arizona, College of Liberal Arts, Department of Chemistry, Tucson, Arizona 85721, USA
- Dr. *V. K. Jones*, The University of Arizona, College of Liberal Arts, Department of Chemistry, Tucson, Arizona 85721, USA
- Priv.-Doz. Dr. rer. nat. *H. Jüntgen*, Bergbau-Forschung GmbH, 4300 Essen-Kray, Postfach
- Dozent Dr. *C. Keller*, Lehrstuhl für Radiochemie der Universität Karlsruhe, Kernforschungszentrum, 7500 Karlsruhe, Postfach 3640
- Dr. *V. Novobilsky*, Institut für Anorganische Chemie der Universität, 7000 Stuttgart, Schellingstraße 26
- Prof. Dr. *M. B. Rubin*, Technion, Israel Institute of Technology, Department of Chemistry, Haifa, Israel
- Prof. Dr. *H. Schmidbaur*, Institut für Anorganische Chemie der Universität, 8700 Würzburg, Röntgenring 11
- Prof. Dr. *G. M. Schneider*, Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Physikalische Chemie II, 4630 Bochum-Querenburg, Postfach 2148
- Dr. *C. v. Sonntag*, Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum, 7500 Karlsruhe, Postfach 3640
- Dr. *J. L. R. Williams*, Eastman Kodak Company, Research Laboratories, Rochester, NY 14650, USA

In kritischen Übersichten werden in dieser Reihe Stand und Entwicklung aktueller chemischer Forschungsgebiete beschrieben. Sie wendet sich an alle Chemiker in Forschung und Industrie, die am Fortschritt ihrer Wissenschaft teilhaben wollen.

In der Regel werden nur Beiträge veröffentlicht, die ausdrücklich angefordert worden sind. Schriftleitung und Herausgeber sind aber für ergänzende Anregungen und Hinweise jederzeit dankbar. Manuskripte können in den „Fortschritten der chemischen Forschung“ in Deutsch oder Englisch veröffentlicht werden.

Jedes Heft der Reihe ist auch einzeln käuflich.

This series presents critical reviews of the present position and future trends in modern chemical research. It is addressed to all research and industrial chemists who wish to keep abreast of advances in their subject.

As a rule, contributions are specially commissioned. The editors and publishers will, however, always be pleased to receive suggestions and supplementary information. Papers are accepted for "Topics in Current Chemistry" in either German or English.

Single issues may be purchased separately.

Diffusion und Reaktion in porösen Kontakten

Dr. G. Emig

Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Inhalt

| | |
|--|-----|
| I. Einleitung | 451 |
| II. Gleichzeitiger Stoff- und Wärmetransport in einem porösen Katalysatorkorn | 455 |
| A. Einleitung | 455 |
| B. Massen- und Energiebilanzen | 456 |
| C. Analyse der Transportgleichungen | 460 |
| 1. Der stationäre Fall | 460 |
| a) Reaktionen n -ter Ordnung ohne Molzahländerung | 460 |
| b) Reaktionen mit Molzahländerung | 475 |
| 2. Der instationäre Fall | 479 |
| D. Experimentelle Ergebnisse zur nichtisothermen Diffusion in porösen Kontakten | 494 |
| III. Isotherme, stationäre Fälle | 497 |
| A. Einleitung | 497 |
| B. Ermittlung des Porenausnutzungsgrades, der Aktivierungsenergie und der Reaktionsordnung im diffusionsbeeinflussten Gebiet | 502 |
| C. Optimale Katalysatordaten (Struktur, Form und Abmessung) | 507 |
| D. Anwendung komplizierterer Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung | 512 |
| E. Einfluß von Volumenänderungen bei Reaktionen in porösen Kontakten | 524 |
| F. Mehrparametermodelle zur Beschreibung der Katalysatroporenstruktur | 528 |
| G. Berücksichtigung der Oberflächendiffusion | 534 |
| H. Experimentelle Prüfung vorausberechneter Porenausnutzungsgrade und Untersuchung industrieller Prozesse | 538 |
| I. Grenzen zwischen diffusionsbeeinflusstem und diffusionsfreiem Gebiet bei der heterogenen Katalyse | 544 |
| IV. Schlußbetrachtung | 548 |
| V. Symbolverzeichnis | 550 |
| VI. Literatur | 554 |

I. Einleitung

Das Thema dieses Beitrags betrifft die *heterogene Katalyse*, ein Gebiet, das in den letzten Jahrzehnten große Bedeutung in der chemischen Technik erlangt hat. Wenn man bedenkt, daß 70% aller chemischen Prozesse und 90% der neu entwickelten Verfahren in der chemischen Industrie

zur Zeit katalytisch arbeiten ^{69,88}), so gibt es wohl keinen Zweifel an der Bedeutung der heterogenen Katalyse in wissenschaftlicher als auch in wirtschaftlicher Hinsicht.

Da die heterogene Katalyse ein Oberflächenphänomen ist und demgemäß die Aktivität eines Katalysators proportional mit seiner Oberfläche wächst, ist man bemüht (zumindest vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen), möglichst viel Oberfläche pro Katalysatorvolumeneinheit unterzubringen.

Ein hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis ist im technischen Maßstab nur zu realisieren, wenn man *poröse Körper* mit großer *innerer* Oberfläche, wie Silicagel oder Aluminiumoxid als Katalysator oder Katalysatorträger verwendet. Dann sind Oberflächen von 30 bis 2000 m²/g Katalysator möglich. Es ist zwar denkbar, durch immer feinere Unterteilung der Katalysatorkörner hohe spezifische Oberflächen zu erreichen, es macht aber zu große Schwierigkeiten, einen solchen Kontakt in der Praxis zu handhaben. Man kann daher ganz allgemein feststellen, daß heterogen-katalytische Reaktionen meist in Gegenwart poröser Katalysatoren ablaufen.

Bei heterogen-katalytischen Reaktionen werden üblicherweise feste Katalysatorpartikel mit einem Gas- oder Flüssigkeitsstrom, der die Reaktionsteilnehmer enthält, in Kontakt gebracht. Wenn sie nun zu den aktiven Oberflächen in den porösen Kontakt diffundieren, dort reagieren und gleichzeitig durch die mit der Reaktion verbundene Reaktionsenthalpie Wärme freisetzen oder verbrauchen, werden sich im Inneren des Kontaktkorns Konzentrations- und Temperaturgradienten ergeben. Da das Innere des Kontaktkornes auf Grund dieser Stoff- und Wärmetransportphänomene andere Konzentrations- und Temperaturbedingungen aufweist als seine äußere „geometrische“ Oberfläche, ergibt sich für das Korn eine mittlere Reaktionsgeschwindigkeit, die sich von der zu Oberflächenbedingungen unterscheidet. Mit der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit im Korn zeigen Aktivierungsenergie, Reaktionsordnung und Selektivität Abweichungen gegenüber den Werten, die man zu Oberflächenbedingungen berechnet. Daraus resultiert, daß das kinetische Verhalten eines Reaktionssystems im diffusionsbeeinflussten Gebiet sich stark unterscheidet von dem wahren kinetischen Verhalten der Oberflächenreaktion. Die Nichtbeachtung dieses Unterschiedes bei der Auslegung eines chemischen Reaktors kann zu großen Abweichungen zwischen vorausberechnetem und tatsächlichem Umsatz führen.

Es ist nun der Grundgedanke des „Porenausnutzungsgradkonzepts“, die im Prinzip einfachen Gleichungen, welche die reine Oberflächenreaktion beschreiben, beizubehalten und den Einfluß von Konzentrations- und Temperaturgradienten und damit den Einfluß von Stoff- und

Wärmetransport im Katalysatorkorn in einem Faktor η , dem sog. *Porenausnutzungsgrad*, zu berücksichtigen. Über den Porenausnutzungsgrad wird eine Beziehung zwischen der wahren Leistung eines porösen Kontakts und den charakteristischen Parametern des Katalysators und der Reaktion hergestellt.

Der Porenausnutzungsgrad η ist demnach definiert als das *Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die Reaktion wirklich im Katalysatorteilchen abläuft, zu der Reaktionsgeschwindigkeit, die auftreten würde, wenn Konzentration und Temperatur im ganzen Katalysatorkorn konstant die Werte an der Oberfläche des Teilchens hätten*. Es wird dabei angenommen, daß Konzentrations- und Temperaturwerte an der Oberfläche des Katalysatorpartikels mit denen im Kern der strömenden Phase, die als Meßwerte nur zugänglich sind, übereinstimmen. Fälle, bei denen dies nicht zutrifft, wo also noch Transportwiderstände in der fluiden Phase um die äußere Oberfläche des Katalysatorteilchens vorliegen, sollen hier nicht berücksichtigt werden.

Die Einflüsse von Transportvorgängen in porösen Kontakten auf die charakteristischen Daten des Reaktionssystems haben zuerst *Thiele* ¹⁴⁷⁾, *Damköhler* ³⁹⁾ und *Zeldowitsch* ¹⁶⁷⁾ erkannt. Aufbauend auf ihren grundlegenden Erkenntnissen, die Ende der 30er Jahre gewonnen wurden, befaßte sich von Beginn der 50er Jahre an eine immer größer werdende Zahl von Arbeiten mit dem Ausbau und der Vervollkommnung der quantitativen Beschreibung der Faktoren, die die effektive Leistung von porösen Kontakten beeinflussen.

Dieses vermehrte Interesse ist wohl mit dem verstärkten Einsatz der katalytischen Verfahren — vor allem in der heute stark vordringenden Petrochemie — zu erklären.

Um Chemikern und Chemieingenieuren einen Einblick in die Probleme zu geben, die mit *Transportphänomenen* in porösen Kontakten verbunden sind, sei hier eine kritische Übersicht vorgelegt (vgl. auch ¹²⁸⁾). Es werden vorwiegend die Arbeiten erfaßt, die seit 1963 veröffentlicht wurden.

Daß der Einfluß der Transportphänomene bei Reaktionen an porösen Kontakten noch bis vor relativ kurzer Zeit in seiner Bedeutung nicht richtig erkannt wurde und deshalb bei der Auswertung kinetischer Messungen dieser Einfluß nicht beachtet wurde, geht aus einer Bemerkung von *Wei* ¹⁵⁷⁾ hervor, wo er äußert, daß die Meßergebnisse von 30% aller Beiträge auf dem zweiten Weltkatalysiekongreß 1960 nicht frei von *Diffusionseffekten* waren und infolgedessen falsch interpretiert wurden. Diese Situation hat sich aber in den letzten Jahren grundlegend geändert, so daß heute praktisch alle Arbeiten auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse experimentelle und rechnerische Untersuchungen beinhalten, die sicherstellen sollen, ob Transportphänomene die Kinetik beeinflussen oder nicht. Das allgemein zunehmende Interesse an diesem Gebiet kommt

auch dadurch zum Ausdruck, daß im Rahmen des IV. Internationalen Katalysiekongresses ein eigenes Symposium über die „Porenstruktur von Katalysatoren und den Einfluß der Transportprozesse bei der heterogenen Katalyse“ veranstaltet wurde.

Die intensive Beschäftigung von Theoretikern und Anwendungstechnikern mit den Einflüssen der Transportphänomene bei der heterogenen Katalyse hat dazu geführt, daß man heute auf Grund der Theorien und der Messungen schon dem Ziel nahegekommen ist, bezüglich der physikalischen Struktur optimale (*tailor-made*) Katalysatorpartikeln herzustellen.

Weiterhin haben auch andere Gebiete der Naturwissenschaften von den Ergebnissen profitiert. So wendet *Atkinson* ⁹⁾ zur Beschreibung eines „biologischen Partikels“ aus Mikroorganismen das gleiche Modell wie für ein Katalysatorpartikel an und kommt durch ein der Ableitung von *Thiele* analoges Vorgehen zu guter Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Für das Gebiet der „Diffusion und Reaktion in porösen Kontakten“ ist es bezeichnend, daß die meisten bisher erschienenen Arbeiten theoretischer Natur waren. Die Zahl der Veröffentlichungen, die experimentelle Untersuchungen zur Stützung der aufgestellten Theorien beschreiben, ist im Vergleich zu den theoretischen Arbeiten, die meist mit umfangreichen Computerrechnungen verbunden sind, gering. Die Gründe dafür liegen auf der Hand: Wenn man nicht einen sehr beträchtlichen experimentellen Aufwand treibt, ist die Genauigkeit der experimentell ermittelten Daten normalerweise so gering, daß z. B. keine zuverlässige Entscheidung über die Gültigkeit eines bestimmten theoretischen Ansatzes möglich ist.

Satterfield und *Sherwood* ¹²⁸⁾ haben bereits darauf verwiesen, daß insbesondere auf dem Gebiet der *nichtisothermen Reaktion* und der Selektivität von komplexen Reaktionen in porösen Kontakten noch sehr wenige quantitative experimentelle Untersuchungen publiziert sind. Ebenso sind in dem 1965 erschienenen Buch von *Petersen* ¹¹¹⁾ kaum experimentelle Ergebnisse erwähnt, die die theoretischen Ansätze einem kritischen Test unterziehen ⁵²⁾. Kürzere Zusammenfassungen, wie sie *Jottrand* ⁷⁹⁾ und *Gau* und *Le Goff* ⁴⁶⁾ veröffentlichten, bestätigen diese Situation.

Aber auch hier scheint sich in den letzten 3 Jahren ein neuer Trend anzubahnen. Man ist zusehends stärker bemüht, Theorie und Experiment in Übereinstimmung zu bringen. Dies zeigen die relativ zahlreichen Arbeiten auf dem Gebiet der *Kornüberhitzung* bei nichtisothermen Reaktionen in den letzten Jahren und auch das Verhältnis von experimentellen zu theoretischen Arbeiten auf dem oben erwähnten Symposium des IV. Weltkatalysiekongresses.

In Vorwegnahme einer Zusammenfassung kann schon hier festgestellt werden, daß auch seit 1963 wirklich grundlegend neue Gedanken auf dem

Gebiet der Diffusion und Reaktion in porösen Kontakten nicht publiziert wurden. Alles baut im Prinzip noch auf den Vorstellungen von *Thiele* auf. Durch folgende Merkmale, die auch in der Zahl der erschienenen Arbeiten zum Ausdruck kommen, ist der Zeitraum der letzten fünf Jahre im wesentlichen charakterisiert.

1. Starke Ausweitung und Komplizierung der Theorie durch Berücksichtigung von immer mehr Einflußgrößen.
2. Einsatz von numerischen Verfahren und Lösungen, unter Zuhilfenahme elektronischer Rechenautomaten.
3. Experimentelle Verwirklichung der nichtisothermen Fälle.
4. Arbeiten über Stabilitätsprobleme und dynamische Untersuchungen am Katalysatorkorn.

Als Ziel dieser Arbeit soll angestrebt werden, eine möglichst *schnelle und effektive Einarbeitung in das Gebiet* der Diffusion und Reaktion in porösen Kontakten zu ermöglichen und ein vollständiges Quellenverzeichnis zu vertieftem Studium zu liefern. Gleichzeitig soll mit diesem Beitrag versucht werden, die Vielfalt der Bezeichnungen, die in der Literatur für die wichtigsten Größen auf diesem Gebiet gebräuchlich sind, durch eine einheitliche Nomenklatur abzulösen, eine Aufgabe, bei der sich *Satterfield* und *Sherwood* in ihrer Monographie erste Verdienste erworben haben.

II. Gleichzeitiger Stoff- und Wärmetransport in einem porösen Katalysatorkorn

Unter Mitarbeit von Dr. V. *Hlaváček*, Prag

A. Einleitung

Das Problem der chemischen Reaktion bei gleichzeitigen Stoff- und Energietransportvorgängen in einem porösen Katalysatorkorn soll zunächst mathematisch analysiert werden. Dabei werden die Systeme in allgemeinsten Form behandelt und in den Bilanzbeziehungen neben den örtlichen auch die zeitlichen Änderungen der Konzentration und Temperatur erfaßt. Wir haben es dann mit der Beschreibung instationärer Vorgänge zu tun. Dabei wird in diesem Abschnitt (im Gegensatz zu Kapitel III, wo speziell der stationäre isotherme Fall behandelt wird) eine zusammenhängende Ableitung für die wichtigsten Fälle gebracht. Dies hat seinen Grund darin, daß bei den stationären isothermen Vorgängen die Ableitung der interessierenden Beziehungen wesentlich einfacher und außerdem schon fester Bestandteil von Lehrbüchern der Reaktionstechnik ist, während der allgemeine nichtisotherme Fall in der vorliegenden Form noch nicht dargestellt wurde.

Ziel dieses Kapitels soll es sein, zunächst zu untersuchen, welche Phänomene im allgemeinen Fall zu erwarten sind, um dann durch Gegenüberstellung von Theorie und experimentellem Ergebnis zu entscheiden, welche Phänomene in realen Fällen auftreten können und welche nicht. In diesem Zusammenhang soll auch bei der Behandlung des instationären Falles auf Fragen des dynamischen Verhaltens eines Katalysatorkorns eingegangen werden.

B. Massen- und Energiebilanzen

In allgemeinsten Form ergibt sich eine Beziehung für eine in einem porösen Kontaktkorn ablaufende chemische Reaktion aus einer Stoff- und Energiebilanz über ein Volumenelement des betrachteten porösen Körpers, wobei vorausgesetzt wird, daß ein Kontinuum vorliegt:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Geschwindigkeit des} \\ \text{Massenzuwachses} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Massentransport-} \\ \text{geschwindigkeit} \\ \text{einer Komponente} \\ \text{in das Volumen-} \\ \text{element} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Massentransportge-} \\ \text{schwindigkeit einer} \\ \text{Komponente aus} \\ \text{dem Volumenele-} \\ \text{ment} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Bildungsgeschwindigkeit} \\ \text{der Komponente durch} \\ \text{chemische Reaktion} \end{array} \right\} \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Geschwindigkeit des} \\ \text{Energiezuwachses} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Energietransport-} \\ \text{geschwindigkeit in} \\ \text{das Volumenele-} \\ \text{ment} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Energietransport-} \\ \text{geschwindigkeit aus} \\ \text{dem Volumenele-} \\ \text{ment} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Energiebildungs-} \\ \text{geschwindigkeit} \end{array} \right\} \quad (2)^a$$

Aus diesen Bilanzen über ein Volumenelement mit endlichen Abmessungen ergeben sich nach einem Grenzübergang zu infinitesimal kleinen Dimensionen partielle Differentialgleichungen, die den instationären

^{a)} Da alle chemischen Reaktionen von Wärmeeffekten begleitet sind, muß im allgemeinen Fall immer die Wärmebilanz berücksichtigt werden.

Stoff- und Wärmetransport bei gleichzeitiger chemischer Reaktion in dem System beschreiben. Die simultane Lösung dieser Differentialgleichungen ergibt dann in Abhängigkeit von der Zeit die örtliche Konzentrations- bzw. Temperaturverteilung in dem System. Da im realen Fall eines porösen Körpers aber in Wirklichkeit kein Kontinuum vorliegt, kommt man bei einem Grenzübergang zwangsläufig in Konflikt mit der physikalischen Realität. So haben Reaktionsgeschwindigkeiten nicht in jedem Punkt des Systems einen physikalischen Sinn, sondern müssen als Größen betrachtet werden, die über ein kleines endliches Volumenelement um den betrachteten Punkt gemittelt sind. Dieses Volumenelement muß klein sein im Vergleich zu den Gesamtabmessungen des Katalysatorkorns, aber groß sein im Vergleich zu den Abmessungen der Hohlräume innerhalb der porösen Partikel.

Bei den Beziehungen, die sich auf diese Art aus den Bilanzen ableiten lassen, sind zunächst noch keine Einschränkungen gemacht, was z. B. die Form der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung oder die Stoff- und Wärmetransportmechanismen betrifft. Um aber überhaupt zu einer grundlegenden Bilanzgleichung in doch möglichst allgemeiner Form für ein so komplexes System, wie es ein poröser Kontakt darstellt, zu kommen, müssen Einschränkungen und Vereinfachungen vorgenommen werden. Aus diesen einschränkenden Bedingungen ergibt sich ein Modell für das betrachtete System, das eine analytische oder numerische Lösung erst möglich macht.

Diese Grundlagen des Modells sind

1. Man nimmt an, daß sich die komplizierten Diffusions- und Wärmeleitungsphänomene innerhalb der porösen Struktur durch effektive, im ganzen Korn konstante Größen, nämlich den effektiven Diffusionskoeffizienten, D_e , und die effektive Wärmeleitfähigkeit, λ_e , bei Gültigkeit des *Fickschen* bzw. *Fourierschen* Gesetzes, beschreiben lassen. Dabei ist D_e eine fundamental wichtige Größe, die sich im allgemeinen aus Anteilen für Knudsen-Diffusion, molekulare Diffusion und Oberflächenmigration zusammensetzt. Sie berücksichtigt, daß nur ein Bruchteil des Kornvolumens für die Diffusion verfügbar ist und daß die Diffusion entlang von gekrümmten Poren vor sich gehen muß. Ist die Porenstruktur nicht uniform, ist ein pseudohomogenes Modell nicht anwendbar; in einem solchen Fall hat das Porenausnutzungsgradkonzept keinen Sinn.

2. Man betrachtet eine einzelne poröse Katalysatorpartikel, die sich in der Form einer Kugel, eines unendlichen Zylinders oder einer unendlichen flachen Platte in einem Reaktandenstrom befindet.

3. Die Konzentration einer an der Reaktion beteiligten Komponente und die Temperatur sollen an der äußeren Oberfläche konstant und gleich den Bedingungen im Hauptstrom sein.

4. Die untersuchte Reaktion soll kinetisch einfach sein, d. h. es wird nur eine einzige die Zusammensetzung der Reaktionsmischung kennzeichnende Variable zur Beschreibung des Reaktionsablaufs benötigt.

5. Zusätzliche Effekte, wie Einfluß von besonderen Katalysatorgeometrien oder nicht unimodaler Porenverteilung sollen zunächst noch nicht berücksichtigt werden.

Unter diesen Voraussetzungen kommt man von den allgemeinen Bilanzen (1) und (2) ausgehend zu folgenden grundlegenden Differentialgleichungen für Stofftransport (3) und Wärmetransport (4).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \nabla^2 c - r(c, T) \quad (3)$$

$$\varrho_P \cdot c_P \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_e \nabla^2 T + (-\Delta H_r) \cdot r(c, T) \quad (4)$$

In diesen Beziehungen tritt neben den Variablen Konzentration c , Temperatur T und Zeit t die Reaktionsgeschwindigkeit r als Funktion von c und T auf; die Parameter sind neben der Reaktionswärme ΔH_r , der effektive Diffusionskoeffizient D_e , die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_e , die Dichte ϱ_P und die spezifische Wärme c_P des Katalysatorkorns.

Die Anfangsbedingungen lassen sich in folgender Form darstellen:

$$t = 0: c = c(V_p); \quad T = T(V_p) \quad (5)$$

Die Randbedingungen sind dann

$$t > 0: c = c(S_p); \quad T = T(S_p) \quad (6)$$

wobei V_p das Volumen und S_p die äußere Oberfläche des Kontaktkorns darstellt.

Eine Ausweitung auf den Fall von Simultanreaktionen ergibt sich in einfacher Weise; die Konzentrationsgleichung liegt dann als Vektorgleichung vor, das Produkt $(-\Delta H_r) \cdot r(c, T)$ ist dann ein Skalarprodukt aus den einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten und den entsprechenden Reaktionswärmern.

Die Anfangsbedingungen (5) legen die Werte der abhängigen Variablen in jedem Punkt des Raumes V_p fest, wo der Laplacesche Operator ∇^2 definiert ist; die Randbedingungen (6) sind dann überall an der äußeren Kornoberfläche S_p definiert.

Es soll angenommen werden, daß der Stoffstrom \dot{q} im Fall der Molzahländerung und bei einer gleichzeitigen Temperaturabhängigkeit der

Konzentration und des Diffusionskoeffizienten durch die Gl. (7) beschrieben werden kann ⁶¹⁾,

$$\dot{q} = - \frac{D_e(T) \cdot c(T)}{1 + \sigma Y} \cdot \nabla Y \quad (7)$$

wobei σ die Molzahländerung charakterisiert und üblicherweise als Volumenänderungsmodul bezeichnet wird (vgl. auch Kapitel III, E) und Y die dimensionslose Konzentration darstellt.

Aus dem idealen Gasgesetz ergibt sich mit der Temperaturfunktion $\zeta = T/T_s$

$$c = c(T_s) / \zeta \quad (8)$$

und für den molekularen effektiven Diffusionskoeffizienten,

$$D_e = \overline{D_e(T_s)} \zeta^{1/2} \quad (9)$$

für den Knudsen-Diffusionskoeffizienten

$$D_e = D_e(T_s) \zeta^{1/2} \quad (10)$$

Unter Verwendung der Beziehungen (7)–(10) lassen sich folgende Transportgleichungen formulieren:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = D_e(T_s) \nabla \left(\frac{\zeta^\alpha}{1 + \sigma Y} \nabla Y \right) - \frac{r(c, T)}{c_s} \quad (11)$$

$$\rho_P c_p \frac{\partial \zeta}{\partial t} = \lambda_e \nabla^2 \zeta + \frac{(-\Delta H_r)}{T_s} \cdot r(c, T) \quad (12)$$

Die Anfangs- bzw. Randwertbedingungen sind dabei (5) und (6). Der Exponent α in Gl. (11) ist durch die Kombination der Temperaturabhängigkeit von Konzentration und Diffusionskoeffizient gebildet worden.

Wie aus der Formulierung obiger Gl. (3), (4), (5), (6), (11), (12) hervorgeht, ist die Beschreibung des instationären Falles durch ein System parabolischer partieller nichtlinearer DGLn gegeben.

Die stationären Fälle sind dann durch ein System nichtlinearer elliptischer partieller DGLn zu beschreiben.

Im Fall der Gl. (3) und (4) ist die Nichtlinearität dieser Gleichungen nur durch die nichtlineare Temperaturabhängigkeit (bzw. nichtlineare Konzentrationsabhängigkeit) der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt. Im Falle der komplizierteren Gl. (11) und (12) treten die Nichtlinearitäten auch in den Ableitungen auf. Im folgenden Unterkapitel C1b werden die Probleme, die bei der Analyse dieser Gleichungen auftreten, noch ausführlich behandelt.

C. Analyse der Transportgleichungen

1. Der stationäre Fall

a) Reaktionen n -ter Ordnung ohne Molzahländerung

Der Lösung der Transportgleichungen für den stationären Zustand wurde bisher in der Literatur große Aufmerksamkeit gewidmet. *Schilson* und *Amundson* ¹³⁰⁾ haben schon 1961 darauf hingewiesen, daß im nichtisothermen Fall Porenausnutzungsgrade größer als 1.0 auftreten können. *Weisz* und *Hicks* ¹⁶²⁾ konnten dann in ihrer grundlegenden Arbeit durch eine numerische Lösung der Bilanzgleichungen nachweisen, daß diese mehrere stationäre Lösungen haben können. *Butt* ²⁴⁾ kam zu demselben Ergebnis für ein System von zwei Folgereaktionen 1. Ordnung. *Weekman* ¹⁵⁶⁾ erzielte für eine Reaktion mit Volumenänderung und *Hutchings* und *Carberry* ⁷⁵⁾ für eine Kinetik vom Adsorptionstyp ähnliche numerische Ergebnisse. In jüngster Zeit haben *Gavalas* ⁴⁷⁾, *Luss* und *Amundson* ⁹⁰⁾ und *Hlaváček* et al. ⁶⁵⁾ abgeschätzt, bei welchen Parameterwerten mehr als eine stationäre Lösung existieren kann.

Für den Fall, daß im stationären Zustand eine Reaktion n -ter Ordnung ohne Molzahländerung bei gleichzeitiger Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von Konzentration und Diffusionskoeffizient vorliegt, ergibt sich aus Gl. (3) bzw. (4)

$$\nabla^2 Y - \phi^2 Y^n \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \Theta/\gamma}\right) = 0 \quad (13)$$

$$\nabla^2 \Theta + \delta Y^n \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \Theta/\gamma}\right) = 0 \quad (14)$$

Wobei die Randbedingungen sich in Form der Gl. (6) ergeben:

$$Y = Y(S_p); \quad \Theta = \Theta(S_p) \quad (15)$$

Die Parameter in diesen Beziehungen sind definiert als

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{E}{R_g T_s}; & \beta &= \frac{(-\Delta H_r) c_s D_e(T_s)}{\lambda_e T_s} \\ \delta &= \phi^2 \cdot \gamma \beta; & \Theta &= \frac{E}{R_g T_s^2} (T - T_s) \\ \phi &= R \sqrt{\frac{k_0 c_s^{(n-1)}}{D_e(T_s)}}; & Y &= c/c_s \end{aligned} \quad (16)$$

Dabei wird der Parameter ϕ als *Thiele-Modul* bezeichnet, der den Effekt der Korngeometrie, der Diffusions- und der Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt. Die Größen, die in diesen Parametern neu hinzukommen, sind die Aktivierungsenergie E , die wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für eine Reaktion n -ter Ordnung k_0 , die kennzeichnende Abmessung für die Katalysatorpartikelform R und die Gaskonstante R_g .

Wie oben schon erwähnt, sind die Beziehungen (13)–(15) ein System nichtlinearer elliptischer Differentialgleichungen. Eine analytische Lösung von Gleichungen dieser Art ist wegen der nichtlinearen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Temperatur und Reaktandenkonzentration schwierig. In der Mehrzahl der theoretischen Arbeiten, die sich mit dem Problem der Lösung dieser Gleichungen befassen, wurden numerische ^{3,14,24,27,59,75,97,105,130,148,156,162}) in einigen Fällen auch analytische ^{53,109,149}) Verfahren beschrieben.

Hier soll nun demonstriert werden, wie eine Vereinfachung obiger Gleichungen vorgenommen werden kann, um eine analytische Analyse des Problems durchzuführen.

Durch Kombination der Gl. (13) und (14) kann man, um das nichtlineare Glied zu eliminieren, eine einfache *Laplacesche* Gleichung erhalten,

$$\nabla^2 f = 0 \tag{17}$$

wobei der Einfachheit halber $f = \Theta + \gamma \beta \cdot Y$ definiert wird.

Aus der Theorie der Differentialgleichungen ergibt sich, daß die Lösung dieser Gleichung in der Form

$$f = \text{const} \tag{18}$$

erhalten werden kann.

Da als zusätzliche Bedingung an der Kontaktkornoberfläche die Temperatur T_s und die Konzentration c_s , d.h. die Variablenwerte $\Theta = 0$ und $Y = 1$, vorliegen, ergibt sich aus Gl. (18)

$$\Theta = \gamma \beta (1 - Y) \tag{19}$$

Setzt man Gl. (19) in Gl. (13) ein, so erhält man

$$\nabla^2 Y - \phi^2 Y^n \exp \left[\frac{\gamma \beta (1 - Y)}{1 + \beta (1 - Y)} \right] = 0 \tag{20}$$

Prater ¹¹⁸⁾ wies bei der Untersuchung des Temperaturanstiegs in porösen Kontakten nach, daß die von *Damköhler* ⁴⁰⁾ schon 1943 ange-

gebene Beziehung (19) für jede Geometrie und für beliebige Form der Reaktionsgeschwindigkeits-Gleichung Gültigkeit besitzt^{b)}.

Die Beziehung (20) soll nun im folgenden Abschnitt als Ausgangsgleichung für eine eingehendere Analyse eingesetzt werden.

a) Der eindimensionale symmetrische Fall

Für die am häufigsten behandelten Katalysatorgeometrien Kugeln, unendliche Zylinder und unendliche flache Platten kann Gl. (20) für eine Reaktion 1. Ordnung bei Annahme des eindimensionalen symmetrischen Falls in folgender Form wiedergegeben werden^{64,162)},

$$\frac{d^2 Y}{d\xi^2} + \frac{a}{\xi} \frac{dY}{d\xi} = \phi^2 Y \exp \left[\frac{\gamma\beta(1-Y)}{1+\beta(1-Y)} \right] \quad (21)$$

wobei der Parameter a für die drei Geometrien Kugel, Zylinder und Platte die Werte 2, 1 bzw. 0 annimmt und ξ die dimensionslose Koordinate ($\xi = x/R$) darstellt. Das Problem ist bei Annahme des eindimensionalen Falles achsensymmetrisch, wodurch immer $Y(1) = Y(-1)$ gilt. Dadurch erhält man für diesen speziellen Fall folgende Randbedingungen:

$$Y(1) = 1 \quad (22a)$$

$$\frac{dY}{d\xi}(0) = 0 \quad (22b)$$

Eine Lösung der Gl. (21) ergibt sich bei gegebener Geometrie als Funktion folgender Parameter: des Thiele-Moduls ϕ , des Wärmebildungsparameters β und der dimensionslosen Aktivierungsenergie γ . Es ist einleuchtend, daß eine analytische Lösung für die Reaktion 1. Ordnung äußerst unwahrscheinlich ist. Man kann allerdings wertvolle Schlußfolgerungen aus der analytischen Lösung, die für den speziellen Fall einer Reaktion 0. Ordnung möglich ist, ziehen. Falls man die spezifischen Eigenschaften der Reaktion 0. Ordnung im Auge behält, lassen sich die gewonnenen Resultate in einfacher Weise auch für andere Reaktionsordnungen verallgemeinern.

Bisher sind in der Literatur relativ wenig Arbeiten über Reaktionen 0. Ordnung in porösen Kontakten erschienen. *Wheeler*¹⁶⁴⁾ und *Krasuk* und *Smith*⁸⁵⁾ behandeln den isothermen, *Østergaard*¹⁰⁵⁾ den nichtisothermen Fall. *Weekman* und *Gorring*¹⁵⁵⁾ behandeln für eine isotherme

^{b)} Die Beziehung (19) wird in der Literatur oft als „Pratergleichung“ oder „Damköhlersche Beziehung“ bezeichnet. Die „Pratertemperatur“ ergibt sich aus Gl. (19) für $Y \rightarrow 0$.

Reaktion 0. Ordnung den Effekt der Volumenänderung bei einer chemischen Reaktion. In den Lösungen von *Frank-Kamenetzky* ⁴⁵⁾, *Petersen* ^{109,111)} und *Bischoff* ¹⁹⁾ für einen allgemeinen Reaktionsgeschwindigkeits-Gleichungstyp ist der Fall der Reaktion 0. Ordnung enthalten. *Pismen* und *Charkac* ¹¹⁴⁾ untersuchten bei einer Reaktion 0. Ordnung Fragen der Multiplizität und Stabilität von stationären Lösungen.

Durch Einsetzen der dimensionslosen Temperatur Θ über die *Damköhlersche* Beziehung (Gl. 19) in Gl. (21) erhält man unter gleichzeitiger Vereinfachung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit durch Entwicklung in eine *Mc Laurinsche* Reihe und Abbruch nach dem ersten Glied für eine Reaktion 0. Ordnung ⁶⁴⁾:

$$\frac{d^2 \Theta}{d\xi^2} + \frac{a}{\xi} \frac{d\Theta}{d\xi} = -\delta \exp \Theta \quad (23)^c)$$

Mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} \Theta(1) &= 0 \\ \frac{d\Theta}{d\xi}(0) &= 0 \end{aligned} \quad (24)$$

Wie eingangs erwähnt, bestimmt man zur Angabe der Effektivität eines Katalysators den Porenausnutzungsgrad η , der das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit mit und ohne Wärme- und Stofftransport darstellt.

$$\eta = [(a+1)/\phi^2] \left(\frac{dY}{d\xi} \right)_{\xi=1} \quad (25)$$

Setzt man Θ aus Gl. (19) und δ aus Gl. (16) in diese Beziehung ein, ergibt sich

$$\eta = [(a+1)/\delta] \left[- \left(\frac{d\Theta}{d\xi} \right)_{\xi=1} \right] \quad (26)$$

Ohne die Allgemeingültigkeit aufzugeben, begrenzen wir uns auf den Fall, wo der Parameter a den Wert 0 annimmt. Die sich so aus Gl. (23) ergebende Beziehung kann analytisch integriert werden und ergibt unter Beachtung von (24) (siehe *Frank-Kamenetzky* ⁴⁵⁾ und *Copple* ³⁵⁾):

$$\Theta = 2 \ln \frac{\cosh D}{\cosh D \cdot \xi} \quad (27)$$

^{c)} Für eine endotherme Reaktion würde sich auf der rechten Seite der Gl. (23) ein positives Vorzeichen ergeben. Im weiteren Verlauf der Abhandlung soll — wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt — immer der exotherme Fall behandelt werden.

Differenziert man Gl. (27) nach ξ und setzt den sich ergebenden Differentialquotienten in Gl. (26) ein, ergibt sich für den Poreausnutzungsgrad:

$$\eta = (2 D/\delta) \tanh D \tag{28}$$

wobei eine Beziehung zwischen der Integrationskonstanten D und dem modifizierten Thiele-Modul δ in Gl. (29) gegeben ist

$$\delta = \frac{2 D^2}{\cosh^2 D} \tag{29}$$

Trägt man $D = D(\delta)$ aus Gl. (29) graphisch auf, so erhält man die aus Abb. 1 ersichtliche Abhängigkeit. Dieser Abbildung kann man entnehmen, daß ein Bereich des modifizierten Thiele-Moduls δ existiert, in welchem 2 Lösungen für den Parameter D und damit über Gl. (28) für den Poreausnutzungsgrad auftreten können. Außerdem gibt es einen Maximalwert $\delta = \delta_{\max}$, bei dessen Überschreitung keine Lösung mehr existiert.

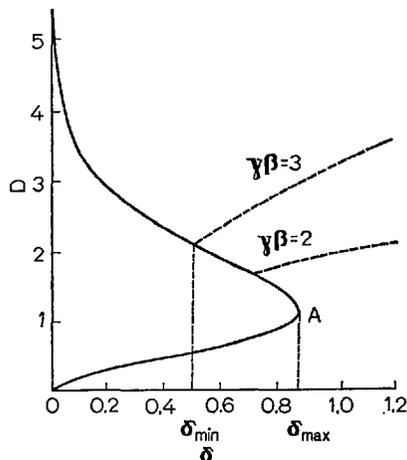


Abb. 1. Darstellung des funktionalen Zusammenhangs zwischen den Parametern D und δ ⁶²⁾. (Exotherme Reaktion 0. Ordnung; $a = 0$)

Liegt im Kornzentrum ($\xi = 0$) die Temperatur $\Theta(0) = \gamma\beta$ vor, dann fällt der Konzentrationswert nach Gl. (19) im Zentrum gerade auf 0. Aus Gl. (27) ist dem Wert $\Theta(0) = \gamma\beta$ ein einziger Wert der Konstante D

und über die Gl. (29) ein Wert für δ zugeordnet. Für eine gegebene Reaktion kann man auf der Kurve im Diagramm $D = D(\delta)$ also nur einen bestimmten Endwert, der durch die Größe des Parameters $\gamma\beta$ festgelegt ist, erreichen. Dieser Punkt legt gleichzeitig den Wert $\delta = \delta_{\min}$ fest.

Für eine Reaktion 0. Ordnung kann die Konzentration aber auch schon für einen Koordinatenwert $\xi > 0$ auf 0 fallen.

Dann müssen die Randbedingungen (Gl. (24)) in folgender Form geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \Theta(1) = 0; \quad \Theta(\xi_1) = \gamma\beta \\ d\Theta(\xi_1)/d\xi = 0 \end{aligned} \tag{30}$$

In diesem Fall sind 3 Randbedingungen nötig, da hier ein neuer Parameterwert ξ_1 auftritt; dabei ist ξ_1 der Wert der Koordinate, bei dem die Konzentration auf 0 fällt. Löst man Gl. (23) für den Fall $a = 0$ unter Beachtung der Bedingungen (30), ergibt sich

$$\Theta = 2 \ln \frac{\cosh D(1 - \xi_1)}{\cosh D(\xi - \xi_1)} \tag{31}$$

$$\delta = \frac{2 D^2}{\exp(\gamma\beta)} \tag{32}$$

Die in Abb. 1 wiedergegebene gestrichelte Kurve, die bei $\delta = \delta_{\min}$ beginnt, wird durch Gl. (32) beschrieben. Hier existiert für einen gegebenen δ -Wert nur ein einziger Wert der dimensionslosen Eindringtiefe $(1 - \xi_1)$. Insgesamt treten deshalb in dem Intervall δ_{\min} bis δ_{\max} 3 Lösungen auf, wobei bei der oberen Lösung die Reaktion nur in der äußersten Katalysatorschale abläuft. Für $\delta < \delta_{\min}$ ergibt sich dann nur eine einzige Lösung, die durch einen niedrigen Umsatzgrad charakterisiert ist: Man arbeitet im kinetischen Bereich. Für $\delta > \delta_{\max}$ liegt für die DGL (23) mit der Randbedingung (24) keine Lösung vor, während für die Randbedingung (30) eine einzige Lösung der Gleichung existiert; dann läuft die Reaktion hauptsächlich in der Nähe der äußeren Oberfläche ab, d. h. es liegt ein Wärmeübertragungsproblem vor. Falls die gestrichelte Kurve gerade in dem Punkte *A* (vgl. Abb. 1), der an der Stelle δ_{\max} liegt, beginnt, entspricht diesem Punkt ein bestimmter kritischer Wert des Parameters $\gamma\beta$. In diesem Fall existiert im ganzen Bereich des Parameters δ nur eine einzige Lösung. Schon eine kleine Vergrößerung des Parameters $\gamma\beta$ bewirkt, daß die gestrichelte Linie erst oberhalb des Punktes *A* der Kurve $D = D(\delta)$ beginnt und nur in einem sehr schmalen Bereich mehrfache Lösungen auftreten. Hieraus lassen sich gleichzeitig

die nötigen und hinreichenden Bedingungen für die Multiplizität bzw. Eindeutigkeit der Lösungen definieren:

Satz 1: Die nötige und hinreichende Bedingung für die Eindeutigkeit der Lösung ist die Gültigkeit von $(\gamma \beta) < (\gamma \beta)_{\text{krit}}$

Satz 2: Die nötige Bedingung für die Multiplizität ist die Gültigkeit von $(\gamma \beta) > (\gamma \beta)_{\text{krit}}$

Satz 3: Die nötige und hinreichende Bedingung für die Multiplizität der Lösungen ist die Gültigkeit von $(\gamma \beta) > (\gamma \beta)_{\text{krit}}$; $\delta_{\text{max}} > \delta > \delta_{\text{min}}$

Im weiteren Verlauf soll der Maximalwert mit Index 2 und der Minimalwert mit Index 1 bezeichnet werden.

Der Satz 3 kann in seiner physikalischen Bedeutung so interpretiert werden, daß nur für eine Reaktion, die mit einer starken Wärmeentwicklung verbunden ist, gleichzeitig eine hohe Aktivierungsenergie aufweist und in einem Kontaktkorn mit großen Poren (entsprechend einem großen Wert des Diffusionskoeffizienten) und geringem Wärmeleitvermögen abläuft, mehrere Lösungen in einem bestimmten Intervall des modifizierten Thiele-Moduls δ in Betracht gezogen werden müssen. Es existiert aber immer eine solch geringe Korngröße, daß die Eindeutigkeit der Lösung garantiert ist. In diesem Fall ist die äußere Katalysatoroberfläche genügend groß, um aus dem entsprechend kleinen Katalysatorvolumen alle Reaktionsprodukte und die entstehende Reaktionswärme abzuführen. Es handelt sich dabei um den kinetischen Fall, bei dem die Diffusion nur in geringem Maße störend wirkt. Dagegen existiert auf der anderen Seite eine solch große Kornabmessung, daß die bei der Reaktion freigesetzte Wärme wegen des ungünstigen Verhältnisses von äußerer Oberfläche zu eingeschlossenem Katalysatorvolumen nur bei großen Übertemperaturen abgeführt werden kann; die Konzentration fällt dann schon außerhalb des Kornzentrums auf 0 ab, d.h. die Reaktion verläuft im Korn bis zum vollständigen Umsatz. Die kritischen Werte des Parameters $\gamma\beta$, oberhalb deren mehrere Lösungen auftreten können, kann man leicht ermitteln; einige sind in Tabelle 1 für verschiedene Werte der dimensionslosen Aktivierungsenergie γ aufgeführt. Die typische Abhängigkeit des Porenausnutzungsgrades η vom modifizierten Thiele-Modul δ ist aus Abb. 2 und 3, der Fall, daß im Katalysatorkorn drei Profile existieren, ist aus Abb. 4 ersichtlich.

Hiermit sind also alle Bedingungen wie z.B. die Zahl der Lösungen, die Formen der Profile im Korn, die Abhängigkeit zwischen Porenausnutzungsgrad und Thielemodul usw. für eine Reaktion 0. Ordnung theoretisch abgeleitet.

Tabelle 1. Kritische Werte des Parameters $(\gamma\beta)^{65)}$
 (Numerische Lösung der Gl. (20) für $n = 0$)

| Geometrie des Kornes; charakterisiert durch a | Dimensionslose Aktivierungsenergie γ | $(\gamma\beta)_{\text{krit}}$ |
|--|--|-------------------------------|
| Unendliche flache Platte $a = 0$ | 20 | 1,36 |
| | 30 | 1,30 |
| | 40 | 1,28 |
| Unendlicher Zylinder $a = 1$ | 20 | 1,59 |
| | 30 | 1,53 |
| | 40 | 1,50 |
| Kugel $a = 2$ | 20 | 1,86 |
| | 30 | 1,78 |
| | 40 | 1,74 |

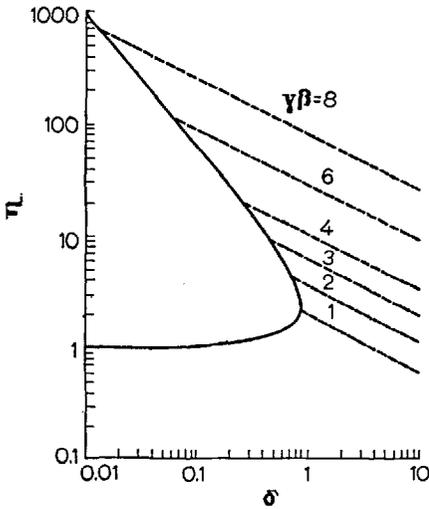


Abb. 2: Fall der unendlichen flachen Platte; $a = 0$

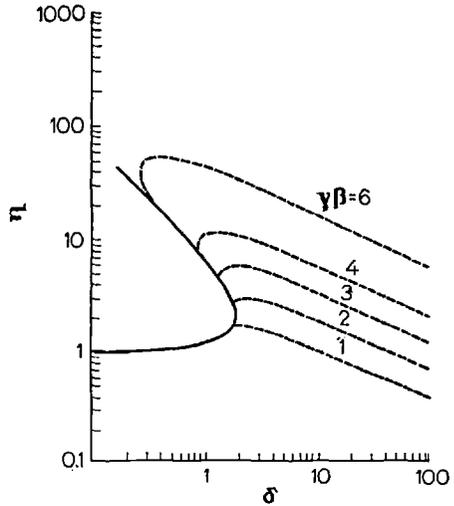


Abb. 3: Fall des unendlichen Zylinders; $a = 1$

Die Abhängigkeit des Poreausnutzungsgrades η vom modifizierten Thiele-Modul δ für eine Reaktion 0. Ordnung ⁶⁴⁾

(Lösung von Gl. (23) — mit Randbedingungen (24)
 - - - mit Randbedingungen (30))

Wir haben dabei gesehen, daß beim Auftreten von Temperaturgradienten im Katalysatorkorn die Reaktionsgeschwindigkeit von 2 konkurrierenden Faktoren beeinflußt wird: Von einer Konzentrationsabnahme auf der einen Seite und einer Temperaturerhöhung auf der anderen Seite. Falls der Effekt der Temperaturerhöhung überwiegt, kann das Katalysatorkorn eine höhere mittlere Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen gegenüber dem Fall, bei dem keine Stoff- und Wärmetransporteinflüsse vorliegen, d. h. es ergeben sich für bestimmte Werte der Parameter δ und $\gamma\beta$ Porenausnutzungsgradwerte, die mitunter beträchtlich über dem Wert 1.0 liegen können (vgl. Abb. 2 und 3).

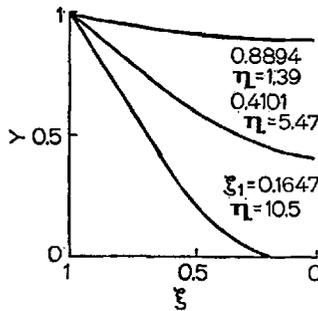


Abb. 4. Stationäre Konzentrationsprofile in einem Katalysatorkorn bei einer Reaktion 0. Ordnung ⁶³⁾. ($\phi = 0,4$; $\beta = 0,2$; $\gamma = 20$; $a = 0$)

Aufbauend auf den Erkenntnissen bei der Reaktion 0. Ordnung soll nun die *Reaktion 1. Ordnung* untersucht werden. Es existiert schon eine Reihe von Arbeiten, die sich mit der analytischen Lösung der Gl. (21) befaßten; *Beek* ¹⁴⁾, *Akehata et al.* ¹⁾ und *Schilson und Amundson* ¹³⁰⁾ benutzen eine Linearisierung des Quellengliedes, *Tinkler und Metzner* ¹⁴⁸⁾ und *Tinkler und Pigford* ¹⁴⁹⁾ wenden Perturbationstechniken an, während *Gunn* ⁵³⁾ approximative Transformationen, die es ermöglichen Airy- bzw. Weber-Funktionen anzuwenden, ausnutzt. All diese Methoden weisen ein gemeinsames Kennzeichen auf: Die quantitativen Schlüsse, die diese Autoren ziehen, sind meist entweder zu komplex oder unpassend für schnellen praktischen Gebrauch, weshalb diesen Methoden hier keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt werden soll.

Bei der Gl. (21) läßt sich die erste Integration durchführen, wodurch man den Porenausnutzungsgrad unter asymptotischen Bedingungen

$$Y(0) \rightarrow 0 \tag{33}$$

ermitteln kann. Der Einfachheit halber kann man Gl. (21) für eine Platte ($a = 0$) in der Form schreiben

$$\frac{d^2 Y}{d\xi^2} \cdot \frac{dY}{d\xi} = \phi^2 Y \exp \left[\frac{\gamma\beta(1-Y)}{1+\beta(1-Y)} \right] \frac{dY}{d\xi} \quad (34)$$

Berücksichtigt man weiterhin die Beziehung

$$\frac{1}{2} \frac{d}{d\xi} \left[\frac{dY}{d\xi} \right]^2 = \frac{d^2 Y}{d\xi^2} \cdot \frac{dY}{d\xi} \quad (35)$$

kann Gl. (34) einmal integriert werden

$$-\frac{dY}{d\xi} = \phi \sqrt{2} \sqrt{\int_Y^{Y(0)} Y \exp \left[\frac{\gamma\beta(1-Y)}{1+\beta(1-Y)} \right] dY} \quad (36)$$

Bezeichnet man

$$\psi = 2 Y \exp \left[\frac{\gamma\beta(1-Y)}{1+\beta(1-Y)} \right] \quad (37)$$

erhält man durch nochmalige Integration für den Thiele-Modul

$$\phi = \int_1^{Y(0)} \frac{dY}{\sqrt{\int_Y^{Y(0)} \psi(Y) dY}} = f[Y(0)] \quad (38)$$

Die angeführten Integrale lassen sich unter bestimmten Bedingungen analytisch lösen: Gl. (36) kann z. B. für die Frank-Kamenetzky-Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ($\beta(1-Y) \ll 1$) und für $Y(0) = 0$ integriert werden. Unter Benutzung der partiellen Integration ergibt sich für den Konzentrationsgradienten

$$\frac{dY}{d\xi} = \mp \frac{\sqrt{2} \phi \exp(\gamma\beta/2)}{\gamma\beta} [1 - (1 + \gamma\beta Y) \exp(-\gamma\beta Y)]^{1/2} \quad (39)$$

bzw. für den Poreausnutzungsgrad ¹¹⁾ (vgl. Gl. (25)).

$$\eta = \frac{\sqrt{2} \exp(\gamma\beta/2)}{\gamma\beta\phi} [1 - (1 + \gamma\beta) \exp(-\gamma\beta)]^{1/2} \quad (40)$$

Diese Gleichung ist für hohe Werte des Thiele-Moduls, wo die getroffene Voraussetzung $Y(0) = 0$ zutrifft, gültig. Auch für eine Arrheniusche Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante kann das oben erwähnte Integral (Gl. 36) berechnet werden, wobei dann in der Lösung keine elementaren Funktionen, sondern Exponentialintegrale enthalten sind (Petersen 109).

Nun soll das Verhalten der Funktion (38) verfolgt werden. Man kann einfach zeigen, daß die Beziehungen (41) gültig sind.

$$\left. \begin{aligned} \lim_{Y(0) \rightarrow 1} f[Y(0)] &= 0 \\ \lim_{Y(0) \rightarrow 0} f[Y(0)] &= \infty \\ \lim_{Y(0) \rightarrow 0} \frac{df[Y(0)]}{dY} &= \infty \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Demnach muß die Gl. (38) eine Form, die aus Abb. 5 ersichtlich ist, annehmen. Aus dem linken Teil dieser Abbildung ergibt sich deutlich, daß für bestimmte Parameterwerte $\gamma\beta$ und γ die Funktion zwei Extremwerte besitzt; in einem gewissen Bereich des Thiele-Moduls liegen mehrfache Lösungen vor. Im rechten Teil der Abbildung existieren immer nur

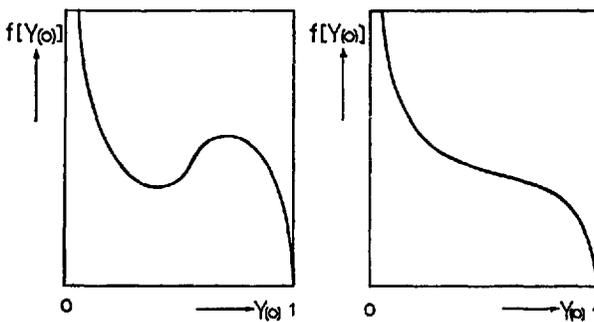


Abb. 5. Mögliche Formen der Funktion (38) 67,93,94

eindeutige Lösungen. In dieser Beziehung ergibt sich eine vollkommene Analogie zur Reaktion 0. Ordnung. Die quantitativen Ergebnisse müssen aber an Hand von numerischen Verfahren ermittelt werden. Die qualitative Übereinstimmung im Verhalten beider Systeme ist vollkommen. Zum Vergleich ist die Abhängigkeit des Porenausnutzungsgrades η vom Thiele-Modul ϕ für eine Reaktion 1. Ordnung angegeben (Abb. 6).

Aus dieser Abbildung ergibt sich, daß ein Bereich des Parameters $\gamma\beta$ existiert, für den der oben aufgestellte Satz 1 immer gilt. Weiterhin kann man aus dieser Abbildung einen Wert für $(\gamma\beta)_{\text{krit}} \cong 5$ ablesen. Für $(\gamma\beta) > (\gamma\beta)_{\text{krit}}$ existiert ein Bereich des Thiele-Moduls, $\phi \in (\phi_1, \phi_2)$, wo mehrere stationäre Zustände (Multiplizitäten) auftreten. Drei stationäre Konzentrationsprofile im Katalysatorkorn bei einer Reaktion 1. Ordnung sind in Abb. 7 wiedergegeben.

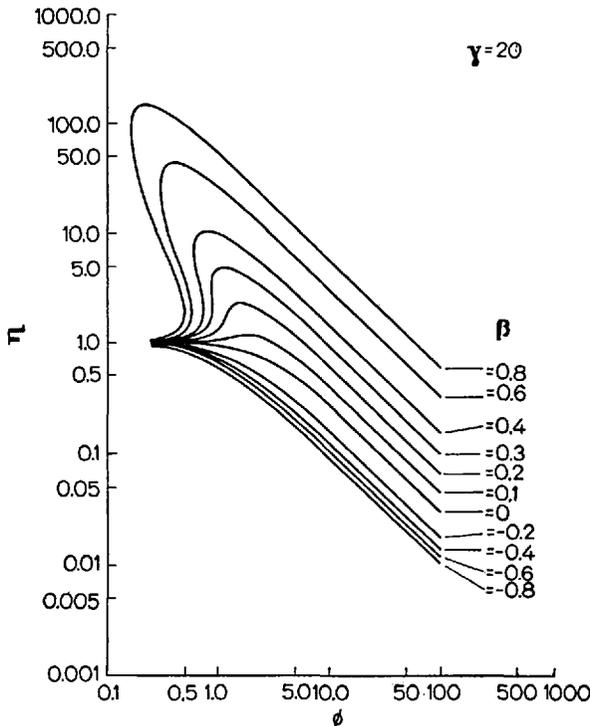


Abb. 6. Abhängigkeit des Porenausnutzungsgrades vom Thiele-Modul ¹⁶²⁾. (Kugel, Reaktion 1. Ordnung)

Es zeigt sich, daß ein Profil im Wärmetransportbereich dieselben Eigenschaften wie bei einer Reaktion 0. Ordnung hat (vgl. Abb. 4). Die Reaktion läuft hier auch nur in der äußeren Katalysatorschale ab, obgleich die Konzentration hier nicht auf den Wert 0 abfällt. Die asymptotische Annäherung des Profils an die ξ -Achse ist so weitgehend, daß für höhere Werte des Thiele-Moduls ϕ sogar die doppelte Stellenangau-

keit auf einem elektronischen Rechenautomaten nicht ausreicht und eine spezielle Technik zur Ermittlung der exakten Werte nötig ist. (Auf spezielle Verfahren der numerischen Integration kann hier nicht näher eingegangen werden.)

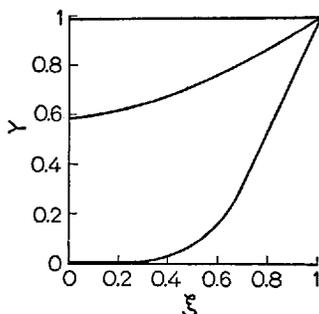


Abb. 7. Stationäre Konzentrationsprofile in einem Katalysatorkorn bei einer Reaktion 1. Ordnung ⁶⁵⁾. ($\phi = 0,16$; $\beta = 0,7$; $\gamma = 20$; $a = 0$)

β) Der zweidimensionale Fall

Bisher haben wir uns nur mit dem Katalysator in Form eines regelmäßigen geometrischen Körpers, der sich in einem strömenden Medium befand, das überall dieselben Eigenschaften aufwies, beschäftigt. Diese Voraussetzung wird aber bei stark exothermen Reaktionen oft nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmen. Sowohl Berechnungen als auch experimentelle Ergebnisse deuten darauf hin, daß im Rohrreaktor *Temperaturunterschiede* in der Größenordnung von 10–100° C in Abständen eines Katalysatorkorns auftreten können ⁸⁹⁾. Deshalb ist der Fall eines Kontaktkorns in einem inhomogenen äußeren Feld nicht nur von theoretischem Interesse, sondern auch von praktischer Bedeutung. Es ist deshalb erstaunlich, daß bisher in der Literatur diesem Fall nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Neben den Untersuchungen von *Bischoff* ²⁰⁾ ist die einzige Arbeit, die sich mit einem ähnlichen Problem befaßt, die von *Petersen et al.* ¹¹⁰⁾, die die Wirkung von Konzentrations- und Temperaturgradienten auf Oberflächenreaktionen an nichtporösen Kugeln behandelt. In der vorliegenden Analyse sollen folgende Probleme behandelt werden:

a) Der Fall einer umströmten Kugel, wobei die Temperatur und Konzentration außerhalb der Kugel mit dem Winkel ϑ in Kugelkoordinaten, d. h. in Strömungsrichtung, variiert. Die Änderung der äußeren Bedingungen in einer Ebene, die senkrecht zur Strömungsrichtung liegt, d. h.

die Änderung mit dem Winkel φ bei Kugelkoordinaten soll hier vernachlässigt werden.

b) Der Fall einer unendlichen flachen Platte, die auf beiden Seiten auf unterschiedliche Temperatur T gehalten wird.

Fall a: *Die umströmte Kugel*

Wenn in der oben aufgeführten Gl. (20) der *Laplacesche* Operator in Termen von ξ und ϑ ausgedrückt wird, wobei ξ der dimensionslose Radius ($\xi = x/R$) und ϑ ein Winkel in Kugelkoordinaten sein soll, erhält man für eine Reaktion 1. Ordnung folgende elliptische Differentialgleichung:

$$\frac{2}{\xi} \frac{\partial Y}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) - \phi^2 Y \exp \left[\frac{\gamma \beta (1 - Y)}{1 + \beta (1 - Y)} \right] = 0 \quad (42)$$

Die Randbedingungen für Gl. (42) lassen sich verschieden wählen; nimmt man an, daß im Feld ein linearer Gradient vorliegt und daß beim Wärmeübergang kein Wärmewiderstand an der Kornoberfläche existiert, ergibt sich als lineare Randbedingung

$$Y(1, \vartheta) = C_1 + C_2 \cos \vartheta \quad (43)$$

Es soll in Punkt A (vgl. Abb. 8) die Konzentration $Y(1, 0) = 1$ und im Punkt B $Y(1, \pi) = Y_1$ angenommen werden. Durch Einsetzen in (43) ergibt sich

$$Y(1, \vartheta) = \frac{1}{2} (1 + Y_1) + \frac{1}{2} (1 - Y_1) \cos \vartheta \quad (44)$$

Im äußeren Feld ergibt sich für den Gradienten Δ im Abstand $\overline{AB} \Delta = (1 - Y_1)/2$. Damit wird Gl. (44) zu

$$Y(1, \vartheta) = 1 - \Delta + \Delta \cos \vartheta \quad (45)$$

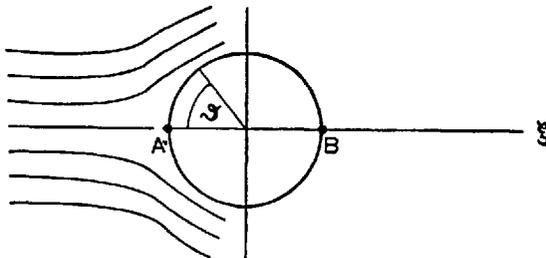


Abb. 8. Schematische Skizze einer Kugel in einem inhomogenen Temperaturfeld

Der Maximalwert des dimensionslosen Gradienten liegt bei einem Wert von $1/2 (Y_1 = 0)$, der Minimalwert bei $0 (Y_1 = 1)$.

Die Lösung der Gl. (42) und (45) wurde bisher noch nicht publiziert, *Bischoff*²⁰⁾ löste eine stark linearisierte Gleichung vom Typ (42); dabei wurde das nicht-lineare Glied nach der Methode von *Schilson* und *Amundson*¹³⁰⁾ gemäß Gl. (46) ersetzt.

$$\phi^2 Y \exp \left[\frac{\gamma \beta (1 - Y)}{1 + \beta (1 - Y)} \right] \approx a - b Y \quad (46)$$

Eine auf diese Art linearisierte Gleichung kann mittels einer endlichen Legendre-Transformation gelöst werden³³⁾. *Bischoff*²⁰⁾ gibt folgende Lösung für dieses Problem, wobei a und b die Konstanten bei der Linearisierung des Quellengliedes darstellen.

$$Y(\xi, \vartheta) = \frac{a}{b} + \frac{(1 - \Delta) - a/b}{\xi} \cdot \frac{\sinh \sqrt{b} \xi}{\sinh \sqrt{b}} + \frac{\Delta \cos \vartheta}{\xi^2} \frac{\sinh \sqrt{b} \xi - \sqrt{b} \xi \cosh \sqrt{b} \xi}{\sinh \sqrt{b} - \sqrt{b} \cosh \sqrt{b}} \quad (47)$$

Die Beziehung (47) läßt sich als erste Approximation bei der numerischen Lösung der elliptischen Gleichung (z. B. durch eine „overrelaxation“-Methode) einsetzen. Wir wollen zusätzlich festhalten, daß das Problem symmetrisch ist, d. h. die Lösung in der einen Hälfte des Kreises ausreichend ist.

Fall b: *Die unendliche flache Platte, die auf beiden Seiten verschiedene Temperatur aufweist*

Dieser Fall ist aus physikalischer Sicht gesehen der einfachste, da zur Beschreibung des Systems immer eine gewöhnliche nichtlineare DGL ausreicht. Schreibt man die Gl. (21) für diesen Fall, ergibt sich

$$\frac{d^2 Y}{d\xi^2} = \phi^2 Y \exp \left[\frac{\gamma \beta (1 - Y)}{1 + \beta (1 - Y)} \right] \quad (48)$$

wobei die Randbedingungen nicht mehr symmetrisch sind:

$$Y(2) = 1; \quad Y(0) = Y_1 \quad (49)$$

Durch Einführen des dimensionslosen Gradienten Δ wie im vorigen Fall a ergibt sich aus (49)

$$Y(2) = 1; \quad Y(0) = 1 - 2 \Delta \quad (50)$$

Der Porenausnutzungsgrad η läßt sich in diesem Fall durch Gl. (51) beschreiben.

$$\eta = \frac{1}{2\phi^2} \left[\frac{dY(2)}{d\xi} + \frac{dY(0)}{d\xi} \right] \quad (51)$$

b) Reaktionen mit Molzahländerung

Dieser Fall soll ausführlicher behandelt werden, da viele exotherme Reaktionen, die in katalytischen Reaktoren ablaufen, mit einer Molzahländerung verbunden sind. Als Beispiel sei die Benzolhydrierung angeführt, wo man — ausgehend von einem stöchiometrischen Gasgemisch — nach vollständigem Ablauf der Reaktion eine Volumenkontraktion auf 1/4 erhält. In der Literatur haben sich bisher *Hawthorn* ⁵⁹⁾ und *Weekman* ¹⁵⁶⁾ mit diesem Fall beschäftigt, Hier soll der stationäre eindimensionale Fall behandelt werden, wobei die Gl. (11) und (12) z.B. für eine Reaktion 1. Ordnung und Kugelgeometrie folgende Form annehmen:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left[\frac{\xi^2 \cdot \zeta^\alpha}{1 + \sigma Y} \cdot \frac{dY}{d\xi} \right] = \phi^2 \frac{Y}{\zeta} \exp \left[\gamma \left(1 - \frac{1}{\zeta} \right) \right] \quad (52a)$$

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left[\xi^2 \frac{d\zeta}{d\xi} \right] = -\beta \phi^2 \frac{Y}{\zeta} \exp \left[\gamma \left(1 - \frac{1}{\zeta} \right) \right] \quad (52b)$$

Durch Kombination beider Gleichungen ergibt sich ein invariantes System

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left[\beta \frac{\xi^2 \zeta^\alpha}{1 + \sigma Y} \cdot \frac{dY}{d\xi} + \xi^2 \frac{d\zeta}{d\xi} \right] = 0 \quad (53)$$

Durch Integration von (53) erhält man

$$\beta \frac{\zeta^\alpha}{1 + \sigma Y} \cdot \frac{dY}{d\xi} + \frac{d\zeta}{d\xi} = C_1 \quad (54)$$

wobei die Konstante mit Rücksicht auf die Randbedingungen an der Stelle $\xi=0$ $C_1=0$ gesetzt werden muß.

Auf diese Weise ergibt sich als Beziehung zwischen der dimensionslosen Temperatur ζ und der dimensionslosen Konzentration Y

$$\beta \cdot \frac{dY}{1 + \sigma Y} = - \frac{d\zeta}{\zeta^\alpha} \quad (55)$$

Die Integration der Gl. (55) mit den Randbedingungen $Y=1$; $\zeta=1$ ergibt

$$- \frac{\beta}{\sigma} \ln(1 + \sigma Y) = \frac{\zeta^{1-\alpha}}{1-\alpha} + C'; \quad \alpha \neq 1 \quad (56a)$$

$$- \frac{\beta}{\sigma} \ln(1 + \sigma Y) = \ln \zeta + C'; \quad \alpha = 1 \quad (56b)$$

Durch eine Umformung von (56a) bzw. (56b) ergibt sich für die dimensionslose Temperatur

$$\zeta = \left[1 + (1 - \alpha) \frac{\beta}{\sigma} \ln \left(\frac{1 + \sigma}{1 + \sigma Y} \right) \right]^{\frac{1}{1 - \alpha}}; \quad \alpha \neq 1 \quad (57a)$$

bzw.

$$\zeta = \left(\frac{1 + \sigma}{1 + \sigma Y} \right)^{\beta/\sigma}; \quad \alpha = 1 \quad (57b)$$

Aus den Ausdrücken (57a) bzw. (57b) kann man eine Beziehung für die oben erwähnte Prater Temperatur für den Fall der nicht volumenbeständigen Reaktion ableiten, falls $Y \rightarrow 0$ gthe.

$$\zeta = \left[1 + (1 - \alpha) \frac{\beta}{\sigma} \ln(1 + \sigma) \right]^{\frac{1}{1 - \alpha}}, \quad \alpha \neq 1 \quad (58a)$$

$$\zeta = (1 + \sigma)^{\beta/\sigma}; \quad \alpha = 1 \quad (58b)$$

oder in einer üblicheren Form

$$\Theta = \gamma \left\{ \left[1 + (1 - \alpha) \frac{\beta}{\sigma} \ln(1 + \sigma) \right]^{\frac{1}{1 - \alpha}} - 1 \right\}; \quad \alpha \neq 1 \quad (59a)$$

$$\Theta = \gamma [(1 + \sigma)^{\beta/\sigma} - 1]; \quad \alpha = 1 \quad (59b)$$

Für eine Reaktion, die unter Volumenvermehrung abläuft ($\sigma > 0$), ist also die Maximaltemperatur niedriger als im Fall $\sigma = 0$. Dagegen ergibt sich für eine mit Volumenkontraktion begleitete Reaktion ein Anwachsen der Maximaltemperatur gegenüber dem Fall $\sigma = 0$. (Eine ausführlichere Diskussion der Phänomene bei nicht-volumenbeständigen Reaktionen wird in Kapitel III, E, bei der Behandlung des isothermen Falles gebracht.)

Setzt man die Ausdrücke (58a) bzw. (58b) in die Gl. (52a) ein, so erhält man Beziehungen, die den Verlauf der Profile in einem kugeligen Katalysatorkorn beschreiben; für den am häufigsten vorkommenden Fall $\alpha = 1/2$ ergibt sich ¹⁵⁶⁾

$$\frac{d^2 Y}{d\xi^2} - \left(\frac{\sigma + \beta/2 \cdot \zeta^{1/\alpha}}{1 + \sigma Y} \right) \left(\frac{dY}{d\xi} \right)^2 + \frac{2}{\xi} \cdot \frac{dY}{d\xi} = \phi^2 Y \cdot \frac{1 + \sigma Y}{\zeta^{1/\alpha}} \exp \left[\gamma \left(1 - \frac{1}{\zeta} \right) \right] \quad (60)$$

und

$$\zeta = \left[1 + \frac{\beta}{2\sigma} \ln \frac{1 + \sigma}{1 + \sigma Y} \right]^2 \quad (61)$$

mit den Randbedingungen:

$$\xi = 0; \quad \frac{dY}{d\xi} = 0 \quad (62)$$

$$\xi = 1; \quad Y = 1 \quad (63)$$

Für den Porenausnutzungsgrad gilt für eine nichtvolumenbeständige Reaktion:

$$\eta = \frac{3}{\phi^2(1 + \sigma)} \left[\frac{dY}{d\xi} (1) \right] \quad (64)$$

Eine eingehende numerische Studie des vorliegenden Falles wurde wie schon erwähnt von *Weekman* ¹⁵⁶⁾ veröffentlicht. Er untersuchte das Verhalten der Gleichungen für verschiedene Werte des Volumenänderungsmoduls σ und des Parameters α . In Abb. 9 ist für einen Wert $\sigma=0$ für verschiedene Werte des Parameters α die funktionelle Abhängigkeit des Porenausnutzungsgrades vom Thiele-Modul dargestellt. Vergleicht man in dieser Abbildung den temperaturunabhängigen Fall ($\alpha=0$), der früher schon von *Weisz* und *Hicks* ¹⁶²⁾ behandelt wurde, mit dem Fall, der am häufigsten in Reaktionssystemen fest-gasförmig vorkommt ($\alpha=1/2$), so stellt man fest, daß der Wert des Thiele-Moduls in dem unteren „Bifurkationspunkt“ ϕ_2 in beiden Fällen übereinstimmt, daß aber der Thiele-Modul für den oberen Bifurkationspunkt ϕ_1 im Fall $\alpha=1/2$ zu niedrigeren Werten gegenüber dem Fall $\alpha=0$ verschoben ist; d.h. aber der Instabilitätsbereich weitet sich aus. In einer weiteren Abbildung (Abb. 10) sind die Abhängigkeiten des Porenausnutzungsgrades vom Thiele-Modul für verschiedene Werte des Vo-

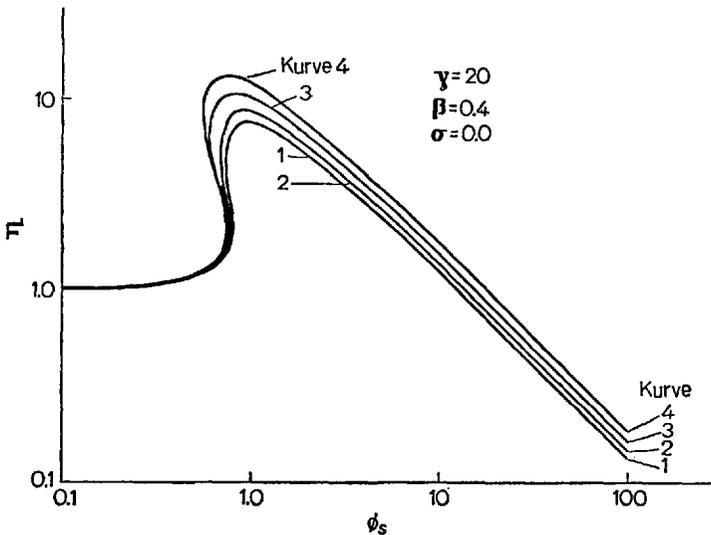


Abb. 9. Porenausnutzungsgrad in Abhängigkeit vom Thiele-Modul bei verschiedenen Werten des Parameters α (Kugelgeometrie) ¹⁵⁶⁾.

Kurve 1: $\alpha = -1/2$;
Kurve 2: $\alpha = 0$;

Kurve 3: $\alpha = 1/2$;
Kurve 4: $\alpha = 1$

lumenänderungsmoduls σ veranschaulicht, woraus sich ergibt, daß bei einem Wert des Moduls $\sigma < 0$ der Wert des Poreausnutzungsgrades stark zunimmt, während für den Fall $\sigma > 0$ der Poreausnutzungsgrad abnimmt. Dies erklärt sich daraus, daß der Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit infolge einer Temperaturerhöhung dadurch stark gehemmt ist, daß hier mit einem Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur eine Konzentrationsabnahme, sondern gegenüber dem Fall ohne Volumenänderung gleichzeitig eine Verdünnung der Reaktanden durch Reaktionsprodukte verbunden ist.

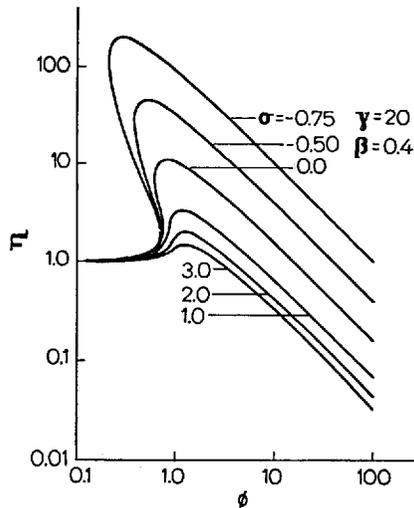


Abb. 10. Die Abhängigkeit des Poreausnutzungsgrades η vom Thiele-Modul ϕ für verschiedene Werte des Volumenänderungsmoduls σ und $\alpha = 1/2$ (Kugelgeometrie) ¹⁵⁶⁾

Es ist interessant, die Werte der kritischen Parameter $(\gamma\beta)$ zu verfolgen. Mit Rücksicht auf die komplizierte Materialbilanzgleichung (Nichtlinearitäten in den Ableitungen) wäre sogar eine approximative Analyse sehr kompliziert. In diesem Fall sind wir deshalb ausschließlich auf die numerische Analyse angewiesen. *Weekman* ¹⁵⁶⁾ bemerkt, daß für den Fall ohne Volumenänderung $(\gamma\beta)_{\text{krit}} \approx 6$ ist ($\alpha = 1/2$); auf jeden Fall läßt sich aber die Behauptung aufstellen, daß die mit der Temperatur veränderliche Konzentration bzw. der mit der Temperatur veränderliche Diffusionskoeffizient eine Verschiebung des kritischen Wertes $(\gamma\beta)$ zu höheren Werten verursacht. Dies ist einleuchtend, da mit der Temperaturerhöhung das Reaktionsgemisch expandiert, wobei gleichzeitig eine Ver-

dünnung eintritt, wodurch die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur gehemmt ist. Für die Reaktionen, die mit $\sigma < 0$ ablaufen, verschiebt sich der kritische $(\gamma\beta)$ -Wert zu niedrigeren Werten im Vergleich zum Fall $\sigma = 0$. So kann für einen Wert $\sigma = -0,75$ schon bei einem Wert $(\gamma\beta) > 3$ eine mehrdeutige Lösung vorliegen.

Damit ergibt sich, daß für exotherme Reaktionen mit Volumenkontraktion der Bereich der multiplen Lösungen, wie er von *Weisz* und *Hicks*¹⁶²⁾ beobachtet wurde, schon bei viel kleineren Werten des Parameters β auftritt.

Der Poreausnutzungsgrad wird deshalb für gewisse katalytische Gasphasereaktionen, die mit starker Wärmeentwicklung bei gleichzeitiger Volumenkontraktion verbunden sind (z. B. Hydrierreaktionen), viel größer sein, als sich aus Poreausnutzungsgrad-Diagrammen für volumenbeständige Reaktionen ablesen läßt. Eine Berücksichtigung von Volumenänderungseffekten bewirkt also, daß Mehrfachlösungen entweder verschwinden oder stärker ausgeprägt werden, je nach dem Vorzeichen der Volumenänderung.

Für endotherme Reaktionen hat eine Volumenänderung viel geringeren Einfluß als für exotherme Reaktionen. Der „selbstdämpfende“ Effekt der endothermen Reaktion ist der Hauptgrund für dieses Phänomen.

2. Der instationäre Fall

In diesem Abschnitt wird die nichtstationäre Analyse der Differentialgleichungen (3) und (4) und zwar überwiegend für den Fall einer volumenbeständigen Reaktion 1. Ordnung unter Vernachlässigung einer Temperaturabhängigkeit von Konzentration und Diffusionskoeffizienten durchgeführt werden.

Eine systematische Analyse des instationären Stoff- und Wärmeübergangs in einem porösen Kontakt ist bisher in der Literatur nur von *Hlaváček* et al.⁶⁸⁾ durchgeführt worden. Für den stationären Fall der gleichzeitigen Stoff- und Wärmeübertragung in porösen Kontakten haben schon *Weisz* und *Hicks*¹⁶²⁾ nachgewiesen, daß die diesen Fall beschreibenden Gleichungen mehr als eine Lösung (gewöhnlich 3) aufweisen können. Der Frage nach der Zahl der möglichen Lösungen für die stationären Massen- und Energiebilanzen für eine Reaktion im porösen Kontaktkorn wurde dann auch weiterhin in der Literatur große Aufmerksamkeit geschenkt^{63,105,114,156)}. Die meisten Autoren weisen entweder numerisch oder analytisch nach, daß bei Vorliegen von 3 stationären Zuständen (multiple Lösungen) der obere und untere „Zustand“ im Hinblick auf kleine aufgegebene Störungen stabil ist, während der mittlere Zustand immer instabil ist^{3,86,97,114,115,158,168,169)}. *Mc Guire* und

Lapidus ⁹⁷⁾, *Wei* ¹⁵⁹⁾ und *Hlaváček et al.* ⁶⁶⁾ zeigten außerdem, daß die maximal erreichbare Temperatur in einem Partikel während eines nichtstationären Prozesses unter gewissen Bedingungen die Maximaltemperatur, die durch die *Pratersche* Beziehung für den stationären Fall wiedergegeben wird, weit übersteigt.

Arbeitet das Katalysatorkorn im Festbett, können sich grundsätzlich zwei voneinander verschiedene instationäre Vorgänge abspielen.

Einmal kann ein Korn, das zunächst stationär arbeitet, aus irgendwelchen von außen einwirkenden Gründen, einer Störung unterworfen werden. Dabei interessieren besonders die Fragen der Stabilität des gegebenen Betriebspunktes, in dem das Korn arbeitet, bzw. die maximale Temperatur, die während des Übergangszustandes zu erreichen ist, da diese Temperaturspitze die gesamte Kontaktaktivität stark beeinflussen kann. Ein weiterer Fragenkomplex, der Aufmerksamkeit verdient, ist das dynamische Verhalten des Katalysatorkorns beim *Anfahren eines Reaktors*; dabei können folgende verschiedene Situationen auftreten:

1. Ein Festbettreaktor ist schon auf Reaktionstemperatur vorgewärmt (z.B. durch Inertgas); das Kontaktkorn, das schon Reaktionstemperatur aufweist, wird plötzlich mit Reaktanden in Berührung gebracht. Von besonderem Interesse ist für uns hier die Verfolgung des auftretenden Konzentrationssprungs. Dieser Fall tritt z.B. bei der Reduktion des NH_3 -Katalysators auf. Nach Beendigung der Reduktion läßt man auf den schon vorgewärmten Kontakt das Synthesegas einwirken.

2. Das Katalysatorkorn ist längere Zeit der Einwirkung des Reaktionsgemisches ausgesetzt, die Temperatur im Korn ist aber noch zu niedrig, als daß eine Reaktion ablaufen könnte. Anschließend ändert sich sprunghaft die Temperatur des einwirkenden Reaktionsgemisches. Hier ist das Übergangsverhalten des Kontaktkorns nach einem Temperatursprung von besonderem Interesse.

3. Ein noch kalter Kontakt ist beiden Änderungen gleichzeitig ausgesetzt; dies trifft zu für einen Reaktor, in dem plötzlich das schon vorgewärmte Reaktionsgemisch auf das Kontaktkorn einwirkt; d.h. der Kontakt muß auf eine sprunghafte Konzentrations- bzw. Temperaturänderung reagieren.

Im weiteren Verlauf soll nun versucht werden, die Probleme, die bei solchen Situationen auftreten, zu analysieren. Gl. (3) und (4) lassen sich in dimensionsloser Form schreiben:

$$Lw \frac{\partial Y}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi^2} + \frac{a}{\xi} \frac{\partial Y}{\partial \xi} - \frac{\delta}{\gamma\beta} Y \exp\left(\frac{\Theta}{1+\Theta/\gamma}\right) \quad (65)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + \frac{a}{\xi} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} + \delta Y \exp\left(\frac{\Theta}{1+\Theta/\gamma}\right) \quad (66)$$

Die Anfangsbedingungen sind hier:

$$\tau = 0; \quad \Theta_t = \Theta(\xi); \quad Y_t = Y(\xi) \quad (67)$$

Die Randwerte ergeben sich zu:

$$\left. \begin{aligned} \tau > 0; \quad \xi = 1: Y = Y_B - \frac{1}{Sh} \frac{\partial Y}{\partial \xi} \\ \Theta = \Theta_B - \frac{1}{Nu} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \end{aligned} \right\} \quad (68a)$$

$$\xi = 0: \frac{\partial Y}{\partial \xi} = \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = 0 \quad (68b)$$

Die gegenüber dem stationären Fall neu eingeführten Größen sind hier definiert als

$$\left. \begin{aligned} Lw = \frac{\lambda_e}{\rho_P \cdot c_p \cdot D_e}; \quad Sh = \frac{k_e \cdot R}{D_b} \\ Nu = \frac{\alpha \cdot R}{\lambda}; \quad \tau = \frac{t \cdot \lambda_e}{\rho_P \cdot c_p \cdot R^2} \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

In diesen Größen treten als neu zu erklärende Parameter der Stoffübergangskoeffizient k_e und der Wärmeübergangskoeffizient α vom Kern der strömenden Phase an die Partikeloberfläche, der molekulare Diffusionskoeffizient D_b und die Wärmeleitfähigkeit λ des strömenden Mediums auf.

Wie eingangs schon erwähnt, soll hier nur der Fall des Stoff- und Wärmetransports innerhalb des Korns behandelt werden. Dabei wird angenommen, daß die Werte von Konzentration und Temperatur an der Oberfläche mit denen im Kern der strömenden Phase übereinstimmen, d. h. $Sh \rightarrow \infty$ bzw. $Nu \rightarrow \infty$.

Gl. (65) und (66) stellen ein System stark nichtlinearer partieller DGLn dar. Diese Beziehungen können numerisch integriert werden, eine Lösung von Fragen, wie Multiplizität der Lösungen, Stabilität des einzelnen Betriebspunktes usw., würde dann aber einen extrem hohen Maschinenzeitbedarf zur Folge haben. Auf Grund der großen Parameterzahl würden wahrscheinlich dennoch die oben aufgeworfenen Fragen nur schwerlich durchschaut werden können.

Eine Linearisierung läßt sich am einfachsten durchführen, wenn der nicht-lineare Reaktionsgeschwindigkeits-Term in Gl. (65) und (66) vernachlässigt werden kann, also die Annahme gemacht wird, daß im Kontakt keine Reaktion abläuft.

$$Lw \cdot \frac{\partial Y}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi^2} + \frac{a}{\xi} \frac{\partial Y}{\partial \xi} \quad (70)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + \frac{a}{\xi} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \quad (71)$$

Die Gl. (70) und (71) sind voneinander unabhängig und lassen sich für die üblicherweise untersuchten Korngeometrien analytisch integrieren; z. B. ergibt sich für einen kugeligen Katalysator unter der Voraussetzung einer konstanten Anfangstemperaturverteilung nach *Carslaw* und *Jaeger* ³²⁾:

$$\Theta = \frac{2 Nu \Theta_s}{\xi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[(Nu-1)^2 + \varrho_n^2] \sin \varrho_n \cdot \sin \varrho_n \xi}{\varrho_n^2 [Nu(Nu-1) + \varrho_n^2]} \cdot \exp(-\varrho_n^2 \tau) \quad (72)$$

wobei ϱ_n eine Wurzel der transzendenten Gl. (73) darstellt.

$$\varrho_n \cotg \varrho_n + Nu = 1 \quad (73)$$

Gewöhnlich genügt es, das erste Glied der in eine Reihe entwickelten Gl. (72) zu berücksichtigen³⁴⁾. Leitet man Gl. (72) nach der Zeit ab und berücksichtigt gleichzeitig nur das erste Glied, ergibt sich

$$-\varrho_1^2 \Theta = \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} \quad (74)$$

Durch Vergleich von (74) und (71) erhält man für den linearen Differentialoperator für den vorliegenden Fall von Kugelgeometrie eine einfache Beziehung

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \approx -\varrho_1^2 \Theta \quad (75)$$

Analog kann für den anderen Operator die Beziehung (76) erhalten werden.

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial Y}{\partial \xi} \approx \beta_1^2 (1 - Y) \quad (76)$$

Dabei ist die Tatsache berücksichtigt, daß im stationären Zustand die *Prater*-sche Beziehung gelten muß. Der Wert β_1 ist in analoger Weise aus einer der Gl. (73) entsprechenden Beziehung zu ermitteln. Setzt man die Beziehungen (75) und (76) in die Gl. (65) und (66) ein, ergeben sich gewöhnliche Differentialgleichungen.

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = -\varrho_1^2 \Theta + \delta Y \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \Theta/\gamma}\right) \quad (77)$$

$$Lw \frac{dY}{d\tau} = \beta_1^2 (1 - Y) - \phi^2 Y \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \Theta/\gamma}\right) \quad (78)$$

Man ist überrascht, daß sich ein System mit verteilten Parametern in solch einfacher Weise in ein System mit konzentrierten Parametern umwandeln läßt. Es ist einleuchtend, daß das System der Gl. (77) und (78), das in vollkommener Analogie zu den Transportgleichungen in einem *Rührkessel* steht, leicht durch Methoden, die den beim Rührkessel verwendeten analog sind, analysiert werden kann. Die Werte von ϱ_1 für die verschiedenen Geometrien sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Wert der ersten positiven Wurzel ϱ_1 in Gl. (75) ⁶⁸⁾

| Geometrie; charakterisiert durch a | Bestimmende Gleichung | Erste Wurzel ϱ_1 für $Nu \rightarrow \infty$ |
|---|--|---|
| Unendliche flache Platte $a=0$ | $\varrho_n \operatorname{tg} \varrho_n - Nu = 0$ | $\pi/2$ |
| Unendlicher Zylinder $a=1$ | $\varrho_n J_1(\varrho_n) - Nu J_0(\varrho_n) = 0$ | 2,4048 |
| Kugel $a=2$ | $\varrho_n \cotg \varrho_n + Nu = 1$ | π |

Schreibt man die Transportgleichungen (77) und (78) in verkürzter Form

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \psi(\Theta, Y) \quad (79)$$

$$\frac{dY}{d\tau} = \varphi(\Theta, Y) \quad (80)$$

dann ergibt sich für die einzelnen Ableitungen

$$\left. \begin{aligned} a_{11} &= \left(\frac{\partial \psi}{\partial \Theta} \right)^* = \varrho_1^2 \left(\frac{\Theta^*}{(1 + \Theta^*/\gamma)^2} - 1 \right) \\ a_{12} &= \left(\frac{\partial \psi}{\partial Y} \right)^* = \frac{\varrho_1^2 \Theta^*}{Y^*} \\ a_{21} &= \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \Theta} \right)^* = \frac{\varrho_1^2 (1 - Y^*)}{Lw(1 + \Theta^*/\gamma)^2} \\ a_{22} &= \left(\frac{\partial \varphi}{\partial Y} \right)^* = \frac{\varrho_1^2}{Lw} \left(1 - \frac{1}{Y^*} \right) \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

Hierbei sollen die mit einem Stern indizierten Größen die Werte im stationären Zustand darstellen.

Der Einfachheit halber nimmt man bei den Gl. (81) $\beta_1 = \varrho_1$ an. Wenn nun analog zu den Stabilitätsbetrachtungen beim Rührkessel ^{6,8)} definiert wird

$$\begin{aligned} \Delta &= a_{21} \cdot a_{12} - a_{22} \cdot a_{11} \\ D &= (a_{22} - a_{11})^2 - 4 a_{21} \cdot a_{12} \\ Q &= a_{22} - a_{11} \end{aligned} \tag{82a}$$

sind die einzelnen Typen der singulären Punkte durch die Bedingungen der folgenden Tabelle 3 charakterisiert. In dem vorliegenden Fall der

Tabelle 3. Typen von singulären Punkten ⁶⁸⁾

| Sattel | $\Delta > 0$ | Immer instabil |
|-------------|------------------------|------------------|
| Knotenpunkt | $\Delta < 0; D \geq 0$ | $Q < 0$ stabil |
| | | $Q > 0$ instabil |
| Strudel | $D < 0$ | $Q < 0$ stabil |
| | | $Q > 0$ instabil |

nichtisothermen Diffusion ergeben sich folgende Beziehungen

$$D \sim \left[\left(Lw - \frac{1}{Y^*} \right) \left(1 + \frac{\Theta^*}{\gamma} \right)^2 - \Theta^* Lw \right]^2 - \frac{4 Lw \Theta^* (1 - Y^*) (1 + \Theta^*/\gamma)^2}{Y^*} \tag{82}$$

$$Q \sim - \frac{1}{Lw Y^*} - 1 + \frac{\Theta^*}{(1 + \Theta^*/\gamma)^2} \tag{83}$$

$$\Delta \sim [\Theta^* (Y^* - 1)] + [\Theta^* - (1 + \Theta^*/\gamma)^2] \tag{84}$$

Aus Gl. (84) ergibt sich, daß die Bedingungen für das Auftreten eines Sattels von der *Lewis*schen Kennzahl unabhängig sind. Für eine Kinetik *n*-ter Ordnung ergibt sich aus der Bedingung für die Grenzen der Sattelpunkte $\Delta = 0$ eine kubische Gleichung, wobei gleichzeitig *Y* über die Praterbeziehung substituiert wird.

$$(1 + \Theta/\gamma)^2 [1 + (n - 1) \Theta/\gamma \beta] - \Theta (1 - \Theta/\gamma \beta) = 0 \tag{85}$$

Die Bedingungen für eine Trifurkationslösung können wie bei einem Rührkessel durch die Berechnung der Doppelwurzel der Gl. (85) ermittelt werden. Für eine Reaktion 1. Ordnung ergibt sich ⁶⁸⁾

$$(\gamma\beta)_{\text{krit}} = \frac{4\gamma}{\gamma-4} \quad (86)$$

$$\Theta_{1,2} = \frac{2\gamma}{\gamma-2} \quad (87)$$

für eine Reaktion n -ter Ordnung gilt für $\gamma \rightarrow \infty$, wobei $\exp\left(\frac{\Theta}{1+\Theta/\gamma}\right) \approx \exp \Theta$

$$(\gamma\beta)_{\text{krit}} = (1 + \sqrt[n]{n})^2 \quad (88)$$

$$\Theta_{1,2} = 1 + \sqrt[n]{n} \quad (89)$$

Die Werte $(\gamma\beta)_{\text{krit}}$ für verschiedene Reaktionsordnungen bzw. für verschiedene dimensionslose Aktivierungsenergien γ kann man der Tabelle 4 entnehmen. Für eine Langmuir-Hinshelwood-Kinetik der Form $r = (kY/(1+B_1Y))$ sind die Trifurkationspunkte aus Tabelle 5 zu ersehen.

Dieser Tabelle kann man entnehmen, daß die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik der vorliegenden Form ein Spektrum zwischen der Reaktion 0. und 1. Ordnung liefert.

Nun soll eine weitere Frage geklärt werden, die schon bei dem stationären Fall einer Reaktion 0. Ordnung aufgetaucht ist: Die Frage nach dem Bereich des Thiele-Moduls $\phi \in (\phi_1, \phi_2)$, in dem Multiplizitäten auftreten können.

Die Lösung der Gl. (85) läßt sich immer einfach finden; für eine Reaktion 1. Ordnung erhält man

$$\Theta_{1,2} = \frac{1 - 2/\gamma \pm \sqrt{1 - 4(1/\gamma + 1/\gamma\beta)}}{2(1/\gamma^2 + 1/\gamma\beta)} \quad (90)$$

Die Werte des entsprechenden Thiele-Moduls kann man aus der Gl. (77) für den stationären Fall erhalten,

$$\varrho_1^2 \Theta = \phi^2 \gamma\beta \left(1 - \frac{\Theta}{\gamma\beta}\right) \exp\left(\frac{\Theta}{1+\Theta/\gamma}\right) \quad (91)$$

wobei der Wert der Wurzel ϱ_1 nur durch die Größe der Nusselt-Zahl bestimmt ist; für $Nu \rightarrow \infty$ gilt für den schon oben erwähnten Fall der Kugel $\varrho_1 = \pi$ (vgl. Tabelle 2), wodurch sich nach Umformung der Gl. (91) ergibt:

$$\phi = \pi \sqrt{\frac{\Theta}{\gamma\beta - \Theta}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Theta}{1+\Theta/\gamma}\right)\right] \quad (92)$$

Tabelle 4. Kritische Werte des Parameters $(\gamma\beta)$ und die Trifurkationstemperatur Θ für verschiedene Reaktionsordnungen und verschiedene dimensionslose Aktivierungsenergien ⁶⁵⁾

| n | γ | $(\gamma\beta)_{\text{krit}}$ | Θ |
|-------|----------------------|-------------------------------|----------|
| $1/3$ | 10 | 3,709 | 2,057 |
| | 20 | 2,964 | 1,781 |
| | 30 | 2,784 | 1,706 |
| | 40 | 2,703 | 1,672 |
| | $\rightarrow \infty$ | 2,487 | 1,577 |
| $1/2$ | 10 | 4,501 | 2,208 |
| | 20 | 3,524 | 1,922 |
| | 30 | 3,292 | 1,844 |
| | 40 | 3,188 | 1,807 |
| | $\rightarrow \infty$ | 2,914 | 1,707 |
| 1 | 10 | 6,666 | 2,500 |
| | 20 | 5,000 | 2,222 |
| | 30 | 4,615 | 2,143 |
| | 40 | 4,444 | 2,105 |
| | $\rightarrow \infty$ | 4,000 | 2,000 |
| 2 | 10 | 10,699 | 2,802 |
| | 20 | 7,618 | 2,594 |
| | 30 | 6,923 | 2,532 |
| | 40 | 6,617 | 2,502 |
| | $\rightarrow \infty$ | 5,827 | 2,414 |

Tabelle 5. Kritische Werte des Parameters $(\gamma\beta)$ und die Trifurkationstemperatur Θ für eine Langmuir-Hinshelwood-Kinetik vom Typ $r = \frac{k \cdot Y}{1 + B_1 Y}$; $(\gamma = 20)$ ⁶⁵⁾

| B_1 | 0,01 | 0,1 | 1 | 10 | 100 | 1000 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $(\gamma\beta)_{\text{krit}}$ | 4,985 | 4,854 | 4,027 | 2,505 | 1,677 | 1,353 |
| Θ | 2,217 | 2,172 | 1,913 | 1,505 | 1,285 | 1,190 |

Treten zwei verschiedene Wurzeln der Gl. (90) auf, dann erhält man aus Gl. (92) einen Bereich der Werte $\phi \in (\phi_1, \phi_2)$, für eine Doppelwurzel der Gl. (90) (s. Beziehung (87)) ist es möglich, aus Gl. (92) den Wert des Thiele-Moduls im Trifurkationspunkt zu ermitteln. Beziehung (91) ermöglicht für beliebige Geometrien und beliebige äußere Transportverhältnisse die Werte ϕ_1 und ϕ_2 zu berechnen.

Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß für höhere Werte von $(\gamma\beta)$ der Umfang des instabilen Bereichs $\Theta \in (\Theta_1, \Theta_2)$, der durch einen Sattel hervorgerufen wird, ziemlich stark ausgeweitet ist, d. h. das Intervall (Θ_1, Θ_2) überschneidet sich stark mit dem Intervall $(0, \gamma\beta)$. Nur in einem engen Bereich $(0, \Theta_1)$ und $(\Theta_2, \gamma\beta)$ treten Lösungen auf, die nicht die Eigenschaften eines Sattelpunktes aufweisen, die aber, wie später noch gezeigt wird, auch nicht immer stabil sein müssen.

Wir wollen uns nun mit der Stabilität der Lösungen befassen, die nicht die Eigenschaften eines Sattelpunktes aufweisen. Für solche Lösungen ergibt sich aus der Bedingung (83)

$$-\frac{1}{Lw Y^*} + \Theta^* - 1 < 0 \quad (93)$$

Der Einfachheit halber ist bei der Ableitung von (93) $\gamma \rightarrow \infty$ angenommen worden. Gl. (93) ist immer erfüllt, wenn:

$$\Theta^* < 1 \quad (94)$$

Die Stabilität bei Gültigkeit von Gl. (94) ist dann unabhängig von der Lw -Zahl. Falls die Bedingung (94) nicht erfüllt ist, ergibt sich für die Lw -Kennzahl:

$$Lw < (Lw_\infty)_{\text{krit}} = \frac{1}{Y^*(\Theta^* - 1)} \quad (95)$$

d. h., daß der Wert der Lw -Kennzahl kleiner als eine bestimmte kritische Grenze sein muß. Für $Lw \gg (Lw_\infty)_{\text{krit}}$ liegen immer Instabilitäten vor. Für eine Reaktion n -ter Ordnung und endliche Werte des Parameters γ lauten die den Gl. (94) und (95) entsprechenden Beziehungen

$$\Theta^* \leq \left(1 + \frac{\Theta^*}{\gamma}\right)^2 \quad (96)$$

$$Lw < (Lw_\infty)_{\text{krit}} = \frac{n/Y^* + 1 - n}{\Theta^*/(1 + \Theta^*/\gamma)^2 - 1} \quad (97)$$

Alle Resultate über die Stabilitätsbedingungen sind in Tabelle 6 übersichtlich zusammengefaßt.

Trägt man die Abhängigkeit der kritischen Lw -Kennzahl von Y^* für verschiedene $\gamma\beta$ -Werte auf, so erhält man die Kurven der Abb. 11. Dieser Abbildung ist zu entnehmen, daß mit zunehmendem Wert des Parameters $(\gamma\beta)$ der Wert $(Lw)_{\text{krit}}$ abnimmt. Sowohl im kinetischen

Tabelle 6. Klassifizierung der Stabilitätsbereiche ($\gamma \rightarrow \infty; n = 1$) ⁶⁸⁾

| $(\gamma\beta)$ | ϕ | Zahl der Lösungen | Θ^* | Stabilität |
|--|--------------------------|---|---|---|
| $(\gamma\beta) \leq 1$ | — | 1 | $(\Theta^* < 1)$ | stabil |
| $1 < \gamma\beta \leq (\gamma\beta)_{\text{krit}}$ | — | 1 | $\Theta^* \leq 1$ $\Theta^* > 1$ | stabil stabil für $Lw < (Lw_{\infty})_{\text{krit}}$ |
| $\gamma\beta > (\gamma\beta)_{\text{krit}}$ | $\phi < \phi_1$ | 1 | $\Theta^* \leq 1$ $\Theta^* > 1$ | stabil stabil für $Lw < (Lw_{\infty})_{\text{krit}}$ |
| | $\phi_1 < \phi < \phi_2$ | 3 | Unterer Zustand | |
| | | | $\Theta^* \leq 1$ | stabil |
| | | | $\Theta^* > 1$ | stabil für $Lw < (Lw_{\infty})_{\text{krit}}$ |
| | Mittlerer Zustand | nur instabil (Sattel) | | |
| | Oberer Zustand | stabil für $Lw < (Lw_{\infty})_{\text{krit}}$ | | |
| $\phi > \phi_2$ | 1 | $\Theta^* > 1$ | stabil für $Lw < (Lw_{\infty})_{\text{krit}}$ | |

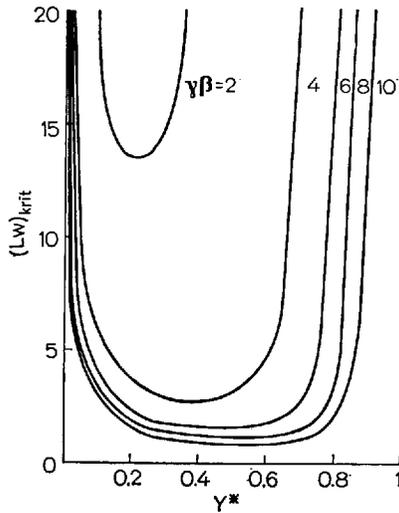


Abb. 11. Abhängigkeit der kritischen Lewis-Kennzahl von Y^* ($\gamma = 20$) ⁶⁸⁾

Bereich (geringer Umsatzgrad) als auch im Wärmetransportbereich (hoher Umsatzgrad) erreicht die kritische Lw -Zahl sehr hohe Werte; für höhere Umsatzgrade stabilisiert sich der Prozeßablauf von selbst.

Damit sind grundsätzlich alle Fragen des Verhaltens des einzelnen Betriebspunktes gegen kleine Störungen beantwortet.

Ähnlich wie im Falle des Rührkesselreaktors hat die Instabilität bei einer einzigen Lösung einen Grenzyklus, im Falle von mehrfachen Lösungen entweder einen Grenzyklus um den oberen Betriebspunkt oder bei vollständiger Instabilität des oberen Betriebspunktes immer einen Übergang in den unteren stationären Zustand zur Folge.

Untersucht man das Übergangsverhalten des Kontaktkorns *beim Anfahren eines Reaktors*, so kann man das eindimensionale Modell einsetzen, das, wie gezeigt werden kann, qualitativ in guter Übereinstimmung alle typischen Verhaltensweisen des Katalysatorkorns wiedergibt. Auch für den instationären Übergangsbereich kann man ähnlich wie im stationären Betriebspunkt — wo die a priori-Grenzen der Maximaltemperatur durch die Prater-Beziehung bestimmt sind — einen a priori-Schätzwert für die Maximaltemperatur ermitteln. *Wei*¹⁵⁹ wies nach, daß für $Lw < 1$ der maximale Wert der integralen mittleren Temperatur durch folgende Beziehung wiedergegeben werden kann:

$$\langle \Theta \rangle \leq \text{Max}[(\gamma \beta), \langle (\gamma \beta) Lw Y(\xi, 0) + \Theta(\xi, 0) \rangle] \quad (98)$$

während für $Lw > 1$ gilt

$$\begin{aligned} \langle \Theta \rangle \leq \text{Max}[Lw(\gamma \beta), \langle Lw(\gamma \beta) Y(\xi, 0) \\ + \Theta(\xi, 0) \rangle + (\gamma \beta)(Lw - 1)] \end{aligned} \quad (99)$$

Da die Θ -Werte des eindimensionalen Modells als integrale Mittelwerte interpretiert werden können, stellen grundsätzlich die Gl. (98) und (99) die Grenzen der Maximaltemperatur im Katalysatorkorn dar. Aus Gl. (98) ersieht man, daß die Temperatur unter Übergangsbedingungen gewöhnlich für $Lw < 1$ die *Pratersche* Temperatur nicht übersteigt. Der Fall $Lw = 1$ ist in Abb. 12 veranschaulicht. Die Kurvenschar in dieser Abbildung kann auf Grund des eindimensionalen Modells berechnet werden. Die Bezugswerte T_s und c_s sind die Werte im Kern der strömenden Phase ($Nu \rightarrow \infty$; $Sh \rightarrow \infty$). Die obere Hälfte der Abb. 12 gilt für die Zustände, bei denen ein Korn eine die Umgebungstemperatur übersteigende Temperatur aufweist. Bei Punkt I liegt z. B. der Fall vor, daß das Katalysatorkorn zunächst durch ein inertes Medium auf die Temperatur T vorgewärmt und dann plötzlich dem kalten Reaktandenstrom ausgesetzt wird. Mit zunehmender Zeit diffundiert die reagierende Kompo-

nente in die poröse Struktur des Kontaktkornes, wodurch sich die Konzentration im Korn erhöht; da aber die mittlere Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit infolge der noch niedrigen Konzentration im Korn gering ist, kühlt sich das Korn infolge Wärmeabführung durch den vorbeiströmenden Reaktandenstrom ab. Erreicht die Konzentration innerhalb des Kornes eine bestimmte Grenze, vermag die bei der Reaktion freiwerdende Wärme die auftretenden Wärmeverluste auszugleichen, wodurch das Korn sich bis zu dem stabilen Betriebspunkt *A* aufheizt. Alle Trajektorien, die auf der Ordinate ihren Ursprung haben, lassen sich auf diese

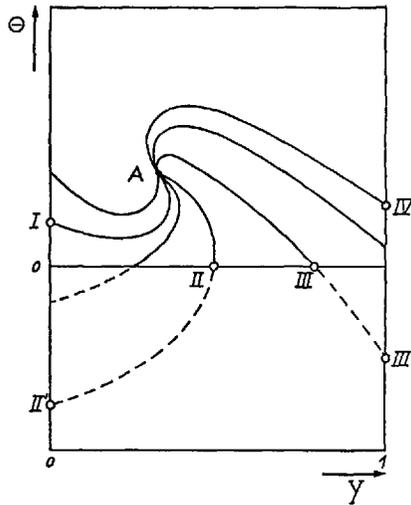


Abb. 12. Schematische Darstellung des Übergangsverhaltens in der Phasenebene $\Theta - Y$ (67,68)

Art und Weise interpretieren. Interessant ist der Fall der Trajektorie $II' - II - A$. Im Ausgangspunkt ist das zunächst kalte Katalysatorkorn plötzlich einem viel wärmeren Reaktandenstrom ausgesetzt. In diesem Fall treten zwei Effekte gleichzeitig auf. Die Reaktanden, die zunächst in die poröse Struktur diffundieren, können noch nicht reagieren, da die Temperatur des Kornes zu niedrig ist. Gleichzeitig wärmt sich das Korn auf und die Reaktion beginnt in wahrnehmbarem Umfang abzu-
laufen. Zu dem Zeitpunkt, an dem die Reaktion beginnt, liegt schon im Kontaktkorn ein Konzentrationsprofil vor. Die Wahl des Startpunktes beim eindimensionalen Modell mit den Werten $\Theta_i = 0$; $Y = Y_i$, hat seine physikalische Berechtigung in der Wahl der äquivalenten Anfangsbedingungen $\Theta = \Theta_i$; $Y = 0$. Die Trajektorie $III' - III - A$ (und alle ähnlich

verlaufenden) hat folgenden physikalischen Sinn. Hier wird das kalte Korn und das kalte Reaktionsgemisch längere Zeit in Kontakt gebracht. Eine plötzliche Temperaturerhöhung des Reaktionsgases bewirkt, daß eine allmähliche Erwärmung des Kontaktkornes und zugleich ein allmähliches Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit eintritt.

Der Trajektorie IV und ähnlich verlaufenden Kurven kann kein unmittelbarer physikalischer Sinn zugeschrieben werden, wodurch erklärt wird, daß die Gefahr der Übertemperatur für $Lw \leq 1$ im Laufe des Übergangsvorganges kaum existiert. Wie später im Unterkapitel D über die experimentellen Ergebnisse beschrieben werden wird, ist dies auch bei in Industrie und Labor vorkommenden Reaktionen der Fall. Der Fall, bei dem $Lw > 1$, ist in Abb. 13 dargestellt. Die gestrichelte Linie legt dabei die Temperaturmaxima auf den Trajektorien in der Phasenebene fest. Aus dieser Abbildung sieht man, daß die Temperatur im Katalysatorpartikel den maximalen stationären Wert, der hier nach der Praterschen Beziehung $\Theta = (\gamma \beta) = 4$ wäre, übersteigen kann. Mit Rück-

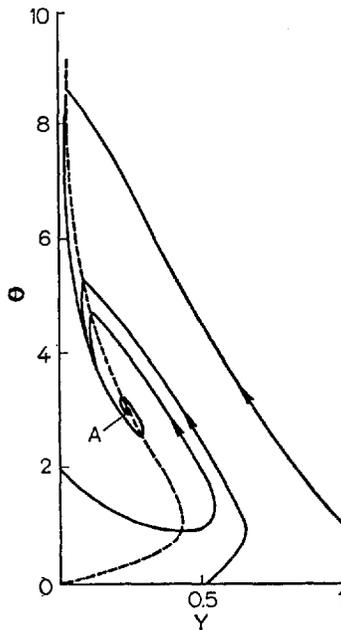


Abb. 13. Trajektorien in der Phasenebene $\Theta - Y$ ⁶⁸⁾.

Bedingungen: $\gamma = 20$; $\beta = 0,2$; $\delta = 9$; $n = 1$
 $a = 2$; $Nu = Sh \rightarrow \infty$; $Lw = 2,5$
 $\Theta^* = 3,253$; $Y^* = 0,237$

sicht auf den höheren Wert der Lewis-Zahl kann es während der ersten Temperaturwelle, die sich im Katalysatorkorn fortpflanzt, zu einer Über-temperatur (Temperaturschock) kommen, wobei die Temperaturspitze den stationären Wert wesentlich übersteigen kann. Für noch höhere Werte der Lw -Zahl, wie z. B. $Lw = 3,3$, liegt schon ein periodischer ungedämpfter Vorgang vor, so daß es nicht sinnvoll ist, weiterhin über einen stationären Zustand zu sprechen.

Für $Lw > 1$ kann es, wie wir schon gesehen haben, im Katalysatorkorn zu einer Überhitzung kommen, die sogar in den Mittelwerten die stationären Werte wesentlich übertreffen kann. Will man die Frage nach der *Form der Temperaturprofile* während des Instationären Vorganges beantworten, ist es nötig, die vollständigen instationären Gl. (65) und (66) mit folgenden Anfangsbedingungen numerisch zu lösen.

$$\begin{aligned} \tau = 0; \quad 0 \leq \xi < 1; \quad \Theta = -\Theta_i; \quad Y = 0 \\ \xi = 1; \quad \Theta = 0; \quad Y = 1 \end{aligned} \quad (100)$$

Für höhere Werte ($\gamma\beta$) können folgende interessante Effekte vorliegen (s. Abb. 14): Wählt man die Katalysatorkornabmessung gering, läßt sich das Korn schnell aufheizen, wobei gleichzeitig das Reaktionsgemisch leicht in das Korninnere eindringen kann. Die chemische Reaktion, die beim Aufwärmen des Kontaktkorns abzulaufen beginnt, verläuft am schnellsten im Gebiet der Temperaturspitze, die bei kleinen Kornabmessungen immer in der Mitte auftritt, da an dieser Stelle der größte Widerstand für den Wärmetransport vorliegt. Vergrößert man die Kornabmessung — was gleichzeitig eine Vergrößerung des modifizierten Thielemoduls δ bedeutet — beginnt sich das Kontaktkorn durch das strömende Medium unregelmäßig aufzuwärmen. Während das Katalysatorzentrum noch kalt ist, bzw. erst geringe Reaktandenkonzentration aufweist, befindet sich ein Gebiet zwischen Oberfläche und Katalysatorzentrum schon auf einer solch hohen Temperatur, daß die Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Die im Katalysatorkorn freigesetzte Wärme ist ungleichmäßig im Korn verteilt, wobei die maximale Wärmeentwicklung nicht im Zentrum liegt; die Wärme, die zum Katalysatorzentrum geleitet wird, das sich noch unter der Temperatur an der äußeren Oberfläche befinden kann, stammt nicht von äußeren Quellen, sondern von dem Gebiet in der Nähe der Kornoberfläche, das sich infolge der durch Reaktion freigesetzten Wärme auf höherer Temperatur befindet. Aus dem gebildeten „hot spot“ wird die Wärme aus dem Katalysator auch in das äußere Medium abgeführt. Falls der Thiele-Modul nicht zu groß ist, kann der gebildete „hot spot“ das Katalysatorzentrum errei-

chen, wodurch dann die maximale Temperatur wieder im Kornzentrum vorliegt. Mit zunehmendem Wert von δ ist die Temperaturwelle nicht mehr imstande, bis zum Katalysatorzentrum vorzudringen, wodurch es zu Übertemperaturen in den mittleren Katalysatorschichten kommt. Mit zunehmenden Werten des Thiele-Moduls kommt diese Übertemperatur der Katalysatoroberfläche immer näher. All diese Fälle sind aus Abb. 14 abzulesen.

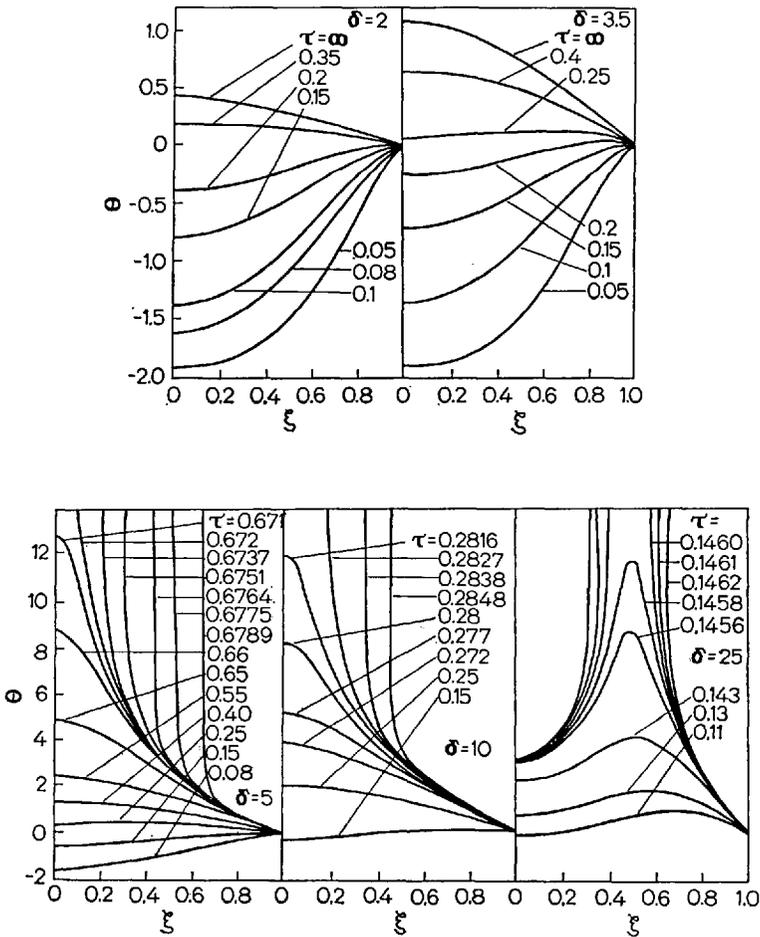


Abb. 14. Die Art der Aufwärmung des Katalysatorkorns für verschiedene Werte des modifizierten Thiele-Moduls δ ⁶⁶⁾. ($Lw > 1$; $(\gamma\beta) > (\gamma\beta)_{\text{krit}}$)

D. Experimentelle Ergebnisse zur nichtisothermen Diffusion in porösen Kontakten

Damköhler ⁴⁰⁾ stellte schon vor mehr als 25 Jahren auf Grund seiner Abschätzungen für die effektive Wärmeleitfähigkeit bzw. das effektive Diffusionsverhalten von porösen Kontakten fest, daß Temperaturdifferenzen innerhalb des Katalysatorkorns zu vernachlässigen sind. Später wies *Prater* ¹¹⁸⁾ für die endotherme Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol rechnerisch nach, daß die auftretende Temperaturdifferenz 50° C betragen kann; *Wheeler* ¹⁶⁵⁾ schätzte für Hydrierungen maximale Temperaturdifferenzen bis 100° C ab.

Da eine Reihe von industriell bedeutenden Reaktionen, die mit starken Wärmeeffekten verbunden sind, existiert, sollen nun Zahlenwerte der physikalischen Eigenschaften der porösen Struktur von Katalysatoren, bzw. Parameterwerte für die in diesen Katalysatoren ablaufenden chemischen Reaktionen, angeführt werden. An Hand dieser Werte und der im vorigen Abschnitt referierten Theorien läßt sich beurteilen, ob theoretisch vorhergesagte Phänomene auftreten werden oder nicht.

Mit Rücksicht auf die Definition des Parameters β (Verhältnis der Wärmefreisetzung zum Wärmetransport) ist es einzusehen, daß für die Temperaturdifferenzen im Katalysatorkorn für eine gegebene exotherme Reaktion die Werte der effektiven Wärmeleitfähigkeit bzw. des effektiven Diffusionskoeffizienten im Katalysatorkorn ausschlaggebend sind. Die Werte für die effektive Wärmeleitfähigkeit einiger Katalysatoren bzw. Katalysatorträger sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die obere Grenze für die Wärmeleitfähigkeit von Katalysatoren (für Metall-

Tabelle 7. Effektive Wärmeleitfähigkeit einiger Katalysatoren ^{128,139)}

| Katalysator | $\lambda_e \cdot 10^4$ [cal/cm · sec · °K] |
|-----------------------------------|---|
| Poröses Silber | 4,0–16,1 |
| Al-oxid (Böhmit) | 1,7–4,17 |
| Kupfer auf Mg-oxid | 1,9–3,9 |
| Ni-W-Katalysatoren | 11,1 |
| Co-Mo-Dehydrierungs-katalysatoren | 5,8–8,3 |
| Aktivkohle | 6,4 |

katalysatoren) liegt bei $1-0,1$ (cal/cm · sec · °K); demgegenüber liegt die untere Grenze, die für Isolatoren charakteristisch ist, bei $1 \cdot 10^{-4}$ (cal/cm · sec · °K).

Der Wert des effektiven Diffusionskoeffizienten hängt nicht nur von den Eigenschaften des diffundierenden Gasgemisches, sondern auch von den physikalischen Eigenschaften des Katalysatorkorns ab. Für Katalysatoren, die durch Trocknung und nachfolgendes Kalzinieren hergestellt wurden, wie z.B. SiO₂-Al₂O₃-Kontakte, die in großem Umfang als Krackkatalysatoren eingesetzt werden, sind die anfallenden mittleren Porendurchmesser 50–100 Å, was einen Transportmechanismus im Korn nur durch Knudsendiffusion zur Folge hat, die durch kleine Werte des Diffusionskoeffizienten im Bereich von $1-5 \cdot 10^{-3}$ cm²/sec charakterisiert ist. Bei Katalysatoren, die durch Verpressen mikroporöser Partikel hergestellt werden, können Porenradien im Bereich von 10^3-10^5 Å auftreten. Dabei liegt normale Molekulardiffusion vor, wobei z.B. der unter der Annahme binärer Diffusion bestimmte Molekulardiffusionskoeffizient durch einen Porositätsfaktor und einen Windungsfaktor modifiziert werden muß. Sein Maximalwert für nichtwasserstoffhaltige Gemische liegt bei $(D_e)_{\max} \approx 0,2 \cdot 0,5 \cdot 0,5 = 5 \cdot 10^{-2}$ cm²/sec; für vorwiegend aus Wasserstoff bestehende Gemische kann dieser Wert bis 0,17 cm²/sec ansteigen ⁹⁶⁾.

Es ist einzusehen, daß die nichtisotherme innere Diffusion vor allem unter solchen Bedingungen zur Geltung kommt, wo im Katalysatorkorn große Porenabmessungen und/oder eine geringe Wärmeleitfähigkeit vorliegen. Gleichzeitig ist ein hoher Wert der auftretenden Reaktionswärme Voraussetzung für die Ausbildung von Temperaturprofilen. Zusammenfassend sind Werte der in den Transportgleichungen auftretenden Parameter in den Arbeiten von Weisz und Hicks ¹⁶²⁾ bzw. Slinko, Malimovskaja und Beskov ¹³⁹⁾ aufgeführt. Die entscheidenden Parameterwerte einiger industriell eingesetzter bzw. im Labor verwendeter Reaktionen sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Eine Reihe von Autoren hat ziemlich große Temperaturdifferenzen im Katalysatorkorn gemessen. So geben z.B. Cunningham et al. ³⁷⁾ bei der Äthylen-Hydrierung eine Übertemperatur von 17,5–37,4 °C, Hugo und Müller ⁷³⁾ für die N₂O-Zersetzung Übertemperaturen von 26° C (gemessen am Modellkontakt) an; für die Knallgasreaktion ermittelten Maysmo und Smith ⁹⁶⁾ Übertemperaturen in einem weiten Bereich von 8–240° C, Miller und Deans ⁹⁸⁾ von 6,3–30° C und Wurzbacher ¹⁶⁶⁾ (gemessen am Modellkontakt) für dieselbe Reaktion von 40–60° C. Für die Benzol-Hydrierung haben Butt und Irving ²⁵⁾ Übertemperaturen im Bereich von 6–27° C gemessen. Wie aus Tabelle 6 zu entnehmen ist, treten nur für wenige Reaktionen Werte von $\gamma\beta > 1$ auf, wo also prinzipiell Instabilitäten auftreten könnten; in der überwiegenden Zahl von

Tabelle 8. Parameterwerte einiger exotherm verlaufender katalytischer Reaktionen ⁶⁸⁾

| Reaktion | γ | $(\gamma\beta)$ | Lw | ϕ |
|--|-----------|-----------------|---------|----------|
| NH ₃ -Synthese | 29,4 | 0,0018 | 0,00026 | 1,2 |
| Synthese höherer Alkohole aus CO + H ₂ | 28,4 | 0,024 | 0,00085 | — |
| Methanoloxydation zu Formaldehyd | 16,0 | 0,175 | 0,0045 | 1,1 |
| Vinylchloridsynthese aus Acetylen und HCl | 6,5 | 1,65 | 0,1 | 0,27 |
| Äthylenhydrierung | 23—27 | 1,0—2,7 | 0,11 | 0,2—2,8 |
| Knallgasreaktion | 6,75—7,52 | 0,21—2,3 | 0,036 | 0,8—2,0 |
| Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxid | 13,4 | 1,76 | 0,065 | 0,08 |
| Zersetzung von N ₂ O | 22,0 | 1,0—2,0 | — | 1,0—5,0 |
| Benzolhydrierung | 14—16 | 1,7—2,0 | 0,006 | 0,05—1,9 |
| SO ₂ -Oxydation | 14,8 | 0,175 | 0,0415 | 0,9 |
| NH ₃ -Zersetzung | 24,3 | 0,26 | 0,0003 | — |

Fällen der industriell interessanten Reaktionen gilt aber $\gamma\beta \ll 1$. Daraus läßt sich folgern, daß mehrfache Lösungen der entsprechenden Transportgleichungen für Oxydationsreaktionen nicht auftreten im Gegensatz zu Hydrierreaktionen, die mit starker Volumenverminderung ablaufen, wo möglicherweise unter bestimmten Bedingungen solche Lösungen erwartet werden können. Im Hinblick auf die geringen Werte der Lewis-Zahl kann man voraussetzen, daß die Maximaltemperatur im Korn während des Übergangsverhaltens nicht die Temperatur, die sich aus den stationären Bedingungen ermitteln läßt (*Pratersche Temperatur*), übersteigt. Außerdem werden ungedämpfte Schwingungen, die durch die Kopplung von Konzentration und Temperatur über die Reaktionsgeschwindigkeit auftreten können, für das poröse Katalysatorkorn wahrscheinlich nicht existieren können (vgl. *Hugo und Wicke* ⁷⁴⁾). Wenn solche Schwingungen experimentell beobachtet wurden, müssen diese Phänomene anderen Effekten zugeschrieben werden.

Abschließend läßt sich damit feststellen, daß in der Mehrzahl der praktischen Fälle, Phänomene wie Übertemperaturen im Korn, Multi-

plizitäten von Lösungen, Übertemperaturen beim instationären Betrieb eines Korn usw., zwar theoretisch möglich und von Interesse sind, in Wirklichkeit aber der Einfluß dieser Übertemperaturen unbedeutend ist. Wenn die Bedingung $Nu \rightarrow \infty$, $Sh \rightarrow \infty$ erfüllt ist, läßt sich also mit guter Näherung mit dem im nächsten Kapitel behandelten isothermen Fall rechnen.

III. Isotherme, stationäre Fälle

A. Einleitung

Im Kapitel II ist gezeigt worden, welche Beziehungen bei gleichzeitigem Transport von Stoff und Wärme und chemischer Reaktion innerhalb poröser Kontakte theoretisch zu berücksichtigen sind. Es wurde klar, welchen mathematischen Aufwand die Handhabung der entsprechenden Gleichungen erfordert. Die in realen Fällen auftretenden zusätzlichen Effekte, wie Oberflächendiffusion, komplexe Porenstruktur usw., die für die praktische Anwendung interessant sind, sollen deshalb wegen der größeren Anschaulichkeit bei den einfachen isothermen stationären Systemen berücksichtigt werden. Während nichtisotherme Fälle analog oder numerisch gelöst werden müssen, ist es bei isothermen Fällen möglich, auch bei Berücksichtigung der zusätzlichen Effekte eine analytische Lösung zu finden. Die Einteilung in isotherme und nichtisotherme Fälle ist deshalb schon aus Gründen des verschieden hohen mathematischen Aufwands geboten. Hinzu kommt — als Bestätigung dessen, was in Kapitel II D. festgestellt wurde —, daß Autoren wie *Carberry*^{29,30} und *Hutchings* und *Carberry*⁷⁵ zeigen, daß das Katalysatorkorn meist als isotherm betrachtet werden kann. Die größeren *Konzentrations*-Gradienten liegen zwar innerhalb des Partikels, die größeren *Temperatur*-Gradienten treten aber in der das Korn umgebenden fluiden Phase auf, wodurch die Temperatur im gesamten Partikel durch den Wärmetransport an die Oberfläche festgelegt wird.

Für den isothermen Fall — bei dem die stark nichtlineare Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu berücksichtigen ist — ist in der neueren Literatur eine sehr große Zahl von Einflußgrößen berücksichtigt worden, von denen besonders die Anwendung von komplizierten kinetischen Modellen, die Berücksichtigung eines dem realen Fall besser angepaßten Porenmodells und die Beachtung des Einflusses der Oberflächenmigration als neu hervorzuheben sind. Der Grund, der die Autoren bewog, durch Berücksichtigung neuer Einflußgrößen die schon vorhandenen Modelle stark auszuweiten, ist darin zu suchen, daß sich mit den einfacheren Modellen, mit denen sich die realen Systeme nur

schlecht beschreiben lassen, keine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Experiment und theoretisch bestimmtem Ergebnis erzielen ließ.

So weist *Hugo* ⁷¹⁾ darauf hin, daß bei den vereinfachten Modellvorstellungen normalerweise nur die Wechselwirkungen zwischen Reaktion und Diffusion einer einzelnen „geschwindigkeitsbestimmenden“ Reaktionskomponente berücksichtigt werden. Auf die Anwesenheit der übrigen am Umsatz beteiligten Komponenten wird im allgemeinen nicht näher eingegangen. Diese Betrachtungsweise bedingt, daß nur wenige, sehr einfache Reaktionstypen behandelt werden können. Die meisten Reaktionen erfordern dann zur Berechnung des Diffusionseinflusses eine Reihe nachträglicher Korrekturen, wenn als Ergebnis mehr als eine grobe Abschätzung erhalten werden soll. *Hugo* hat deshalb unter Verwendung von „Bilanzdiagrammen“ ein allgemein anwendbares Verfahren zur Berechnung der Porendiffusion unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen am Umsatz beteiligten Komponenten entwickelt ⁷²⁾.

Parallel mit einer Verfeinerung des Modells geht natürlich auch eine Komplizierung und Vergrößerung des mathematischen Aufwandes. Man darf daher nicht in das andere Extrem verfallen, und durch Berücksichtigung zu vieler Parameter ein zu unhandliches Modell, daß nur theoretisches Interesse hat, konstruieren. Oft bringen einfachere Ansätze bessere Ergebnisse, da die Ermittlung von Parametern in komplizierten Modellen oft mit großen Fehlern verbunden ist. Dies gilt besonders für die Reaktionsgeschwindigkeits-Gleichung, die immer dann als zutreffend angesehen werden kann, wenn sie die experimentellen Daten gut wiedergibt. So geben *Caretto* und *Nobe* ³¹⁾ für die gewiß sehr komplizierte katalytische Äthylen-Oxidation einen einfachen Exponentialausdruck $r = k_n \cdot p_{C_2H_4}^n$ mit $n = 0,2$ als allen anderen Gleichungen überlegene Beziehung an.

In diesem Zusammenhang soll auch das Problem der Reaktionen von porösen Körpern mit Gasen nicht unerwähnt bleiben. Wie *Hawtin* und *Murdoch* in einer Arbeit über die Graphit-Oxidation, in der sie ein Modell zur Ermittlung von Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Gas und porösem Festkörper bei höherer Temperatur angeben, feststellen ⁶⁰⁾, wurde im Gegensatz zu dem starken Interesse für die heterogene Katalyse dem Studium von heterogenen Reaktionen, bei denen der Festkörper selbst verbraucht wird, wenig Bedeutung zugemessen. Eine Zusammenfassung der neueren Arbeiten auf diesem Gebiet, auf das hier nicht im einzelnen eingegangen wird, bringt *Carberry* ³⁰⁾.

Für die folgende Analyse der isothermen stationären Fälle soll als grundlegende Materialbilanzbeziehung — die Energiebilanz braucht nicht berücksichtigt zu werden — Gl. (20) aus Kapitel II dienen. Für eine Reaktion n -ter Ordnung ergibt sich bei Beschränkung auf die einfachen

Geometrien unendliche flache Platte, unendlicher Zylinder und Kugel folgende Beziehung

$$\frac{d^2 Y}{d\xi^2} + \frac{a}{\xi} \frac{dY}{d\xi} = \phi^2 Y^n \quad (101)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß sich in den Poren in radialer Richtung keine Konzentrationsunterschiede ergeben, das System also eindimensional ist. Da dieses eindimensionale Modell für Poren mit Radien $< 10000 \text{ \AA}$ eine sehr gute Approximation darstellt, darf für praktisch alle porösen Katalysatortypen diese Annahme getroffen werden ^{17,18,127}.

Aus Gl. (101) läßt sich das Konzentrationsprofil einer Komponente im Katalysatorpartikel berechnen ^{111,128}). Die Kenntnis des Konzentrationsprofils ist für die Berechnung des in der Praxis interessierenden Porenausnutzungsgrades wichtig. Wie sich aus Gl. (25) ergibt, braucht man zur Bestimmung des Porenausnutzungsgrades den Konzentrationsgradienten an der äußeren Oberfläche des Partikels.

Analytische Ausdrücke für Porenausnutzungsgrade sind für die meisten Fälle, für die Gl. (101) gelöst werden kann, schon bei *Satterfield* und *Sherwood* ¹²⁸) und *Petersen* ¹¹¹) aufgeführt.

In neueren Arbeiten wird von *Weekman* und *Gorring* ¹⁵⁵) die Lösung für Kugelgeometrie und Reaktion 0. Ordnung und von *Roberts* und *Satterfield* ¹²⁶) als Erweiterung der Arbeiten von *Thiele* ¹⁴⁷) die Lösung für eine Reaktion 2. Ordnung bei Plattengeometrie mit variablem Reaktandenverhältnis beschrieben.

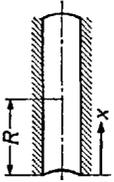
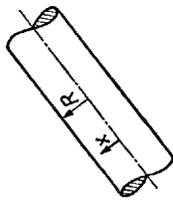
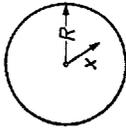
Die Ergebnisse für irreversible Reaktionen 1. Ordnung bei verschiedenen Katalysatorformen sollen in Kurzfassung hier nochmals zusammengestellt werden (vgl. Tabelle 9). Die in Tabelle 9 aufgeführten Gleichungen sind Sonderfälle der oben abgeleiteten allgemeinen Gl. (101). Die Lösungen zeigen, daß in diesen Sonderfällen der Porenausnutzungsgrad nur als Funktion des Thiele-Moduls dargestellt werden kann. Asymptotisch gilt für die hier betrachteten Systeme:

$$\begin{aligned} \phi \rightarrow 0; \quad \eta &\rightarrow 1 \\ \phi \rightarrow \infty; \quad \eta &\sim 1/\phi \end{aligned} \quad (102)$$

Aus diesem Verhalten ergibt sich eine Einteilung des Gesamtgebietes in einen rein kinetischen, einen rein diffusionsbeeinflußten und in einen Übergangsbereich.

Aris ⁵) konnte zeigen, daß die Asymptoten der verschiedenen Lösungen zusammenfallen, wenn man als charakteristische Länge im Thiele-

Tabelle 9. Zusammenstellung von Differentialgleichungen, exakten und asymptotischen Lösungen für verschiedene Partikelformen und isotherme irreversible Reaktion 1. Ordnung 111)

| | | | |
|---|--|---|---|
|  |  |  |  |
| einzelne zylindrische Katalysatorpore | unendliche flache Katalysatorplatte | unendlicher Katalysatorzylinder | Katalysatorkugel |
| $\frac{d^2 Y}{d\xi^2} - \phi^2 Y = 0$ | $\frac{d^2 Y}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{dY}{d\xi} - \phi^2 Y = 0$ | $\frac{d^2 Y}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dY}{d\xi} - \phi^2 Y = 0$ | $\frac{d^2 Y}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dY}{d\xi} - \phi^2 Y = 0$ |
| $\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi}$ | $\eta = \frac{2}{\phi} \frac{I_1(\phi)}{I_0(\phi)}$ | $\eta = \frac{3}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right]$ | $\eta = \frac{3}{\phi} \left[\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{\phi} \right]$ |
| $\eta = \frac{1}{\phi} ; \text{ für } \phi > 3$ | $\eta = \frac{2}{\phi} ; \text{ für } \frac{\phi}{2} > 3$ | $\eta = \frac{3}{\phi} ; \text{ für } \frac{\phi}{3} > 3$ | $\eta = \frac{3}{\phi} ; \text{ für } \frac{\phi}{3} > 3$ |
| Differentialgleichung | | | |
| Porenausnutzungsgrad (exakte Lösung) | | | |
| Porenausnutzungsgrad (asymptotische Lösung) | | | |

Modul das Verhältnis von Volumen V_p zu äußerer Oberfläche S_p des Partikels einsetzt, der allgemeine Thiele-Modul also lautet

$$\phi_p = \frac{V_p}{S_p} \sqrt{\frac{k_0 c_s^{(n-1)}}{D_e}} \quad (103)$$

Die größte Abweichung in den oben angegebenen drei Funktionen tritt dann bei einem Thiele-Modul von ~ 1 auf (vgl. Abb. 15). Aber auch dann halten sich die Abweichungen selbst zwischen so stark unterschiedlichen Formen wie der Kugel und der flachen Platte unter der 10%-Grenze. Physikalisch läßt sich dieses Verhalten dadurch begründen, daß bei starker Diffusionsbeeinflussung nur der äußerste Teil des Katalysatorkorns an der Reaktion teilnimmt und lokale Oberflächenkrümmungen dann unwichtig werden. Kennt man deshalb den Porenausnutzungsgrad in Abhängigkeit vom Thiele-Modul für eine Katalysatorform, so kann man ihn mit geringem Fehler für alle anderen Formen anwenden.

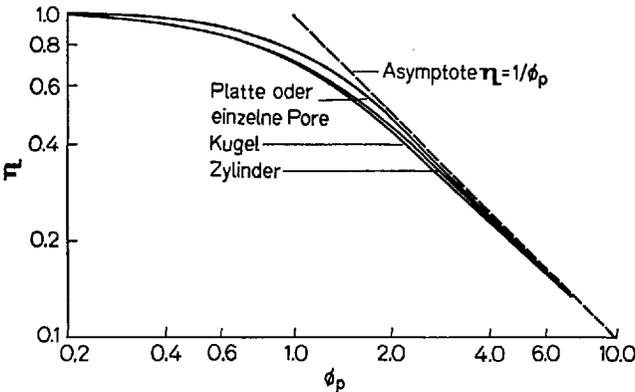


Abb. 15. Porenausnutzungsgrad η in Abhängigkeit des allgemeinen Thiele-Moduls ϕ_p für unendliche flache Platte, unendlichen Zylinder und Kugel ¹¹¹⁾

Ebenso läßt sich zeigen, daß der Verlauf des Porenausnutzungsgrades in Abhängigkeit vom Thiele-Modul auch wenig empfindlich gegenüber einer Änderung der Reaktionsordnung bei einer pseudohomogenen Reaktionsgeschwindigkeits-Gleichung ist, wenn man auch hier einen modifizierten Thiele-Modul einsetzt ¹¹¹⁾. Man kann daher die kombinierten Effekte von Reaktionsordnung und äußerer Form des Partikels durch einen Parameter ϕ_{pn} berücksichtigen, wobei

$$\phi_{pn} = \left(\frac{n+1}{2}\right)^{1/2} \cdot \phi_p \quad (104)$$

Damit ergibt sich für eine pseudo-homogene Reaktion n -ter Ordnung

$$\eta = 1/\phi_{pn} \quad (105)$$

Diese Beziehung gilt asymptotisch als exakt in einem Katalysatorpartikel beliebiger äußerer Form, wenn ϕ_{pn} groß wird; sie ist noch eine gute Näherung für Werte bis herunter zu $\phi_{pn} = 3$. Wie *Gau* und *Le Goff*⁴⁶⁾ in ihrer Übersicht zeigten, lassen sich neben dem Einfluß der Katalysatorform und der Reaktionsordnung noch andere Effekte wie Einfluß von Volumenänderung oder Einfluß von Nichtisothermie durch Modifizierung des Thiele-Moduls berücksichtigen, wobei natürlich immer nur Näherungslösungen erhalten werden. Man erreicht aber durch dieses Vorgehen den Vorteil, daß man auch noch das Verhalten komplizierterer Systeme, die z. B. einer analytischen Lösung nicht zugänglich sind, durch Lösungen, wie sie für einfache Systeme bekannt sind, beschreiben kann.

B. Ermittlung des Porenausnutzungsgrades, der Aktivierungsenergie und der Reaktionsordnung im diffusionsbeeinflussten Gebiet

Steht man vor der Aufgabe, aus experimentellen Reaktionsgeschwindigkeitsdaten den Porenausnutzungsgrad η zu ermitteln, empfiehlt es sich, anstelle des Thiele-Moduls ϕ , der die meist unbekannte wahre heterogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante enthält, den dimensionslosen Modul Φ einzuführen. Für den Fall einer isothermen Reaktion 1. Ordnung ergibt sich dieser Modul für die oben beschriebenen einfachen Katalysatorformen zu

$$\Phi = \frac{r_{\text{obs}}}{D_e} \cdot \frac{R^2}{c_s} = \phi^2 \cdot \eta \quad (106)$$

bzw. nach den Überlegungen von *Aris*⁵⁾ für den allgemeinen Partikel

$$\Phi' = \left(\frac{V_p}{S_p} \right)^2 \frac{r_{\text{obs}}}{D_e \cdot c_s} = \phi_p^2 \cdot \eta \quad (106a)$$

wobei r_{obs} die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf das Katalysatorvolumen darstellt.

Φ enthält jetzt nur noch beobachtbare bzw. berechenbare Größen. Eine Vorausbestimmung des Porenausnutzungsgrades erfordert also neben einem $\eta = \eta(\Phi)$ -Diagramm die Kenntnis sämtlicher in Φ vorkommender Größen. Dabei macht gewöhnlich die Ermittlung des effektiven

Diffusionskoeffizienten D_e die größten Schwierigkeiten. Man wendet deshalb zur Bestimmung von η häufig eine der drei folgenden Methoden an, die zwar einen höheren experimentellen Aufwand erfordern, dafür aber eine Ermittlung von effektiven Diffusionskoeffizienten umgehen.

1. *Messen von Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Korngrößen unter sonst gleichen Bedingungen.* Benötigt werden hier nur mehrere Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit. Nachteilig ist die mitunter auf Schwierigkeiten stoßende Bedingung, daß eine Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem so kleinen Partikelradius durchgeführt werden muß, daß die Bedingung $\eta \rightarrow 1,0$ erfüllt ist.

2. *Eine „trial and error“ Methode* ⁵⁵⁾. Benötigt werden 2 Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen im diffusionsbeeinflussten Gebiet und ein funktioneller Zusammenhang zwischen η und ϕ .

3. *Die Dreiecksmethode („triangle method“)* ¹⁶⁰⁾. Auch hier werden 2 Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen und ein Diagramm $\eta = \eta(\phi)$ benötigt.

Nachteilig bei den Methoden 2. und 3. ist, daß sie nur für den Übergangsbereich zwischen kinetischem und diffusionsbeeinflusstem Gebiet anwendbar sind. Im stark diffusionsbeeinflussten Gebiet, in dem $\eta \sim \frac{1}{\phi}$ gilt, sind sie nicht anwendbar. Zudem ist die Tatsache, daß diese Methoden nur im Übergangsbereich gelten, deshalb nachteilig, weil gerade die größten Unterschiede für die verschiedenen Ordnungen und Katalysatorformen in diesem Gebiet sich bemerkbar machen.

Über diese Methoden hinaus sind in jüngster Zeit einige interessante Vorschläge gemacht worden. So wird von *Koros und Nowak* ⁸⁴⁾ darauf hingewiesen, daß gerade die häufig angewandte Methode der fortschreitenden Kornzerkleinerung ihre Grenzen hat, da mit einer Änderung der Korngröße die Strömungsbedingungen im Reaktor stark gestört werden. Sie schlagen deshalb eine Methode vor, die auf der Grundlage basiert, daß die Reaktionsgeschwindigkeit einer heterogen-katalytischen Reaktion

1. im kinetischen Bereich proportional der Anzahl [S] an katalytisch aktiven Stellen pro Katalysatorvolumen ist,
2. im Porendiffusionsbereich proportional $[S]^{1/2}$ und
3. im Filmdiffusionsgebiet proportional $[S]^0$ ist.

Als Verfahren, um [S] zu variieren, ohne die Abmessungen und Porendiffusionscharakteristiken des Korns zu ändern, schlagen die Autoren für gepreßte Kontakte eine Vermischung von Katalysatorpartikeln und Partikel von Inertmaterial vor dem Pressen vor. Dadurch ist eine Entscheidung, ob die entsprechende Reaktion diffusionsbehindert ist oder nicht, ohne Änderung des Korndurchmessers möglich.

Von *Kuo und Wei* ⁸⁷⁾ wurde eine theoretische Studie einer Methode veröffentlicht, wo unter Einsatz einer radioaktiven *Tracertechnik* kine-

tische Daten von heterogen-katalytischen Reaktionen, die mit Porendiffusion vom Knudsen-Typ gekoppelt sind, ermittelt werden. Durch Überlagern eines kurzlebigen radioaktiven Tracers über das stationäre Konzentrationsprofil im Kontaktpartikel läßt sich eine Beziehung zwischen der Menge an radioaktiver Substanz, die aus dem Partikel diffundiert ist, und den kinetischen Daten des Reaktionssystems aufstellen. Aus dieser Beziehung lassen sich dann die kinetischen Daten des Reaktionssystems ermitteln.

Die auf einem Vorschlag von *Brinkley* und *Petersen* ²²⁾ beruhende Methode wird in dieser zukunftsweisenden Arbeit einer exakten mathematischen Behandlung für ein allgemeines monomolekulares Reaktionssystem unterworfen.

Eine interessante Alternative zu den üblicherweise für kinetische Untersuchungen eingesetzten Festbettreaktoren bringt der in einer experimentell untermauerten Studie von *Relyea* und *Perlmutter* ¹²²⁾ vorgeschlagene *Rührkesselreaktor mit porösen Katalysatorwänden*. Es zeigt sich dabei, daß die Kombination von Rührkessel und porösem Katalysator bei der Untersuchung von gleichzeitiger Diffusion und Reaktion vorteilhaft sein kann.

Der überwiegende Teil der Arbeiten über Porendiffusion in Katalysatoren befaßte sich bisher mit den Transporteinflüssen auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Weniger Aufmerksamkeit wurde den Einflüssen geschenkt, die die innere Diffusion auf andere charakteristische Parameter, wie z. B. die Aktivierungsenergie und die Reaktionsordnung, ausübt. Für den einfachen Fall einer homogenen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung war bisher bekannt, daß

1. die scheinbare Aktivierungsenergie von E_0 im kinetischen Bereich bis $1/2 E_0$ im stark diffusionsbeeinflussten Gebiet variiert;
2. die wahre Reaktionsordnung n im diffusionsbeeinflussten Gebiet sich auf $(n + 1)/2$ ändert.

Man muß sich also bei Ermittlung dieser Daten immer vergewissern, ob Diffusionseinfluß vorliegt oder nicht.

In neueren Arbeiten konnten diese einfachen Gesetze von mehreren Autoren bestätigt werden; so finden *Caretto* und *Nobe* ³¹⁾ bei der katalytischen Äthylen-Oxydation anstelle einer Reaktionsordnung von 0,2 im kinetischen Bereich eine Ordnung von 0,6 im diffusionsbeeinflussten Gebiet; *Pour* ¹¹⁶⁾ bestimmt anstelle einer Reaktionsordnung von 0,5 bei der CO_2 -Hydrierung im diffusionsbeeinflussten Gebiet eine Ordnung von 0,75.

Wie *Gupta* und *Douglas* ⁵⁵⁾ und *Noller et al.* ¹⁰⁴⁾ zeigen, gilt der Wert von $0,5 E_0$ im diffusionsbeeinflussten Gebiet nur dann, wenn nur die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als temperaturabhängig angenommen wird. Wenn zusätzlich die Temperaturabhängigkeit des effektiven

Diffusionskoeffizienten berücksichtigt wird, gilt als Grenze für die scheinbare Aktivierungsenergie bei hohen Temperaturen $0,5(E_0 + E_D)$; wobei E_D die Aktivierungsenergie der Diffusion darstellt.

Als allgemein anwendbare Gleichung wird von *Gupta* und *Douglas* für die Aktivierungsenergie angegeben ⁵⁵⁾:

$$E_0 = \frac{2 E + E_D \frac{d(\ln \eta)}{d(\ln \phi)}}{2 + \frac{d(\ln \eta)}{d(\ln \phi)}} \quad (107)$$

In einer experimentellen Studie zeigen *Gupta* und *Douglas* ⁵⁶⁾, daß man bei der durch Ionenaustauscherharz katalysierten Isobutylendehydratation einen gegenüber der wahren Aktivierungsenergie um 30% zu niedrigen Wert ermittelt, wenn man nur die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und nicht auch zusätzlich die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten berücksichtigt.

Die Bestimmung der wahren Aktivierungsenergie bei einer diffusionsbeeinflussten Reaktion wird komplizierter, wenn im Falle einer exothermen Reaktion zusätzliche Wärmeeffekte auftreten. Der Fall einer nichtisothermen Reaktion 1. und 0. Ordnung, bei der nur die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante temperaturabhängig ist, wurde von *Østergaard* ¹⁰⁵⁾ gelöst. *Foster* und *Butt* ⁴²⁾ untersuchten den zusätzlichen Effekt der Temperaturabhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten.

Schneider und *Mitschka* ¹³⁷⁾ ermitteln die scheinbare Aktivierungsenergie im Falle der inneren Diffusion bei Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen nach dem Langmuir-Hinshelwood-Typ und zwar für den isothermen und nichtisothermen Fall.

Die Autoren ermitteln die scheinbare Aktivierungsenergie aus Diagrammen, die die diffusionsbeeinflusste Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur in logarithmischem Maßstab darstellen.

Dieses Diagramm hat z.B. im Falle einer Langmuir-Hinshelwood-Gleichung des Typs

$$r_A = k_1(T) \cdot p_A / (1 + K_A p_A)^2 \quad (108)$$

die Form der Abb. 16. In Gl. (108) bedeuten $k_1(T)$ die temperaturabhängige wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, p_A der Partialdruck und K_A die Adsorptionsgleichgewichtskonstante der Komponente A.

Als zusätzlicher Parameter taucht dabei für den nichtisothermen Fall die schon bekannte dimensionslose adiabatische Temperaturerhöhung β auf.

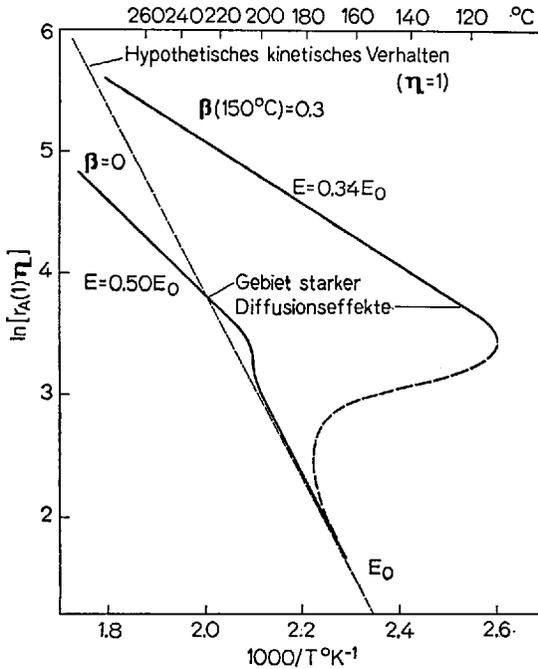


Abb. 16. Arrheniusdiagramm für die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. (108) 137)

Da

$$E = R_g T_s^2 \frac{d \ln [r_A(1) \cdot \eta]}{dT} \tag{109}$$

und

$$E_0 = R_g T_s^2 \frac{d \ln [r_A(1)]}{dT} \tag{110}$$

folgt aus dieser Abbildung, daß sich je nach dem Temperaturbereich E sowohl größer als auch kleiner als E_0 ergibt. Als ein Beispiel für ein durch Diffusion verursachtes Anwachsen von E kann die Arbeit über die Benzolhydrierung von *Butt* und *Irving* 25) angesehen werden.

Wie oben schon erwähnt, wurde bisher angenommen, daß eine Verringerung der scheinbaren Aktivierungsenergie durch Transporteinflüsse auf weniger als $1/2 E_0$ nicht möglich ist. Wie die Abb. 16 aber zeigt, ergibt sich aus dem Kurvenverlauf, daß E auch unter die Grenze von $0,5 E_0$ fallen kann und zwar bis zu einem Wert von $1/3 E_0$.

Dies wäre eine theoretische Fundierung für das von *Cunningham*, *Carberry* und *Smith* 37) beobachtete experimentelle Ergebnis, daß E weit unter $0,5 E_0$ fällt.

Die Bereiche und relativen Größen von E und E_0 zeigt Abb. 17 für eine Reaktion 1. Ordnung.

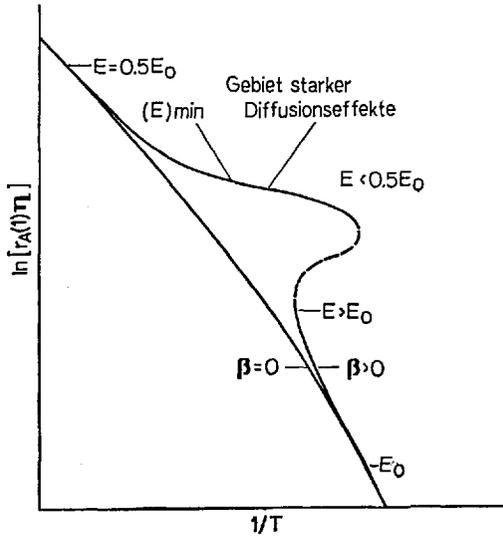


Abb. 17. Schematisches Diagramm der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur ¹³⁷⁾

C. Optimale Katalysatordaten (Struktur, Form und Abmessung)

Wie auf anderen Gebieten des „chemical engineering“ ist man auch auf dem Gebiet der Stoff- und Wärmetransporteinflüsse auf eine chemische Reaktion bemüht, nicht nur die auftretenden Phänomene in Form von Gleichungen wiederzugeben, sondern darüber hinaus auf Grund dieser Beziehungen optimale Parameter festzulegen. So ergibt sich die Möglichkeit zur Herstellung von Katalysatoren mit optimalen Daten auf den Gebieten, wo wegen der beiden entgegengesetzten beeinflussender Effekte wirtschaftlich optimale Lösungen auftreten. (*tailor-making of catalysts*). Bei porösen Kontakten wurde bisher auf drei zu optimierende Größen Wert gelegt:

1. *Struktur*: Bei allen aus Pulvern gepreßten Katalysatorpellets ergibt sich mit zunehmender Dichte, d.h. mit zunehmendem Preßdruck, eine Vergrößerung des Diffusionswiderstandes einerseits und durch Vergrößerung der spezifischen Oberfläche eine Verringerung des Reaktionswiderstandes andererseits.

2. *Form*: Bei bestimmten Katalysatorformen, wie z.B. bei Hohlzylindern, erzielt man mit wachsendem Innendurchmesser auf der einen Seite eine Vergrößerung des Porenausnutzungsgrades, muß aber gleichzeitig eine verminderte mechanische Stabilität der Katalysatorkörper in Kauf nehmen.

3. *Abmessung*: Bei einer Verkleinerung der charakteristischen äußeren Abmessung des Kontaktkornes nimmt einerseits der Porenausnutzungsgrad zu, gleichzeitig steigt aber der Druckabfall in der Kontaktschicht und damit die Energiekosten für die Gasförderung sehr stark an.

Für den Fall von Al_2O_3 -Preßlingen haben *Cunningham* und *Smith* ³⁶⁾ die gegenläufigen Effekte von variierender Dichte auf die verfügbare Oberfläche einerseits und auf die Porendiffusion andererseits untersucht. Wegen dieser gegenläufigen Effekte muß für ein bestimmtes Reaktions-Katalysatorsystem eine optimale Pelletdichte und damit ein optimales Makroporen-Mikroporenverhältnis, das zu dem Ziel einer maximalen volumenspezifischen Reaktionsgeschwindigkeit führt, existieren. Korrespondierend zu dieser optimalen Dichte ergibt sich ein optimaler Porenausnutzungsgrad, der nicht notwendigerweise 1,0 sein muß. Die Abb. 18 faßt die Ergebnisse für den Fall der o-p- H_2 -Reaktion mit NiO- Al_2O_3 -Katalysatoren zusammen. Aus ihr ergibt sich, daß die optimalen Porenausnutzungsgrade signifikant kleiner als 1 sind und für die verschiedenen Partikeldurchmesser von 0,68 bis 0,29 reichen. Korrespondierend dazu liegen die optimalen Dichten zwischen 1,3 und 0,6 g/cm^3 .

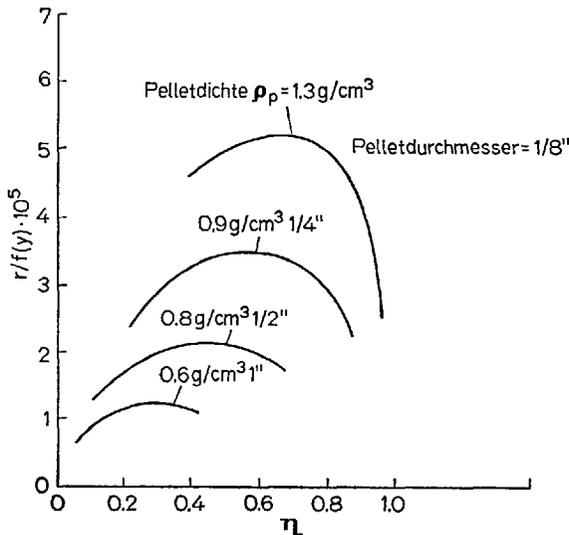


Abb. 18. Optimale Reaktionsgeschwindigkeit und optimaler Porenausnutzungsgrad für die o-p- H_2 -Reaktion ³⁶⁾

Der Effekt von zunehmender Dichte von Cr_2O_3 -Katalysatoren wurde von *Gurevich et al.* ⁵⁷⁾ bei der *Polymerisationsreaktion* von Äthylen untersucht. Aus experimentellen Untersuchungen ergab sich, daß sich die Äthylen-Polymerisation nur durchführen läßt, wenn man möglichst oberflächenreiche Katalysatoren mit Porenradien, die im Bereich von 25–75 Å liegen, verwendet. Sowohl kleinere als auch größere Poren werden von bereits gebildetem Polymeren blockiert und stehen für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung.

Die Phänomene der gleichzeitigen Diffusion und chemischen Reaktion sind bisher nur bei den einfachsten Katalysatorgeometrien Kugel, unendlicher Zylinder und unendliche flache Platte eingehend untersucht worden. In der Praxis sind die verwendeten Zylinder und Platten aber endlich und kugelige Partikel werden wegen der schwierigen Herstellung selten verwendet. Besonders häufig wendet man wegen des günstigen Herstellungsverfahrens aus Strangpressen Voll- oder Hohlzylinder an.

Nachdem *Basmadjian* ¹³⁾ in einer ersten Arbeit auf die Vorteile des Einsatzes von Hohl- gegenüber Vollzylindern hingewiesen hatte, hat *Gunn* ⁵⁴⁾ eine umfassende Studie für den Fall der gleichzeitigen Diffusion und chemischen Reaktion in Voll- und Hohlzylindern veröffentlicht. Die von ihm erhaltenen Ausdrücke für den Porenausnutzungsgrad stellen komplizierte Beziehungen in Form von Fourier-Bessel-Reihen dar. Mit Hilfe dieser Beziehungen wurden Porenausnutzungsgrade sowohl für Hohl- als auch für Vollzylinder für bestimmte Bereiche der Parameter Thiele-Modul ϕ , Länge/äußerer Radius des Zylinders l/b und äußerer Radius/innerer Radius des Hohlzylinders b/a auf Digitalrechnern ermittelt. Die Ergebnisse sind in Form von Diagrammen wiedergegeben, von denen die Abb. 19 den Fall mit dem größten behandelten l/b -Verhältnis wiedergibt.

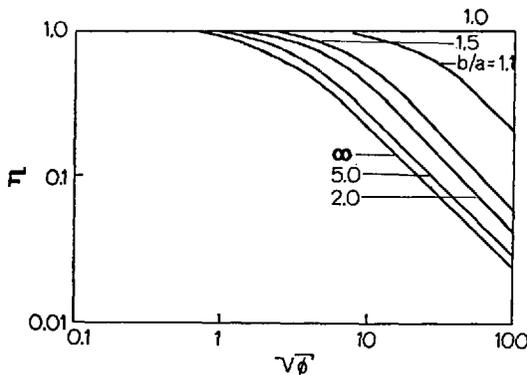


Abb. 19. Abhängigkeit des Porenausnutzungsgrades vom Thiele-Modul bei einem Wert $l/b = 5,0$ und variierenden b/a -Werten ⁵⁴⁾

Man sieht aus dieser Abbildung deutlich, daß man durch Wahl von geeigneten Hohlzylindern an Stelle von Vollzylindern im stark diffusionsbeeinflussten Gebiet bei hohen Werten des Thiele-Moduls eine bedeutende Verbesserung des Porenausnutzungsgrads und damit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit erzielen kann. So ergibt sich als Beispiel bei einem Thiele-Modul von 100 und einem Verhältnis von Pelletlänge/Pelletradius von 5,0 für einen Vollzylinder (äußerer/innerer-Zylinderradius = ∞) ein Porenausnutzungsgrad von 0,026, während bei einem Hohlzylinder (äußerer/innerer-Zylinderradius = 1,1) unter den gleichen Bedingungen ein Wert von 0,25, d.h. eine Verbesserung in der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 10, resultiert.

Neben der Arbeit von *Gunn* ist von *Luss* und *Amundson* ⁹¹⁾ der Fall der gleichzeitigen Reaktion und Diffusion in Katalysatorpartikeln in der Form von endlichen Zylindern und Quadern für eine isotherme Reaktion 1. Ordnung behandelt worden. Als Ergebnis kann zusammengefaßt werden, daß der Porenausnutzungsgrad für eine Kugel unter allen möglichen Partikeln mit einem fest vorgegebenen Volumen der geringste ist.

Auf Grund der beiden Arbeiten von *Gunn* und *Luss* und *Amundson* war es *Rester* und *Aris* ¹²³⁾ möglich, die Frage zu beantworten, wie groß die Abweichungen dieser Katalysatorformen von den schon bekannten einfachen Fällen der Kugel, des unendlichen Zylinders und der unendlichen flachen Platte sind. *Rester* und *Aris* konnten zeigen, daß bei Verwendung des von *Aris* vorgeschlagenen modifizierten Thiele-Moduls ⁵⁾ auch all die oben behandelten Fälle der realen endlichen Körper in das Band der $\eta = \eta(\phi^*)$ -Kurven von Kugel, Zylinder und Platte fallen. In der Tabelle 10 sind die charakteristischen Daten der von den Autoren behandelten realen Katalysatorkörper in der Nomenklatur der Originalarbeiten wiedergegeben. Dabei wird dem von den einzelnen Autoren verwendeten Ausdruck für den Thiele-Modul ϕ der normalisierte Thiele-Modul ϕ^* , der die Asymptoten in Übereinstimmung bringt, gegenübergestellt.

In Abb. 20 sind die berechneten Werte von *Gunn* und *Luss* und *Amundson* für Zylinder und Quader zu den drei Kurven für die unendliche Platte, den unendlichen Zylinder und die Kugel eingetragen. Da die Werte von *Luss* und *Amundson* aus Diagrammen übertragen werden mußten, haben die wenigen Punkte, die etwas außerhalb der drei Kurven fallen, keine signifikante Bedeutung. Man kann daher feststellen, daß bei Verwendung des modifizierten Thiele-Moduls ϕ^* alle verfügbaren Daten innerhalb des Bandes liegen, das die Kurven der drei elementaren Katalysatorformen bilden. Daß die Werte im Grenzfall in Übereinstimmung mit den schon bekannten sind, wird aus der Überlegung deutlich, daß z.B. bei großem γ im obigen Fall 3 der Quader und ebenso bei $\alpha \rightarrow 1$, $\beta \rightarrow \infty$ im Fall 1 der Hohlzylinder die Form einer unendlichen flachen

Tabelle 10. Charakteristische Daten zum Vergleich der Porenausnutzungsgrade für verschiedene reale poröse Körper 123)

| Form | Hohlzylinder 54) | Vollzylinder 91) | Quader mit quadr. Querschnitt 91) | Quader mit konstantem Volumen 91) |
|--------------------------------------|---|--|--|---|
| Dimensionen | a: innerer Radius b: äußerer Radius l: Länge | r: Radius h \triangleq L: Länge | a, b, c a = b | a, b, c bc = a ² |
| Parameter | $\alpha = \frac{a}{b}$ $\beta = \frac{l}{b}$ | $\gamma = (2r/L)^{1/3}$ | $\gamma = (a/c)^{1/3}$ | $\gamma = \frac{b}{a} = \frac{a}{c}$ |
| Volumen V_p | $\pi(b^2 - a^2)l$ | $\pi r^2 L = \frac{4}{3} \pi R^3$ | $abc = \frac{4}{3} \pi R^3$ | $abc = \frac{4}{3} \pi R^3$ |
| Äußere Oberfläche S_p | $2\pi(b^2 - a^2) + 2\pi bl + 2\pi al$ | $2\pi r^2 + 2\pi rL$ | $2a^2 + 4ac$ | $2ab + 2ac + 2bc$ |
| Thiele-Modul ϕ | $k b^2 / D_e$ | $R(k/D_e)^{1/3}$ | $R(k/D_e)^{1/3}$ | $R(k/D_e)^{1/3}$ |
| Normalisierter Thiele-Modul ϕ^* | $\frac{(1-\alpha)\beta\phi^{1/3}}{2(1-\alpha+\beta)}$ | $\left(\frac{2}{3}\right)^{1/3} \frac{\gamma\phi}{\gamma^3+2}$ | $\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \frac{\gamma\phi}{\gamma^3+2}$ | $\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \frac{\gamma\phi}{\gamma^2+\gamma+1}$ |
| Fall | 1 | 2 | 3 | 4 |

Platte annimmt. Bei $\alpha \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow \infty$ im Fall 1 und $L \rightarrow \infty$ im Fall 2 ergibt sich als Grenzfall der unendliche Zylinder.

Nomogramme zur Ermittlung einer optimalen Porenstruktur, Form und Größe von Katalysatoren wurden von *Slinko* ¹⁴⁰⁾ angegeben.

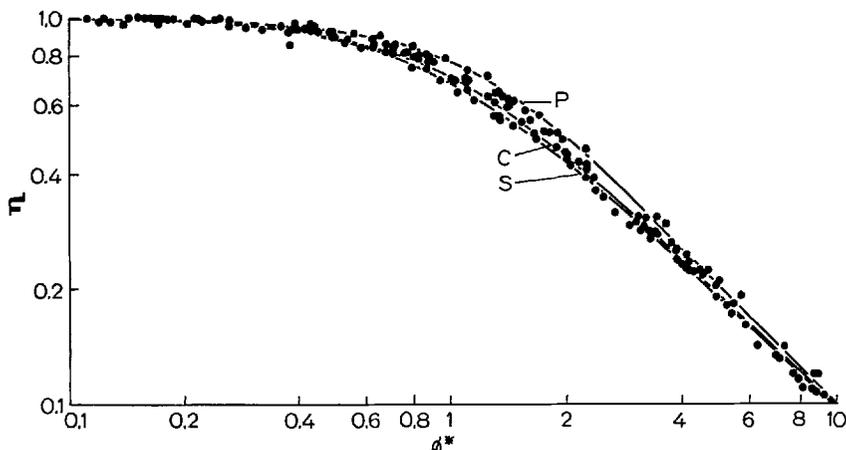


Abb. 20. Porenausnutzungsgrad in Abhängigkeit vom modifizierten Thiele-Modul ϕ^* . Die ausgezogenen Kurven gelten für flache Platte (P), Zylinder (C) und Kugel (S) ¹²³⁾

D. Anwendung komplizierterer Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung

Bei den meisten Ableitungen zur Ermittlung von Porenausnutzungsgraden für katalytische Prozesse wird angenommen, daß die in Wirklichkeit heterogene Oberflächenreaktion durch eine Geschwindigkeitsgleichung für eine irreversible homogene Reaktion 1. Ordnung beschrieben werden kann. Dies hat seinen Grund darin, daß die mathematische Behandlung wesentlich erleichtert wird und dadurch erst analytische Lösungen für bestimmte Fälle möglich sind. Darüber hinaus kann man in vielen Fällen — selbst wenn keine 1. Ordnung-Kinetik vorliegt — die Wechselwirkung zwischen Diffusion und chemischer Reaktion durch ein System 1. Ordnung wiedergeben, vorausgesetzt die Änderung der Reaktionsbedingungen überstreicht ein nicht allzu weites Gebiet.

Wie stark bei Berücksichtigung einer komplizierteren Kinetik die Komplexität der Ausdrücke und der mathematische Aufwand steigen, soll an zwei Beispielen und zwar auf der einen Seite an einer Geschwin-

digkeitsgleichung für eine reversible homogene Reaktion 2. Ordnung, auf der anderen Seite an Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen nach dem Langmuir-Hinshelwood-Typ demonstriert werden.

Porenausnutzungsgrade für eine Reaktion 2. Ordnung sowohl für den irreversiblen Fall als auch für den reversiblen Fall werden von *Maymo* und *Cunningham* ⁹⁵⁾ abgeleitet. Es wird dabei der Einfluß von untereinander verschiedenen Diffusionskoeffizienten der Reaktanden, von nichtstöchiometrischem Verhältnis der Reaktandenkonzentrationen und von der Gleichgewichtskonstante auf den Porenausnutzungsgrad berücksichtigt. Dem Einwand, daß schon in der Einleitung des Kapitels III ein allgemeiner Thiele-Modul definiert wurde, der die verschiedenen Reaktionsordnungen berücksichtigt und also auch den Fall 2. Ordnung beinhaltet, kann man damit begegnen, daß bei der dortigen Ableitung so starke Vereinfachungen gemacht wurden — was z. B. das stöchiometrische Verhältnis und die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Reaktanden angeht — daß der Anwender im speziellen Fall, ohne empirische Korrekturen vorzunehmen, oft nichts anfangen könnte. Ein Ausdruck, wie man ihn bei einer möglichst allgemeinen Ableitung erhält (vgl. *Petersen* ¹¹¹⁾), ist zwar interessant, um gewisse Trends zu verfolgen, bringt aber dem Anwendenden meist wenig, da für den speziellen Fall die Integration zu schwierig wird und man in der Praxis nur mit erheblichem Zeitaufwand die entsprechende Differentialgleichung lösen kann. Tabellen und Diagramme für die einzelnen speziellen Fälle sind deshalb von großem Nutzen, wenn keine analytischen Lösungen oder brauchbare Näherungslösungen existieren.

Unter den schon in Kapitel II angeführten grundsätzlichen Voraussetzungen erhalten *Maymo* und *Cunningham* für eine Reaktion mit der Stöchiometrie $A + B = R + S$ und der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung

$$r = k(c_A \cdot c_B - c_R \cdot c_S/K)$$

für kugelige Katalysatorformen folgende Bilanzgleichung:

$$\frac{d^2 Y}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dY}{d\xi} - 9 \phi^2 \left\{ Y \left[E_B - \frac{(1-Y)}{D_B} \right] - \left(\frac{1}{K} \right) \left[E_R + \frac{(1-Y)}{D_R} \right] \left[E_S + \frac{(1-Y)}{D_S} \right] \right\} = 0 \quad (111)$$

wobei in diesem Zusammenhang E dimensionslose Konzentrationen an der Kornoberfläche und D dimensionslose Diffusionskoeffizienten der Reaktanden bezeichnen; K ist die Gleichgewichtskonstante. Mit der

Lösung $Y = Y(\xi)$ dieser Differentialgleichung bestimmt man den Porenausnutzungsgrad zu

$$\eta = \frac{3 \int_0^1 \{ [E_B - (1-Y)/D_B] Y - (1/K) [E_R + (1-Y)/D_R] [E_S + (1-Y)/D_S] \} \xi^2 d\xi}{E_B - (1/K) E_R \cdot E_S} \quad (112)$$

Die explizite Aufführung dieser beiden Gleichungen soll demonstrieren, wie sich durch die hier zusätzlich berücksichtigten Effekte der mathematische Aufwand vervielfacht. Man erhält den Porenausnutzungsgrad

$$\eta = \eta(\phi, K, E_B, E_R, E_S, D_B, D_R, D_S) \quad (113)$$

als Funktion von *acht Parametern*. In Anbetracht der geringen Genauigkeiten, mit der ein Teil dieser Parameter nur bestimmt werden kann, ist die Anwendung einer solch komplizierten Gleichung wenig sinnvoll.

Es müssen deshalb auch in diesem Fall Einschränkungen vorgenommen werden, um zu verwertbaren Ergebnissen entweder in Diagrammform oder als asymptotische Lösungen zu kommen. So läßt sich bei Annahme einer irreversiblen Reaktion die Lösung in Diagrammform als Funktion von nur noch drei Parametern Thiele-Modul ϕ , stöchiometrischem Verhältnis der Reaktanden E_B und Verhältnis der Diffusionskoeffizienten D_B darstellen (vgl. Abb. 21).

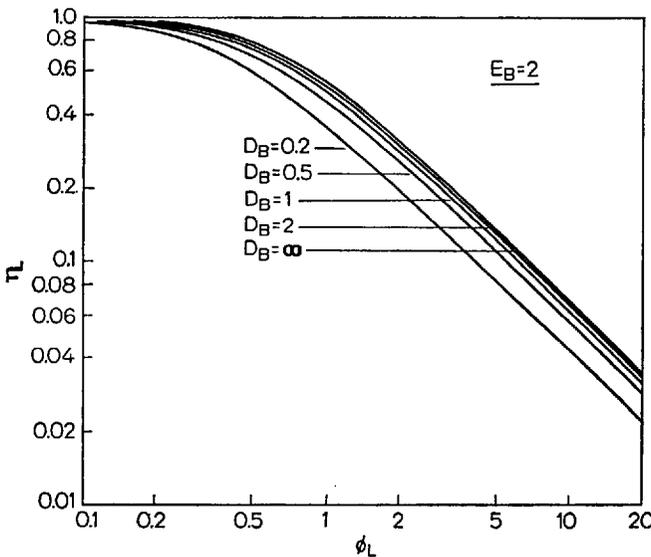


Abb. 21. Porenausnutzungsgrad in Abhängigkeit vom Thiele-Modul mit $E_B = 2$ und variierenden Werten von D_B ⁹⁵⁾

Als wichtiges Fazit der Abbildungen ergibt sich in der oben zitierten Arbeit ein Kriterium, das die Entscheidung zuläßt, unter welchen Bedingungen die stark vereinfachende Annahme einer irreversiblen Reaktion pseudoerster Ordnung zulässig ist. Es ergibt sich, daß der Fehler, den man in Kauf nehmen muß, wenn man anstelle einer Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung 2. Ordnung einen Ausdruck pseudoerster Ordnung wählt, kleiner als 10% ist, wenn der Ausdruck $E_B \cdot D_B \geq 2$ ist.

Für den komplizierteren reversiblen Fall ergeben sich folgende für alle reversiblen Reaktionen an porösen Kontakten *interessante Phänomene*:

Der Porenausnutzungsgrad für den reversiblen Fall ist geringer als für den irreversiblen, selbst wenn der Umsatz an der Kornoberfläche Null ist. Dies leitet sich aus der Tatsache ab, daß beim Umsatz Null zwar an der Kornoberfläche eine verschwindend geringe Produktkonzentration herrscht, die Produktkonzentration im Innern des Korns aber endlich ist. Also besteht ein Unterschied zwischen dem reversiblen und dem irreversiblen Fall, der mit abnehmendem K -Wert größer wird. Man kann daher eine reversible Reaktion an einem porösen Kontakt nicht als irreversible behandeln, auch wenn man nur bei sehr niedrigen Umsätzen bleibt, es sei denn, die Diffusionseffekte sind vernachlässigbar.

Dieselbe Überlegung gilt für den Fall, daß ein oder mehrere Produkte die Reaktionsgeschwindigkeit wegen starker Adsorption auf dem Katalysator herabsetzen. Weiterhin gilt für die reversible Reaktion, daß zwar die Reaktionsgeschwindigkeit Null wird, sobald der relative Umsatz 1,0 wird, der Porenausnutzungsgrad aber keinesfalls gegen 1,0 geht. Dies beruht darauf, daß selbst in der Nähe des Gleichgewichts noch ein sehr großer Unterschied zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit an der äußeren Oberfläche des Kontakts und der Reaktionsgeschwindigkeit im Innern des Korns besteht. Dies wiederum ergibt einen η -Wert, der kleiner als 1,0 ist. Man muß also bei einer reversiblen Reaktion in der Nähe der Gleichgewichtsbedingungen Diffusionseffekte sehr sorgfältig abwägen.

Neben der Darstellung in Diagrammform lassen sich als verwertbare Ergebnisse für η auch Näherungslösungen erhalten, die bei großen Werten des Thiele-Moduls das System gut beschreiben. Wie *Petersen* ¹⁰⁹⁾ gezeigt hat, kommt man bei den verschiedensten Fällen auf dem Gebiet der Diffusion und Reaktion in porösen Kontakten zu asymptotischen Lösungen, wenn man bei hohen Werten von ϕ die erste im Vergleich zur zweiten Ableitung in den entsprechenden Differentialgleichungen vernachlässigt.

So erhält *Petersen* ¹¹¹⁾ durch Vernachlässigen der ersten Ableitung eine von der Geometrie des Kontaktes unabhängige asymptotische Lösung für eine isotherme irreversible Reaktion 1. Ordnung; *Weekman* und *Gorring* ¹⁵⁵⁾ erhalten dadurch eine asymptotische Lösung für nichtvolumenbeständige Reaktionen, während in dem hier vorliegenden Fall der

Reaktion 2. Ordnung mit variablem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten und der Ausgangskonzentrationen der Reaktanden sich als asymptotische Lösung für den irreversiblen Fall

$$\eta = \frac{\sqrt{2}}{\phi \cdot E_B} \left(\frac{E_B}{2} - \frac{1}{6 D_B} \right)^{1/2} \quad (114)$$

ergibt. Bevor man eine solche Gleichung mit mehreren Parametern anwendet, sollte man natürlich sicher sein, daß man die einzelnen Parameter mit so großer Genauigkeit bestimmen kann, daß ein gegenüber einer einfachen Methode verbessertes Ergebnis gewährleistet ist.

Bei der Frage nach den bisher in der Literatur im Zusammenhang mit Transporteinflüssen bei katalytischen Reaktionen untersuchten Typen von Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen kann man feststellen, daß der größte Teil der Arbeiten Lösungen unter der *Annahme* liefert, daß die Kinetik durch eine einfache pseudohomogene Geschwindigkeitsgleichung mit ganzzahligen Exponenten beschrieben werden kann. Bis vor kurzer Zeit wurde der Bestimmung von Porenausnutzungsgraden für Fälle, bei denen die Kinetik durch kompliziertere Ausdrücke beschrieben wird, wenig Beachtung geschenkt. Diese Lücke haben *Satterfield* et al. und *Schneider* und *Mitschka* durch Arbeiten über Reaktionsgeschwindigkeitsausdrücke vom Langmuir-Hinshelwood-(Hougen-Watson-)Typ, die sich für die Beschreibung heterogen-katalytischer Reaktionen allgemein bewährt haben, geschlossen.

Für einen schmalen Konzentrationsbereich läßt sich die Langmuir-Hinshelwood-Form sicher gut durch eine einfache Geschwindigkeitsgleichung mit ganzzahligen Exponenten annähern; ist aber bei kleinen η -Werten der Diffusionswiderstand im Katalysatorpartikel hoch, wird die Reaktandenkonzentration von der Kontaktkornoberfläche bis ins Innere des Kornes einen großen Bereich überstreichen. In diesem Fall muß der Effekt einer komplexen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung auf die Beziehung für den Porenausnutzungsgrad berücksichtigt werden.

Die Vorgehensweise zur Ermittlung von η ist — abgesehen von dem größeren mathematischen Aufwand — im Grunde dieselbe wie bei pseudohomogenen Geschwindigkeitsgleichungen mit ganzzahligen Exponenten; die Differentialgleichung für gleichzeitige Diffusion und Reaktion des Reaktanden im Katalysatorkorn muß gelöst werden.

Roberts und *Satterfield*¹²⁵⁾ behandeln zunächst den Fall einer Reaktion $A + bB + \dots \rightarrow xX + yY + \dots$, für die als Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung

$$r = \frac{k_1 \cdot p_A}{(1 + K_A \cdot p_A + \sum_i K_i p_i)} \quad (115)$$

gilt.

Nach dem schon in Kapitel II skizzierten Vorgehen erhält man für diesen einfachsten Langmuir-Hinshelwood-Typ als Poreausnutzungsgrad

$$\eta = \frac{\sqrt{2}}{\phi_M} \frac{(1 + K \cdot p_{As})}{|K| \cdot p_{As}} \left[K(p_{As} - p_{A0}) - \ln \frac{1 + K \cdot p_{As}}{1 + K \cdot p_{A0}} \right]^{1/2} \quad (116)$$

Es ergibt sich also für η eine 2-Parametergleichung, wobei ein modifizierter Thiele-Modul

$$\phi_M = R(k' R_g T / D_{Ae})^{1/2} \quad (117)$$

mit $k' = k_1/\omega \quad (117a)$

und ein Parameter $K \cdot p_{As}$ mit

$$\left. \begin{aligned} K &= [K_A - D_{Ae} \sum_i (K_i v_i / D_{ie})] / \omega \\ \text{und} \\ \omega &= 1 + \sum_i K_i [p_{is} + (v_i D_{Ae} p_{As} / D_{ie})] \end{aligned} \right\} \quad (118)$$

auftritt. Die D_{ie} sind die effektiven Diffusionskoeffizienten und die v_i die stöchiometrischen Koeffizienten der verschiedenen Komponenten.

Gl. (116) ist allerdings von nicht allzu großem Nutzen, da p_{A0} , der Partialdruck im Kornzentrum, nicht bekannt ist. Als gute Näherung läßt sich jedoch bei kleinen Poreausnutzungsgraden ($p_{A0} \rightarrow 0$)

$$\tilde{\eta} = \frac{\sqrt{2}}{\phi_M} \left(\frac{1 + K \cdot p_{As}}{|K| \cdot p_{As}} \right) [K \cdot p_{As} - \ln(1 + K p_{As})]^{1/2} \quad (119)$$

angeben.

Abb. 22 zeigt als Ergebnis der Untersuchungen den Poreausnutzungsgrad als Funktion des Moduls Φ_L und des Parameters $K \cdot p_{As}$.

Wichtig ist, daß bei einem negativen K -Wert die Summe der Gruppen $(K_i v_i D_{Ae} / D_{ie})$ der Produkte größer ist als die der Reaktanden (vgl. Gl. (118)). Das heißt, daß ein negativer Wert des Parameters $K \cdot p_{As}$ *Behinderung* der Reaktionsgeschwindigkeit durch Reaktionsprodukte anzeigt. Außerdem ist in Abb. 22 zu erkennen, wo die Kurven für die pseudo-homogenen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen 0., 1. und 2. Ordnung liegen. Alle Kurven für positive Werte von $K \cdot p_{As}$ liegen zwischen den Linien 0. und 1. Ordnung. Der Abbildung kann man entnehmen, daß man nur dann bei der Approximation einer heterogen-katalytischen Reaktion, die nach einer Langmuir-Hinshelwood-Beziehung des Typs $r = \frac{k' p_A}{1 + K p_A}$ beschrieben werden müßte, durch eine einfache Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung einen großen Fehler machen kann, wenn der Parameter $K \cdot p_{As}$ kleiner als 0 wird.

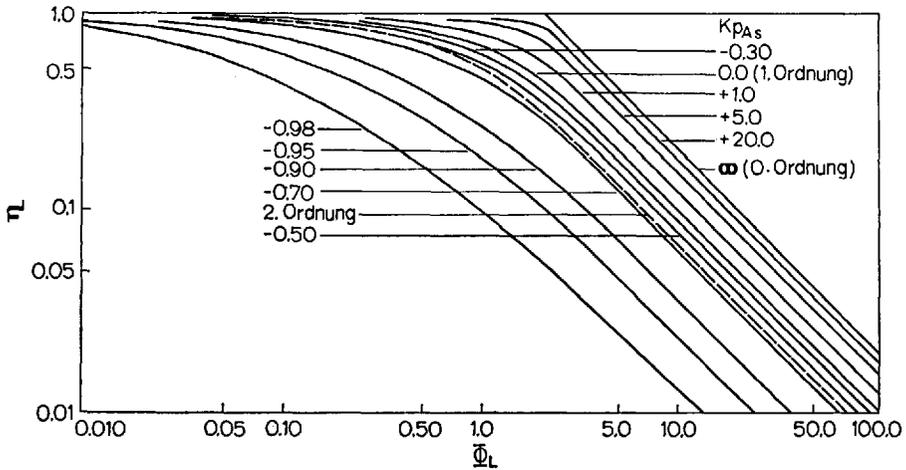


Abb. 22. Porenausnutzungsgrad als Funktion des Thiele-Moduls mit $K \cdot p_{A_s}$ als Parameter für die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (115) ¹²⁵⁾

Als Beispiel sei angeführt, daß für eine homogene Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung 2. Ordnung der Porenausnutzungsgrad bei einem Φ_L -Wert von 0,085 zu 0,95 angegeben wird; bei einem Wert des Parameters $K \cdot p_{A_s}$ von $-0,95$ wird aber $\eta = 0,95$ erst bei einem Wert von $\Phi_L = 0,008$ erreicht. Man muß bei dieser Art von Reaktionssystemen deshalb besonders vorsichtig mit der Anwendung des in Kap. III.I. noch zu besprechenden Weiszschen Kriteriums sein, das voraussagt, daß unterhalb $\Phi_L = 0,03$ keinerlei Diffusionseffekte mehr auftreten.

Als Kriterium kann man hier für $\Phi_L > 0,5$ angeben, daß die Langmuir-Hinshelwood-Beziehung anstelle der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung erst zu berücksichtigen ist, wenn $|\Phi_L \cdot K \cdot p_{A_s}| > 0,2$ zutrifft.

Komplizierter, gleichzeitig aber auch interessanter, werden die Verhältnisse für kinetische Ausdrücke vom Langmuir-Hinshelwood-Typ für den Fall, wo zwei Reaktanden nach einem Oberflächenprozeß 2. Ordnung kombinieren und inhibierende Effekte von Reaktanden oder Produkten eine Rolle spielen ¹²⁶⁾. Für diesen Fall ergibt sich als Reaktionsgeschwindigkeitsausdruck

$$r = \frac{k_2 \cdot p_A \cdot p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_x p_x + \dots)^2} \quad (120)$$

Die zu den obigen Gl. (116) und (119) analogen Ausdrücke, die sich nach den prinzipiell gleichen Ableitungen ergeben, lauten hier:

$$\eta = \left| \frac{\sqrt{2}(1 + K \cdot p_{A_s})^2}{\phi_M \cdot K \cdot p_{A_s} (\alpha \cdot K \cdot p_{A_s} + |K| \cdot \chi)} \right\} (K p_{A_s} - K p_{A0}) \left[\alpha + \frac{(\alpha - |K| \chi)}{(1 + K \cdot p_{A_s})(1 + K \cdot p_{A0})} \right] - (2 \alpha - |K| \chi) \ln \left(\frac{1 + K \cdot p_{A_s}}{1 + K \cdot p_{A0}} \right) \Bigg\}^{1/2} \quad (121)$$

bzw. bei kleinen Porenausnutzungsgraden ($\phi_{A0} \rightarrow 0$)

$$\bar{\eta} = \left| \frac{\sqrt{2}(1 + K \cdot \phi_{As})^2}{\phi_M \cdot K \cdot \phi_{As} (\alpha \cdot K \cdot \phi_{As} + |K| \chi)} \left\{ K \cdot \phi_{As} \left[\alpha + \frac{(\alpha - |K| \chi)}{(1 + K \cdot \phi_{As})} \right] - (2 \alpha - |K| \chi) \ln(1 + K \cdot \phi_{As}) \right\}^{1/2} \right| \quad (122)$$

Hier sind folgende Parameter zu definieren:

$$\left. \begin{aligned} \phi_M &= R \left(\frac{k' R_g T}{|K| D_{Ae}} \right)^{1/2} \\ k' &= -k_2 \nu_B D_{Ae} / \omega^2 D_{Be} \end{aligned} \right\} \quad (123)$$

$$\left. \begin{aligned} \chi &= - (D_{Be} \phi_{Bs} / \nu_B D_{Ae}) - \phi_{As} \\ \alpha &= \frac{|K|}{K} \end{aligned} \right\} \quad (124)$$

Die Kompliziertheit dieser Ausdrücke macht deutlich, daß für den katalytisch arbeitenden Chemiker die Ergebnisse für eine Anwendung auf praktische Fälle nur in Diagrammform interessant sind. Da der Porenausnutzungsgrad für das vorliegende Modell eine Funktion der 3 Parameter ϕ_M , $K \cdot \phi_{As}$ und E ist, werden die Ergebnisse in einer Diagrammfolge von drei Abbildungen dargestellt (vgl. Abb. 23, 24, 25).

Der gegenüber dem zunächst behandelten einfachen Langmuir-Hinshelwood-Typ neu hinzugekommene Parameter

$$E = \left[- \frac{D_{Be} \cdot \phi_{Bs}}{\nu_B \cdot D_{Ae} \cdot \phi_{As}} - 1 \right] \quad (125)$$

ist eine *Funktion des stöchiometrischen Überschusses* von B über A an der Oberfläche des Kontaktkorns und ist gleich dem stöchiometrischen Überschuß, wenn $D_{Be} = D_{Ae}$.

Die Pfeile in den Abbildungen geben die Punkte an, von denen ab die asymptotische Lösung für η (Gl. (122)) nur noch 1% oder weniger von der exakten Lösung (Gl. (121)) abweicht. Zum besseren Vergleich sind außerdem in Abb. 23 bis 25 die Kurven für eine einfache homogene Geschwindigkeitsgleichung 0. Ordnung und in Abb. 23 und 24 die Kurven 2. Ordnung eingetragen; außerdem ist in Abb. 23 die Kurve für die oben behandelte einfache Kinetik mit einem Parameterwert $K \cdot \phi_{As} = -0,90$ eingezeichnet. Zwei charakteristische Kennzeichen der Kurven in Abb. 24 und 25 verdienen besondere Beachtung:

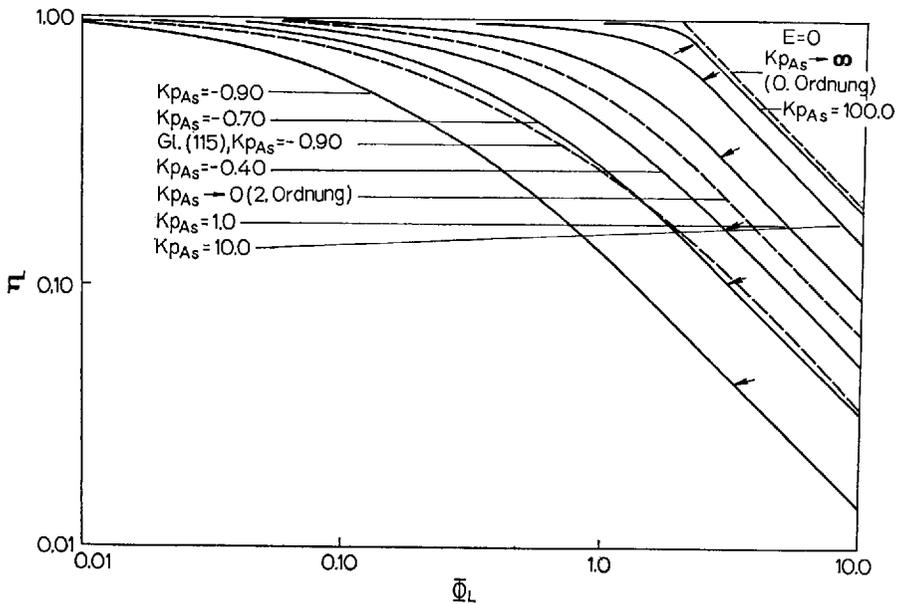


Abb. 23–25. Poreausnutzungsgrad als Funktion des Moduls Φ_L mit $K \cdot p_{As}$ als Parameter ¹²⁶⁾

Abb. 23: Modifizierter stöchiometrischer Überschuß $E = 0,0$

1. Bei einem Wert des Parameters $K \cdot p_{As} = 10$ bzw. 100 ergibt sich auch für den hier vorliegenden isothermen Fall ein gewisser Bereich von Φ_L , in dem der Poreausnutzungsgrad den Wert $1,0$ zum Teil beträchtlich übersteigt.

2. Für Werte des Parameters $E = 10$ und $K \cdot p_{As} = 10$ oder 100 und für $E = 1$ und $K \cdot p_{As} = 100$ ist in einem bestimmten Bereich des Thiele-Moduls Φ_L der Poreausnutzungsgrad η eine mehrdeutige Funktion von Φ_L .

Das erste — zunächst überraschende Phänomen — läßt sich durch folgende physikalische Erklärung stützen:

Bei einer bimolekularen Oberflächenreaktion konkurrieren beide Reaktanden um dieselben aktiven Plätze. Liegt Komponente B außerhalb des Kornes im Überschuß vor und wird A gleichzeitig stärker adsorbiert — das bedeutet große Werte von E und $K \cdot p_{As}$ —, wird durch Diffusionshemmung im Korninnern die Konzentration sowohl von A als auch von B abfallen. Gleichzeitig wird aber wegen der stärkeren Adsorption A prozentual stärker abnehmen als B , was dazu führt, daß im Korninnern mehr Moleküle der Komponente B pro Einheitsfläche adsorbiert werden

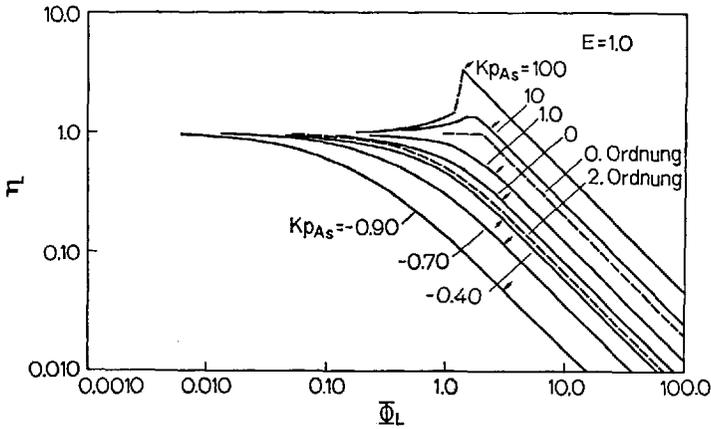


Abb. 24: Modifizierter stöchiometrischer Überschuss $E = 1,0$

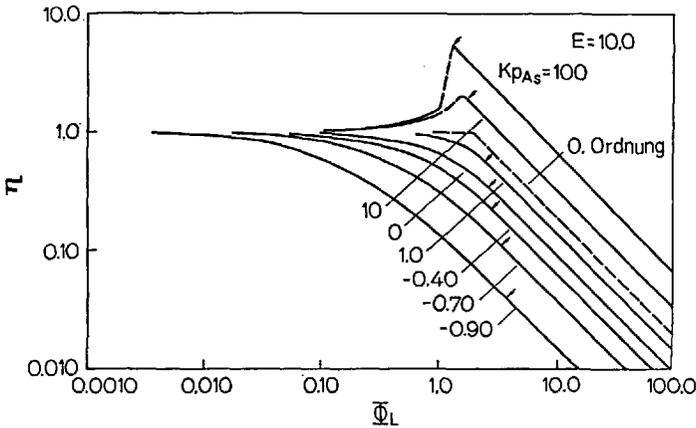


Abb. 25: Modifizierter stöchiometrischer Überschuss $E = 10,0$

als es an der äußeren Oberfläche möglich war. Für eine bestimmte Parameterkombination wird deshalb das Produkt aus Konzentration von A und B gegenüber dem Wert an der Kornoberfläche anwachsen, was zu einem Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit im Korninnern und damit zu einem Porenausnutzungsgrad größer als 1,0 führt.

Das oben aufgeführte zweite Phänomen war bisher nur bei einem nichtisothermen System auf Grund von theoretischen Überlegungen vorausgesagt worden (vgl. Kap. II). Als unmittelbare Konsequenz ergibt

sich aus dieser Mehrdeutigkeit in der η - Φ_L -Kurve, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im stationären Zustand nicht eindeutig dadurch bestimmt ist, daß man die Bedingungen an der Katalysatoroberfläche festlegt. Statt dessen bestimmt der Anfangszustand, von dem aus der stationäre Zustand erreicht wird, den Wert, den der Poreausnutzungsgrad schließlich erreicht ⁵⁸⁾.

Die gestrichelten Linien der Kurven in Abb. 24 und 25 zeigen das Gebiet, in dem das System sehr wahrscheinlich instabil ist. Sie verbinden nur die stabilen Gebiete, in denen η immer eine eindeutige Funktion von Φ_L ist und definieren nicht den funktionalen Zusammenhang $\eta = \eta(\Phi_L)$ im instabilen Bereich.

Auf Fragen der Stabilität von Lösungen für bestimmte Bereiche des Thiele-Moduls ist schon in Kapitel II C 2. bei der nichtisothermen Diffusion näher eingegangen worden. Mit den speziellen Problemen, die in diesem Zusammenhang bei der Anwendung von Langmuir-Hinshelwood-Gleichungstypen auftreten, haben sich Autoren wie *Hartman et al.* ⁵⁸, *Luss* ⁹³⁾ und *Luss und Amundson* ⁹²⁾ beschäftigt.

Das Gebiet, in dem Poreausnutzungsgradwerte größer als 1,0 theoretisch in isothermen Katalysatoren vorkommen, wird wahrscheinlich wirklich bei einer Reihe von *Hydrierreaktionen* angetroffen. Da Wasserstoff einen relativ hohen effektiven Diffusionskoeffizienten hat und gewöhnlich im Überschuß über die stöchiometrische Menge vorliegt, liegen die Werte des Parameters E (vgl. Gl. (125)) im Bereich von 10–100. Hohe $K \cdot p_{A_s}$ -Werte ergeben sich durch relativ hohe Adsorptionskoeffizienten für die zu hydrierenden Verbindungen, wie sie in praktischen Fällen häufig vorkommen (z.B. für Äthylen bei der Hydrierung von Äthylen zu Äthan).

Man muß aber in diesen Fällen Vorsicht walten lassen, da Hydrierungen gewöhnlich exotherm sind und Temperaturgradienten im Korn ebenfalls die Ursache für Poreausnutzungsgrade größer als 1,0 sein können. Bei Kenntnis der effektiven Wärmeleitfähigkeit läßt sich aber entscheiden, welche Erklärung in einer bestimmten Situation die wahrscheinlichere ist.

Zu einer allgemeinen Behandlung von gleichzeitiger Diffusion und Reaktion im nichtisothermen Fall, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung als Langmuir-Hinshelwood-Typ vorliegt, kann hier festgestellt werden, daß dieser Fall so komplex wäre und so viele Parameter enthalten würde, daß das Ergebnis nur schwer angewendet oder interpretiert werden könnte.

Neben diesen grundlegend wichtigen Arbeiten haben *Satterfield et al.* für die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik noch den Effekt von verschiedenen Katalysatorformen untersucht und die Berechnung von Poreausnutzungsgraden auch auf den reversiblen Fall ausgedehnt.

In Bestätigung der Arbeiten von *Aris* ^{5,123)} stellen *Knudsen* et al. ⁸³⁾ fest, daß auch für Porenausnutzungsgrade bei Langmuir-Hinshelwood-Ausdrücken die Kurven für die verschiedenen Geometrien nahe beieinander liegen. Als maximale Abweichungen ergeben sich zwischen den extrem unterschiedlichen Formen Kugel und unendliche flache Platte als Funktion des Parameters $K \cdot p_{As}$ für eine Langmuir-Hinshelwood-Gleichung des Typs der Gl. (115).

| $K \cdot p_{As}$ | $(1 - \eta_{\text{Kugel}}/\eta_{\text{Platte}}) \cdot 100$ |
|-----------------------|--|
| ∞ (0. Ordnung) | 34,0 % |
| +5,0 | 27,2 % |
| 0,0 (1. Ordnung) | 22,0 % |
| -0,70 | 20,3 % |
| -0,90 | 17,0 % |
| -0,98 | 15,9 % |

Für viele praktische Fälle ist der Grad der Abweichung so gering, daß er vernachlässigt werden kann.

Für den Fall einer reversiblen Reaktion $A \rightleftharpoons X$ geben *Kao* und *Satterfield* ⁸¹⁾ für einen Reaktionsgeschwindigkeitsausdruck

$$r = \frac{k_1 [p_A - p_X (p_A, \text{eq}/p_X, \text{eq})]}{1 + K_A \cdot p_A + K_X p_X + \sum_i K_i p_i} \quad (126)$$

Diagramme an, die den Porenausnutzungsgrad als Funktion des Moduls Φ_L mit den hier nun einzuführenden Größen

$$C = p_{A, \text{eq}}/p_{As} \quad (127)$$

$$B = \frac{K \cdot p_{As} (1 - C)}{1 + K \cdot p_{As} C} \quad (128)$$

als Parameter zeigen. Abb. 26 gibt für obigen Langmuir-Hinshelwood-Gleichungstyp den Porenausnutzungsgrad als Funktion des Moduls Φ_L für repräsentative Kombinationen der Parameter B und C an. Zur besseren Orientierung sei vermerkt, daß B sich zwischen $+\infty$ und -1 bewegt. $B=0$ entspricht einer einfachen reversiblen Reaktion 1. Ordnung. Der Parameter C variiert zwischen 0 für eine irreversible Reaktion und 1 für eine Reaktion im Gleichgewicht. Wie aus der Abbildung deutlich hervorgeht, ergibt sich bei Nichtberücksichtigung einer in Wahrheit reversiblen Reaktion ein berechneter Porenausnutzungsgrad, der höher liegt als der wahre Wert.

In parallelen Arbeiten haben Schneider und Mitschka ebenfalls die Anwendung von Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen nach dem Langmuir-Hinshelwood-Typ bei gleichzeitiger Diffusion und Reaktion in porösen Kontakten für verschiedene Partikelformen behandelt ^{100,132,133,134,135}. Ein näheres Eingehen auf diese Arbeiten erübrigt sich, da die erzielten Ergebnisse mit denen der Arbeitsgruppe von *Satterfield* übereinstimmen.

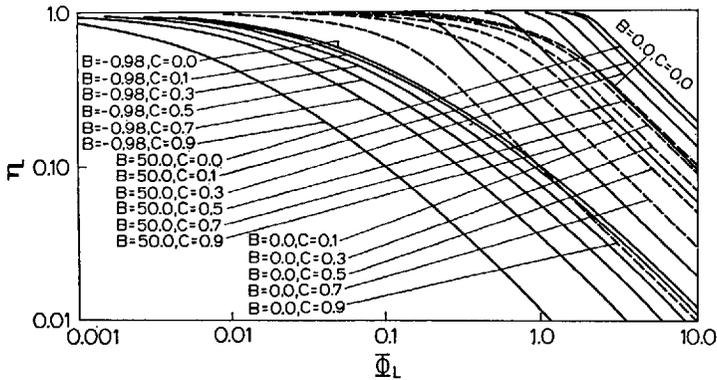


Abb. 26. Porenausnutzungsgrad als Funktion des Moduls Φ_L für repräsentative Kombinationen von B und C ⁸¹⁾

E. Einfluß von Volumenänderungen bei Reaktionen in porösen Kontakten

Bei den üblichen Analysen von Diffusionsphänomenen in porösen Kontakten wird angenommen, daß die Diffusionsprozesse nach dem ersten *Fickschen* Gesetz beschrieben werden können. Dieses Gesetz gilt aber streng nur für äquimolare Gegendiffusion von zwei Komponenten, wie sie bei einfachen volumenbeständigen Reaktionen in porösen Kontakten auftritt. Läuft eine Reaktion unter Volumenvermehrung oder -verminderung in einem porösen Kontakt ab, dann ergibt sich ein Nettomolekülstrom, der entweder in den Katalysator oder aus dem Katalysator heraus gerichtet ist. Qualitativ kann man sagen, daß ein Anwachsen der Molzahl es für den Reaktanden schwieriger macht, in den Katalysator hinein zu diffundieren, was eine Verminderung des Porenausnutzungsgrades zur Folge hat und umgekehrt. Die Größe dieses Effektes hängt natürlich von den Werten der in diesem Zusammenhang wichtigen Systemparameter ab.

Otani et al. ¹⁰⁷⁾ behandeln den Fall einer irreversiblen Reaktion 1. Ordnung



unter isothermen Bedingungen und zwar über den gesamten Bereich des Stofftransports von der Knudsendiffusion bis zur Molekulardiffusion für den Fall einer einzelnen Kapillare und eines bidispersen Katalysator-korns. In einer vorausgehenden Studie von *Otani* et al. ¹⁰⁶⁾ wurde gezeigt, daß für den speziellen Fall der Knudsendiffusion der Poreausnutzungsgrad nicht durch Druckgradienten, die bei nichtvolumenbeständigen Reaktionen auftreten, beeinflußt wird. Eine merkliche Änderung im Poreausnutzungsgrad ist nur zu erwarten, wenn der Diffusionsprozeß im Übergangsbereich oder im Gebiet reiner Molekulardiffusion liegt. Dies zeigt sich deutlich im nächsten Diagramm, wo der Einfluß der Volumenänderung auf den Poreausnutzungsgrad in den verschiedenen Diffusionsbereichen demonstriert wird (vgl. Abb. (27)). Dieses Diagramm ist für eine einzelne Kapillare abgeleitet. Die in ihm aufgeführten Parameter sind der relative Diffusionsparameter $H = D_{bs}/D_{kA}$ der Poiseuilleströmungsparameter $G = D_{bs}/c$ (wobei c eine Konstante darstellt), der Molenbruch des Reaktanden am Poreneingang y_{As} , der Thiele-Modul für die Kapillare

$$\phi_K = L \left(\frac{2}{r_p} \cdot \frac{k_s}{D_{bs}} \right)^{1/2}$$

und das Verhältnis $m = \frac{\text{Mole Produkt}}{\text{Mole Reaktand}}$.

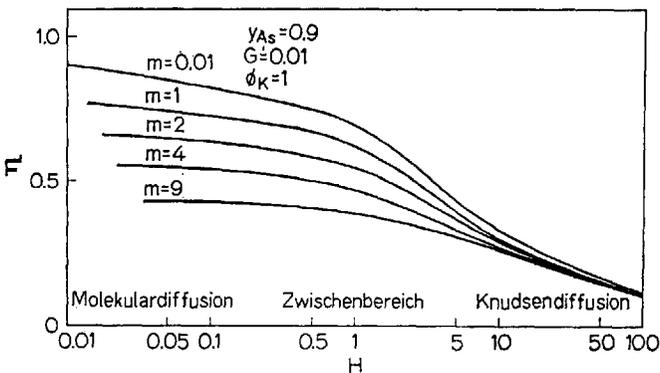


Abb. 27. Einfluß des Diffusionsbereiches auf den Poreausnutzungsgrad ¹⁰⁷⁾

Für die Fälle, wo für einen bidispersen Kontakt wie z.B. Al_2O_3 die Diffusion in den Makroporen nur nach dem Molekulardiffusionsmechanismus abläuft, und wo, wie gezeigt wird, die Druckgradienten im Korn keine Rolle spielen, ist der Einfluß des Parameters m auf den Porenausnutzungsgrad am größten. Im allgemeinen wird demnach der Effekt von m auf den Porenausnutzungsgrad nicht für kleine Poren und niedrige Drucke, sondern für große Poren bei hohem Druck signifikant sein.

Auf dieser Erkenntnis basierend behandeln *Weekman* und *Gorring* ¹⁵⁵⁾ den Einfluß der Volumenänderung auf Reaktionen in porösen Kontakten unter der Annahme von isothermen und isobaren Verhältnissen und ausschließlichem Transport durch Molekulardiffusion. Unter der Annahme, daß sich der Stofftransport bei einer Reaktion unter Volumenänderung durch die Stephan-Maxwell-Gleichung beschreiben läßt, ergibt sich (unter den üblichen Voraussetzungen) für eine Reaktion n -ter Ordnung folgende Materialbilanzbeziehung (vgl. Gl. (60) in Kap. IIC1b.):

$$\frac{d^2 Y}{d\xi^2} - \frac{\sigma}{1 + \sigma Y} \left(\frac{dY}{d\xi} \right)^2 \left[1 - \frac{2(1 + \sigma Y)}{\xi \sigma (dY/d\xi)} \right] = \phi^2 Y^n (1 + \sigma Y) \quad (130)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich, daß der Einfluß der Volumenänderung auf den Porenausnutzungsgrad nur eine Funktion des „Volumenänderungsmoduls“ $\sigma = (m - 1) \cdot y_s$ ist, der sich aus dem „Expansionsfaktor“ $(m - 1)$ und dem „Verdünnungsfaktor“ y_s zusammensetzt und sich demnach in den Grenzen -1 und ∞ bewegt. Den Porenausnutzungsgrad η erhält man demnach als Funktion zweier Parameter ϕ und σ .

Eine analytische Lösung der Gl. (130) ist nicht möglich. Als asymptotische Lösungen ergeben sich durch Vernachlässigen der ersten Ableitung bei einem Wert von $\phi > 5$ unabhängig von der Katalysatorform (vgl. Kap. IIID.) für das Verhältnis der Porenausnutzungsgrade mit und ohne Volumenänderungseffekt für die Reaktion 0. Ordnung:

$$\eta'/\eta = \left[\frac{1}{\sigma} \ln(1 + \sigma) \right]^{1/2} \quad (131a)$$

Für eine Reaktion 1. Ordnung

$$\eta'/\eta = \sqrt{2} \left[\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{\sigma^2} \ln(1 + \sigma) \right]^{1/2} \quad (131b)$$

Für eine Reaktion 2. Ordnung

$$\eta'/\eta = \sqrt{3} \left[\frac{1}{2\sigma} - \frac{1}{\sigma^2} + \frac{1}{\sigma^3} \ln(1 + \sigma) \right]^{1/2} \quad (131c)$$

Es wird das Verhältnis der beiden Poreausnutzungsgrade mit und ohne Volumenänderungseffekt η' und η aufgeführt, um eine Abschätzung zu ermöglichen, in welchen Fällen dieser Effekt zu berücksichtigen ist. Deutlich werden die Bereiche des Volumenänderungsmoduls, in denen der Poreausnutzungsgrad stärker beeinflusst wird, in der Abb. 28 gezeigt; hier werden neben asymptotischen Lösungen ($\phi = \infty$) (131a–c) die numerische Lösung der Gl. (130) benötigt.

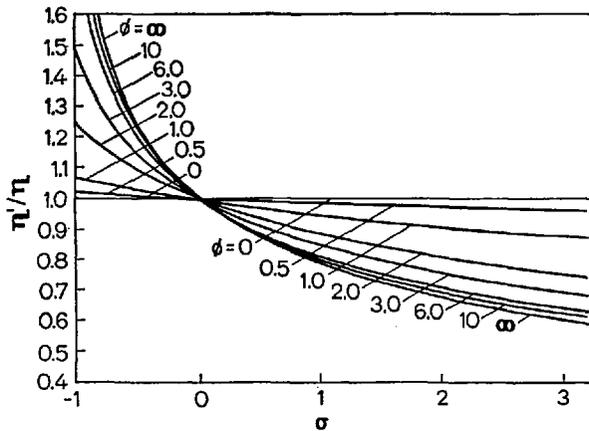


Abb. 28. Poreausnutzungsgrade für volumenbeständige und nichtvolumenbeständige Reaktionen in Abhängigkeit vom Volumenänderungsmodul (1. Ordnung, Kugelform) 155)

Die maximalen relativen Abweichungen, die unter noch denkbaren Bedingungen einer vierfachen Volumenexpansion bzw. -kontraktion ($\sigma = -0,75$ bis 3) bei Berücksichtigung bzw. Nichtberücksichtigung einer Volumenänderung auftreten, liegen zwischen 40 und 50%. In der Regel sind die Abweichungen nicht größer als 10 bis 20%. Hinzu kommt, daß wegen der Proportionalität zwischen Volumenänderungsmodul und Molenbruch des Reaktanden der Einfluß von Verdünnungsmitteln auf eine Verschiebung der Reaktionsgeschwindigkeit stark signifikant ist. In der Tat sind Volumenänderungseffekte in stark verdünnten Gemischen infolge der Fähigkeit der Inertgase, den Effekt des nach innen oder außen gerichteten Molekülstroms abzuschwächen, praktisch nicht vorhanden.

Zusammenfassend ergibt sich, daß der Einfluß der Volumenänderung auf den Poreausnutzungsgrad nur von der Größe des Volumenänderungsmoduls σ abhängt, der wiederum nur eine Funktion der Stöchiometrie und des Molenbruchs des Reaktanden ist. Die Verschiebung von

η infolge der Volumenänderung hat eine obere Grenze, die erreicht wird, sobald der Thiele-Modul groß wird (vgl. Abb. 28). Diese obere Grenze ist eine Funktion nur von σ (vgl. Gl. (131a—c)) und ist unabhängig von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und von den Katalysatoreigenschaften. Die obere Grenze ist dabei relativ insensitive gegenüber Änderungen der Reaktionsordnung.

F. Mehrparametermodelle zur Beschreibung der Katalysatorporenstruktur

Schon nach den ersten Arbeiten über gleichzeitige Diffusion und Reaktion in porösen Kontakten wurde klar, daß die Effektivität eines Katalysators stark von dem vorliegenden Diffusionsmechanismus abhängt und daß die jeweils vorliegende Katalysatorstruktur den vorherrschenden Mechanismus bestimmt. Will man nicht das Katalysatorkorn als quasihomogenes Medium mit einem konstanten effektiven Diffusionskoeffizienten betrachten, so kann man zunächst als einfachstes Modell zur Beschreibung der Katalysatorporenstruktur das Einparametermodell der zylindrischen Poren von einheitlichem mittlerem Durchmesser, die den Katalysator durchsetzen, anwenden. Bei der Kompliziertheit eines realen porösen Körpers ist es aber einleuchtend, daß ein solches Modell nicht ausreichen kann, die Katalysatorstruktur zutreffend wiederzugeben. Es überrascht deshalb nicht, daß in der Literatur zunehmend Mehrparametermodelle vorgeschlagen werden, auf die hier näher eingegangen werden soll.

Für viele Katalysatoren, die zum Teil von größter wirtschaftlicher Bedeutung sind, gilt als charakteristische Eigenschaft, daß die Poren im Katalysator eine bimodale Verteilung (Makro- und Mikroporen) aufweisen. Diese bimodale Verteilung erklärt sich aus der Herstellung der Kontaktkörner, die durch Verpressen mikroporöser Partikel erzeugt werden. Dabei zeigt die bisherige Erfahrung, daß in praktisch allen Fällen nur die Diffusion durch die Makroporen für die Effektivität eines Katalysators von Bedeutung ist. Da der charakteristische Durchmesser der Makroporen von dem Preßverfahren und der sich ergebenden Partikeldichte abhängt, ist jede Art der Diffusion im Bereich zwischen Molekular- und Knudsendiffusion in den Makroporen möglich.

In Arbeiten zur Berücksichtigung einer komplizierteren Porenstruktur haben *Carberry* ²⁸⁾ Porenausnutzungsgrade für eine einfache reversible Reaktion 1. Ordnung und bidispersen Kontakt und *Butt* ²³⁾ Porenausnutzungsgrade für Mehrkomponentenmischungen und bidispersen Kontakt ermittelt. Diese Arbeiten bauten aber auf der Untersuchung der Diffusionsphänomene in Abwesenheit einer chemischen Reaktion auf. Deshalb haben sich *Smith et al.* ^{121,153)} zum Ziel gesetzt, den Effekt der

chemischen Reaktion auf die Diffusionsgeschwindigkeit zu untersuchen. Aufbauend auf ihre Ergebnisse haben diese Autoren dann Ausdrücke angegeben, mit denen Porenausnutzungsgrade für eine isotherme Reaktion 1. Ordnung in einem kugeligen Katalysatorpartikel von bekannter Porengrößenverteilung bestimmt werden können.

Die Methode der *Ermittlung von Diffusionskoeffizienten* unter Reaktionsbedingungen basiert auf der grundlegend wichtigen Arbeit von *Wakao und Smith* ¹⁵⁰⁾, nach der mit einem Modell für einen bidispersen Kontakt Diffusionskoeffizienten aus Daten der Katalysatorporengrößenverteilung vorhergesagt werden. Dabei werden folgende Voraussetzungen gemacht:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit pro Masseneinheit der porösen Mikropartikel ist

$$r = k_w \cdot \eta_i (y - y_{eq}) \quad (132)$$

Hier bedeutet k_w die massenbezogene wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, η_i der Porenausnutzungsgrad für die Mikropartikel und y der Molenbruch.

2. Das Katalysatorkorn weist einheitliche Temperatur auf.

3. Die Reaktion soll nur innerhalb der Mikropartikel (Primärteilchen) ablaufen, da praktisch die Gesamtoberfläche in den Mikroporen vereinigt ist.

Dieses Modell läßt sich an Abb. 29 veranschaulichen.

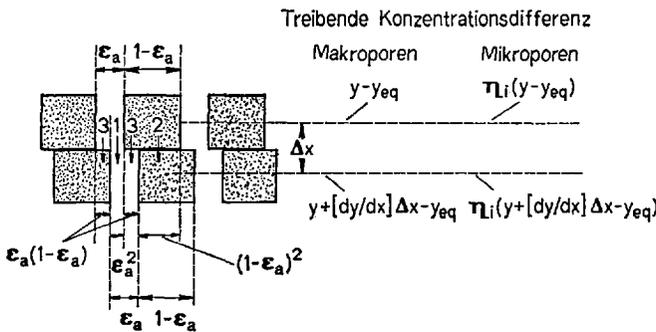


Abb. 29. Modell für Diffusion und Reaktion in einem Katalysatorpellet ^{150,153)}

Die Diffusion der Reaktanden in der in dieser Abbildung gezeigten Einheitszelle mit der Länge Δx ist dabei die Summe folgender Beiträge:

1. Diffusion durch die Makroporen mit einer Fläche ϵ_a^2 und der Konzentrationsdifferenz $(dy/dx) \Delta x$.

2. Diffusion von einem Mikropartikel zu dem benachbarten Mikropartikel durch Mikroporen mit einer Fläche von $(1 - \varepsilon_a)^2$ bei einer Konzentrationsdifferenz von $\eta_t \left(\frac{dy}{dx}\right) \Delta x$. Der effektive Leerraumanteil der Mikroporen ist dabei $[\varepsilon_t/(\varepsilon_t + \varepsilon_s)]^2 = [\varepsilon_t/(1 - \varepsilon_a)]^2$.

3. Folgediffusion durch Makro- und Mikroporen mit einer Fläche von $1 - \varepsilon_a^2 - (1 - \varepsilon_a)^2 = 2 \varepsilon_a(1 - \varepsilon_a)$.

Hier ist ε_a der Makroporenleerraumanteil ε_t der Mikroporenleerraumanteil und ε_s der Feststoffanteil im Katalysatorpellet.

Die Gesamtdiffusionsgeschwindigkeit des Reaktanden A pro Flächeneinheit des Pellets ergibt sich also zu

$$N_A = - \frac{P}{R_g T} \left[\underbrace{\varepsilon_a^2 D_a \left(\frac{dy}{dx}\right) \Delta x}_{\text{Beitrag 1}} + \underbrace{(1 - \varepsilon_a)^2 D_t \eta_t \left(\frac{dy}{dx}\right) \Delta x}_{\text{Beitrag 2}} + \underbrace{4 \varepsilon_a(1 - \varepsilon_a) D_t \eta_t \left(\frac{dy}{dx}\right) \Delta x}_{\text{Beitrag 3}} \right] \frac{1}{\Delta x} \quad (133)$$

Aus dieser Beziehung ergibt sich

$$N_A = - \frac{P}{R_g T} D_e \left(\frac{dy}{dx}\right) \quad (134)$$

wobei

$$D_e = \frac{\varepsilon_a^2}{\frac{1 - \alpha y}{D_b} + \frac{1}{\bar{D}_{ka}}} + \frac{\varepsilon_t(1 + 3 \varepsilon_a)}{(1 - \varepsilon_a)} \frac{\eta_t}{\frac{1 - \alpha y}{D_b} - \frac{1}{\bar{D}_{kt}}} \quad (135)$$

In diesen Beziehungen ist P der Gesamtdruck, D_a der effektive Diffusionskoeffizient in die Makroporen, D_t der effektive Diffusionskoeffizient in den Mikroporen, \bar{D}_{ka} der mittlere Knudsendiffusionskoeffizient in den Makroporen, \bar{D}_{kt} der mittlere Knudsendiffusionskoeffizient in den Mikroporen, D_b der binäre molekulare Diffusionskoeffizient und α das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten.

Gl. (135) zeigt, daß D_e unter Reaktionsbedingungen eine Funktion des Mikroporenausnutzungsgrades η_t ist. Bei einem Wert des Mikroporenausnutzungsgrades $\eta_t = 1,0$ geht Gl. (135) wieder in die Beziehung für D_e in Abwesenheit einer Reaktion über.

Setzt man die Beziehung (134) in die Materialbilanz für den isothermen Stofftransport im Korn ein und vereinfacht Gl. (135) gleichzeitig unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Knudsen-diffusionskoeffizient \bar{D}_{kt} in den Mikroporen klein ist im Vergleich zu dem molekularen Diffusionskoeffizienten, erhält man wieder eine Differentialgleichung, die das Konzentrationsfeld im Kontaktkorn beschreibt; diese Gleichung läßt sich nur numerisch lösen. Die Ergebnisse sind in Form

eines Diagrammes, das den Gesamtporenausnutzungsgrad als Funktion des Mikrodifusionsparameters B (Gl. (136)), des Makrodifusionsparameters a (Gl. (137)) und des Reaktionsgeschwindigkeitsparameters λ (Gl. (138)) zeigt, in Abb. 30 dargestellt.

$$B = \eta_t \left(\frac{1+3\epsilon_a}{1-\epsilon_a} \right) \left(\frac{\epsilon_t}{\epsilon_a} \right)^2 \left[(1 - \alpha y_{eq}) \left(\frac{\bar{D}_{kt}}{D_b} \right) + \left(\frac{\bar{D}_{ka}}{D_{ka}} \right) \right] \quad (136)$$

$$a = \frac{\alpha(y_s - y_{eq})}{1 - \alpha y_{eq} + D_b/\bar{D}_{ka}} \quad (137)$$

$$\lambda = (1 - \alpha y_{eq} + D_b/\bar{D}_{ka}) \frac{k_w \cdot q_P \cdot \eta_t \cdot R_g T R^2}{\epsilon_a^2 P D_b} \quad (138)$$

Für die Anwendung dieses Diagrammes bei der Ermittlung des Gesamtporenausnutzungsgrades für einen bidispersen Kontakt werden demnach folgende Daten benötigt.

1. Der Mikroporenausnutzungsgrad η_t muß bekannt sein. Bei sehr kleinen Primärpartikeln kann η_t als 1,0 eingesetzt werden; sonst muß er aus Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen bestimmt werden (vgl. ¹²¹).

2. Die Größen ϵ_a , ϵ_t , \bar{r}_{pa} , \bar{r}_{pt} müssen aus Messungen der Porengrößenverteilungen des Kontaktes ermittelt werden, um daraus die einzelnen Diffusionskoeffizienten bestimmen zu können ¹⁵⁰).

3. α läßt sich aus der Stöchiometrie der Reaktion bestimmen.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante muß bekannt sein.

Man muß jedoch beachten, daß das vorliegende Modell sehr starke Vereinfachungen macht und man nicht erwarten kann, daß es für alle porösen Katalysatortypen gleich gut zutrifft.

Zur Stützung obiger Theorie haben *Smith et al.* ¹²¹) experimentelle Untersuchungen der o-p-H₂-Reaktion an einem bidispersen NiO-Al₂O₃-Kontakt durchgeführt. Dabei wurden mit dieser Theorie vorher bestimmte und experimentelle Gesamtporenausnutzungsgrade verglichen. Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und vorausberechnetem Ergebnis zeigt an, daß die Theorie für den speziellen bidispersen Kontakt zutrifft. Der Mikroporenausnutzungsgrad wurde dabei zu 1,0 gefunden.

Montarnal ¹⁰¹) konnte die Erfahrung obiger Autoren bestätigen, daß bei bidispersen Systemen der Hauptdiffusionswiderstand in den Makroporen liegt und die Mikropartikel immer einen Porenausnutzungsgrad von ~ 1,0 aufweisen, außer, wenn sehr schnelle Reaktionen vorliegen oder die Pellets aus sehr großen Primärpartikeln hergestellt sind. Er weist nach, daß sich das Anwachsen der Effektivität mit der Makroporosität durch folgende Formel beschreiben läßt:

$$\frac{\eta_g}{\eta} = \left(\frac{1}{1 + V_M/V_{mp}} \right)^{1/2} \sqrt{1 + \frac{V_M \cdot D_a}{V_m D_t \cdot \eta_t}} \cdot \eta_t \quad (139)$$

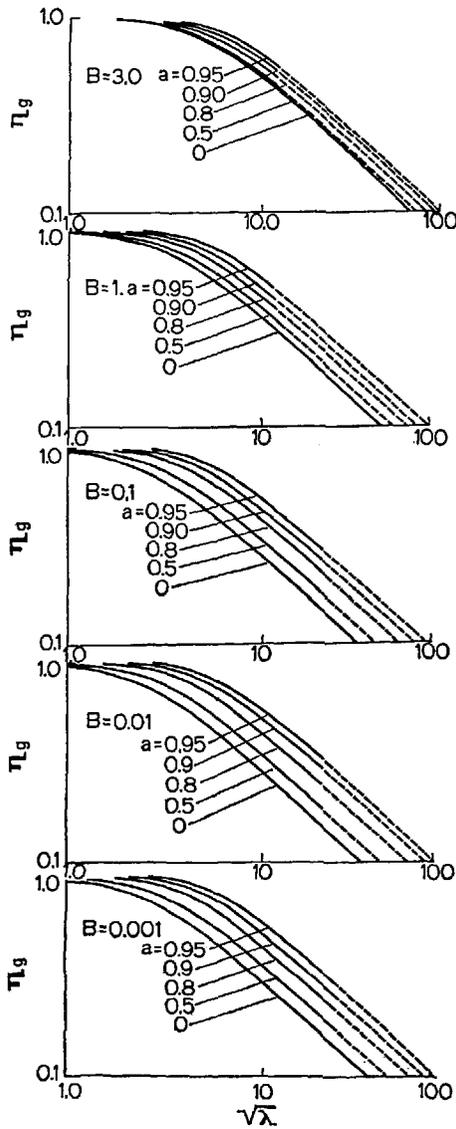


Abb. 30. Gesamtporenausnutzungsgrad bei einem bidispersen Kontakt ¹⁵³⁾

Es zeigt sich dabei, daß der maßgebliche Parameter das Makroporenvolumen V_M ist. Weiter treten in Gl. (139) der Gesamtporenausnutzungsgrad für das Mikro-Makroporensystem η_g , das Volumen eines Mikropartikels V_{mp} und das Mikroporenvolumen V_m auf.

Die Erweiterung des Katalysatorporenmodells beschränkte sich aber nicht nur auf die Berücksichtigung einer bimodalen Porenverteilung; weitere Arbeiten untersuchen den Einfluß von verschiedenen Porenformen bzw. den Einfluß der Form der Porenradienverteilungen auf den Porenausnutzungsgrad.

Bisher wurde immer vorausgesetzt, daß ein oder zwei mittlere Porenradien als repräsentativ für die Poren des Gesamtporensystems angesehen werden können. *Schmalzer* ¹³¹⁾ wurde nun durch die allgemein bekannte Tatsache, daß die Porenradien eines porösen Körpers oft stark um einen mittleren Porenradius streuen und σ_r/\bar{r} -Werte von 0,1–0,5 auftreten, angeregt, den Einfluß der Form solcher *Porenradienverteilungen* auf den Porenausnutzungsgrad zu untersuchen. In einer theoretischen Studie für unimodale Porenradienverteilungen stellte er ein Anwachsen von η mit zunehmenden σ_r/\bar{r} -Werten fest, das aber nur in einem Gebiet, in dem die Knudsendiffusion stark hemmend wirkt, merklich ins Gewicht fällt. Außer im stark diffusionsbeeinflussten Gebiet kann also die Berücksichtigung dieses Effekts, der eine starke Komplizierung der entsprechenden mathematischen Ableitung zur Folge hat, unterbleiben.

Mit dem Einfluß von komplizierteren Porenmodellen auf Porenausnutzungsgrad und kinetische Parameter befaßt sich die Arbeitsgruppe von *Tartarelli*. In mehreren aufeinanderfolgenden Arbeiten werden immer komplexere Strukturen untersucht ^{11,102,142,143,144,145,146}. Eine dieser Untersuchungen ¹¹⁾ schlägt z. B. ein Porenmodell vor, bei dem sich die Poren konusförmig nach innen oder nach außen verengen. Charakterisiert wird der Grad der Verengung durch den „Konizitätsfaktor“ C , der als das Verhältnis von Radius am Porenende zu Radius am Poreneingang definiert ist. Demnach liegen bei $C < 1$ konvergente, bei $C > 1$ divergente Poren („ink-bottles“) vor. Eine typische Abhängigkeit des Porenausnutzungsgrades η vom Thiele-Modul für verschiedene Werte dieses Konizitätsfaktors C zeigt die Abb. 31.

Man kann dieser Abbildung entnehmen, daß die konvergente Pore bei sonst gleichen Bedingungen einen größeren Porenausnutzungsgrad aufweist als die divergente.

Für die scheinbare Aktivierungsenergie bzw. die scheinbare Reaktionsordnung gilt in Abhängigkeit vom Thiele-Modul und Konizitätsfaktor für eine Reaktion 0. Ordnung im stark diffusionsbeeinflussten Gebiet:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{\sqrt{2} \phi}{2(C - 1 + \sqrt{2} \phi)} \quad (140)$$

$$n = \frac{2(C - 1) + \sqrt{2} \phi}{2(C - 1 + \sqrt{2} \phi)} \quad (141)$$

Dabei ergibt sich aus Gl. (140) bzw. Gl. (141), daß asymptotisch für E/E_0 ein Wert von 0,5 und für die scheinbare Reaktionsordnung ebenfalls ein Wert von 0,5 erreicht wird (vgl. Kap. III B.).

Im stark diffusionsbeeinflussten Gebiet (hohe Werte des Thiele-Moduls) zeigt also die Kinetik eines katalytischen Prozesses sowohl bei Zugrundelegung des Modells der divergierenden und konvergierenden Poren als auch des zylindrischen Porenmodells gleiches Verhalten.

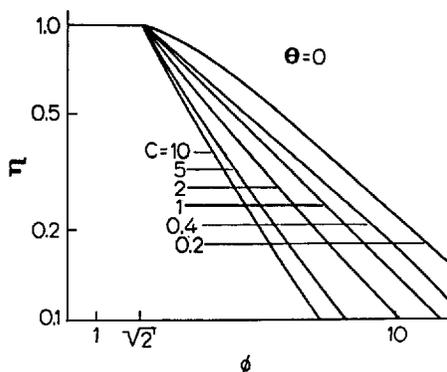


Abb. 31. Porenausnutzungsgrad in Abhängigkeit vom Thiele-Modul für verschiedene Werte des Konizitätsfaktors C (Reaktion 0. Ordnung; $\Theta = \frac{\text{äußere}}{\text{gesamte}}$ -Oberfläche) ¹¹⁾

G. Berücksichtigung der Oberflächendiffusion

Werden Moleküle an festen Oberflächen adsorbiert, so zeigen sie dennoch eine beträchtliche Beweglichkeit. Stofftransport durch eine derartige Molekülbewegung über der festen Oberfläche bezeichnet man als Oberflächendiffusion oder Oberflächenmigration. Wenn in einem porösen Katalysatorkorn außer einer Diffusion der gasförmigen Reaktanden innerhalb der Katalysatorporen auch dieser Stofftransport der adsorbierten Reaktionskomponenten durch Oberflächendiffusion auf der inneren Oberfläche möglich ist, dann wird diese Oberflächenströmung zur Steigerung der Wirksamkeit des verwendeten Katalysators beitragen.

Untersuchungen über das Problem der Oberflächendiffusion bei gleichzeitiger Reaktion in porösen Kontakten sind erst in neuester Zeit durchgeführt worden. Eine erste zusammenfassende Arbeit über Oberflächendifusionsvorgänge bei physikalischer Adsorption der Moleküle bringt *Dacey* ³⁸⁾. Sehr wenig wurde bisher über die Oberflächendifusion chemisorbierter Spezies bekannt. Hier haben *Satterfield* und *Iino* ¹²⁹⁾ mit einer experimentellen Arbeit über die Oberflächendifusion von

chemisorbiertem Wasserstoff auf Nickel einen Beitrag geliefert. Aus Messungen der Strömung durch eine poröse Nickelplatte im stationären Zustand fanden sie einen Oberflächendiffusionskoeffizienten für Wasserstoff auf Nickel bei 37° C von $3 \cdot 10^{-8}$ cm²/sec (Oberflächendiffusionskoeffizienten für physikalisch adsorbierte Spezies liegen im Bereich von 10^{-3} — 10^{-6} (cm²/sec)). Mit diesem Wert des Diffusionskoeffizienten für chemisorbierte Moleküle wird die Oberflächendiffusion keinen signifikanten Beitrag zu der Gesamtströmung in Katalysatorpartikeln mit Abmessungen von 0,1—1 cm liefern, es sei denn der Partialdruck der diffundierenden Substanz ist sehr gering.

Ein Versuch, den Prozeß der Oberflächenwanderung von Molekülen an Adsorbentien durch ein detailliertes *mechanistisches Modell* zu beschreiben, wurde von *Weaver* und *Metzner* ¹⁵⁴⁾ unternommen. Sie stellen sich die Migration so vor, daß auf der Oberfläche ein zufallsbedingtes Springen der partiell desorbierten Moleküle vor sich geht. Für die Springgeschwindigkeit und den Abstand, der in einem einzelnen Sprung überwunden wird, werden Beziehungen angegeben. Um diese Beziehungen auf ein bestimmtes System anwenden zu können, muß man einmal den Lennard-Jones-Parameter zum anderen den intermolekularen Abstand zwischen dem adsorbierten Molekül und dem Oberflächenatom ermitteln.

Hwang und *Kammermeyer* ^{76,77)} haben bei ihrem grundlegenden Studium der Oberflächendiffusion adsorbierter Moleküle die Energie der Wechselwirkung zwischen der gasförmigen und festen Phase untersucht. Sie stellen Korrelationen zwischen der Wechselwirkungsenergie gasförmig-fest und fundamentalen physikalischen Eigenschaften der Gase auf. Diese Korrelationen haben sich als geeignet erwiesen, den Anteil der Oberflächendiffusion vorherzusagen, der sich ergibt, wenn Gase durch ein mikroporöses Medium strömen.

Zur Ermittlung des Oberflächendiffusionsanteils bei der Diffusion durch poröse Medien gehen *Rivarola* und *Smith* ¹²⁴⁾ so vor, daß sie zunächst den Diffusionsanteil in der Gasphase nach einem geeigneten Modell berechnen. Der so berechnete Diffusionsbeitrag wird dann von der experimentell ermittelten Gesamttransportgeschwindigkeit subtrahiert, wobei sich als Differenz die Transportgeschwindigkeit durch Oberflächenmigration ergibt. *Foster et al.* ⁴³⁾ wenden allerdings Bedenken gegen diese Vorgehensweise ein, da man wegen der auf der Oberfläche der Poren adsorbierten Gasmoleküle den wirksamen Porendurchmesser zur Berechnung des Gasphasentransports nicht kenne.

Der Einfluß des Oberflächentransports auf die *Steigerung der Wirksamkeit* poröser Kontakte wurde durch *Krasuk* und *Smith* ⁸⁵⁾ für eine isotherme Reaktion 1. Ordnung, die an kugel- oder plattenförmigen Katalysatorpartikeln abläuft, ausgewertet. Eine Lösung für zylinderförmige Partikel legten *Kasaoka et al.* ⁸²⁾ vor.

Auch bei solchen isothermen Systemen, bei denen Oberflächendiffusion eine Rolle spielt, ist der Porenausnutzungsgrad nur vom Wert des Thiele-Moduls abhängig. Die Oberflächendiffusion wird dadurch berücksichtigt, daß der effektive Diffusionskoeffizient, der im Thiele-Modul auftritt, durch die Summe aus dem effektiven Diffusionskoeffizienten im porösen Gefüge D_p und dem Produkt aus Oberflächendiffusionskoeffizient D_s und Henry'scher Adsorptionsgleichgewichtskonstante K_H ersetzt wird ¹⁴¹⁾

$$D_e = D_p + \varrho_P \cdot K_H \cdot D_s \quad (142)$$

Für den nichtisothermen Fall haben *Foster* und *Butt* ^{26,44)} eine Lösung für eine Reaktion 1. Ordnung und Plattengeometrie vorgelegt. Bei dem nichtisothermen Fall bringt die Einbeziehung der Oberflächendiffusion noch zwei zusätzliche Parameter gegenüber den drei Parametern bei Nichtberücksichtigung der Oberflächendiffusion mit sich und zwar den Diffusionskoeffizienten der Oberflächendiffusion und den Temperaturkoeffizienten dieses Diffusionskoeffizienten.

Spezielles Interesse wurde der Temperaturabhängigkeit der Oberflächentransporteffekte auf den Porenausnutzungsgrad entgegengebracht. Dabei wird als wichtige Größe ein *Oberflächentransportparameter* eingeführt, der das Verhältnis von Oberflächendiffusion zu Diffusion im Gasraum der Poren widerspiegelt. Werte, die dieser Parameter in realen System annimmt, lassen sich aus einer Arbeit von *Schneider* und *Smith* ¹³⁸⁾, bei der die Oberflächendiffusion mit chromatographischen Methoden untersucht wird, ermitteln. Bei der normalerweise gültigen Voraussetzung einer geringen Temperaturabhängigkeit der Oberflächenmigration und entsprechenden kleinen Änderungen im Porenausnutzungsgrad für die von *Schneider* und *Smith* ermittelten Werte des Oberflächendiffusionsparameters scheint es vernünftig, bei einer ersten Abschätzung der Oberflächentransporteffekte auf die Aktivität eines Katalysators, diese Effekte als temperaturunabhängig anzunehmen.

Die meisten der bisher auf dem Gebiet der Oberflächenmigration durchgeführten Arbeiten nehmen an, daß die Geschwindigkeit des Oberflächentransports durch eine dem *Fickschen* Gesetz der Diffusion im Gasraum analoge Strömungsgleichung charakterisiert wird. Diese Form der Strömungsgleichung ist jedoch bisher für die Oberflächenströmung nicht verlässlich nachgewiesen worden. Auf Grund von Messungen der Oberflächenströmung N_{ads} von Kohlenwasserstoffen auf einem Pt-Trägerkatalysator zeigte *Gelbin* ^{48,50)}, daß seine Versuchsdaten sehr gut mit Hilfe der Strömungsgleichung

$$N_{ads} = -D_s c_{ads}^2 \frac{dc_{ads}}{dx} \quad (143)$$

beschrieben werden können. Dabei ist \mathfrak{D}_s ein Proportionalitätsfaktor, der lediglich aus Analogiegründen als Diffusionskoeffizient der Oberflächendiffusion bezeichnet wird; c_{ads} ist die Konzentration der adsorbierten Substanz je Flächeneinheit der Oberfläche des Adsorbenten. *Gelbin* und *Fiedler* ⁴⁹⁾ benutzten später diese Gleichung und leiten Beziehungen für die Beschreibung der Wirksamkeit eines porösen plattenförmigen Kontaktes ab, an welchem sich isotherme Reaktionen erster Ordnung bei Vorhandensein eines Oberflächentransports abspielen. Während bei den Ergebnissen dieser Autoren der Porenausnutzungsgrad η als Funktion des Thiele-Moduls und zweier weiterer Parameter angegeben wird, benötigen *Mitschka* und *Schneider* ⁹⁹⁾ außer dem Thiele-Modul lediglich einen weiteren Parameter, um den Porenausnutzungsgrad für den isothermen Fall mit Oberflächendiffusion zu bestimmen. Dabei haben *Mitschka* und *Schneider* unter Zugrundelegung der Gl. (143) nach dem oben schon mehrmals behandelten Vorgehen die *DGLn*, die das Konzentrationsfeld im Katalysatorpartikel beschreiben, mit den üblichen numerischen Methoden gelöst ^{133,134,135)}. Als Ergebnis dieser Berechnungen ergeben sich Abhängigkeiten des Porenausnutzungsgrades η vom Thiele-Modul ϕ_L für verschiedene Niveaus des Parameters α (vgl. Abb. 32). Der Parameter α in diesen Kurven charakterisiert dabei das Verhältnis des Oberflächentransports an der äußeren Partikeloberfläche zum Diffusionstransport in der Porenphase:

$$\alpha = D_{s,p} (q_P K_H/\varepsilon)^3 \cdot c_s^2/D_p \quad (144)$$

In dieser Gleichung ist $D_{s,p}$ der effektive Diffusionskoeffizient der Oberflächendiffusion, ε die Partikelporosität.

Die Berechnungen wurden vom Wert $\alpha=0$ ansteigend (was einer katalytischen Reaktion 1. Ordnung entspricht, in welcher keine Ober-

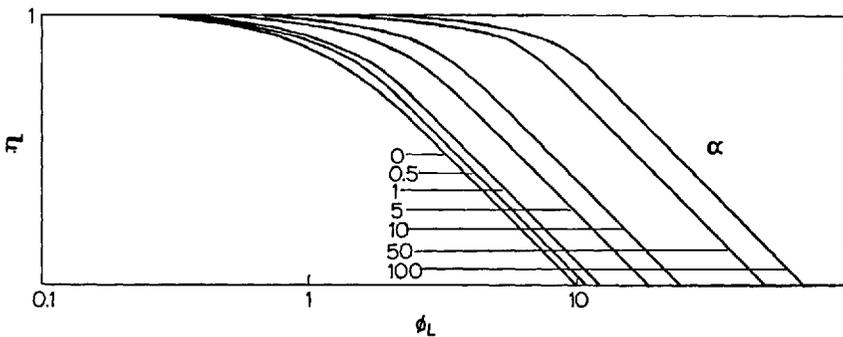


Abb. 32. Porenausnutzungsgrad in Abhängigkeit vom Thiele-Modul und dem Parameter α (Plattenform; Reaktion 1. Ordnung) ⁹⁹⁾

flächendiffusion vorhanden ist) bis $\alpha = 100$ (in diesem Fall wird 99% der Ausgangssubstanz durch Oberflächentransportmechanismus in das Kontakttinnere transportiert) vorgenommen.

Aus der Abb. 32 ergibt sich, daß für einen gegebenen Wert des Thiele-Moduls eine Erhöhung des Parameters α eine gleichzeitige Erhöhung des Porenausnutzungsgrades η zur Folge hat. Wie aus Tabelle 11 zu entnehmen ist, kann die Steigerung der Katalysatorwirksamkeit durch den Einfluß eines zusätzlichen Oberflächentransports sehr bedeutsam sein.

Tabelle 11. *Einfluß der Steigerung der Oberflächenmigration auf den Porenausnutzungsgrad bei einer Katalysatorplatte* ⁹⁹⁾

| Parameter α | Porenausnutzungsgrad bei | |
|-----------------------|--------------------------|-------------|
| | $\phi = 5$ | $\phi = 10$ |
| 0 | 0,2 | 0,1 |
| 0,5 | 0,24 | 0,11 |
| 1 | 0,31 | 0,125 |
| 5 | 0,46 | 0,185 |
| 10 | 0,60 | 0,245 |
| 50 | 0,89 | 0,51 |
| 100 | 0,95 | 0,70 |

Interessant ist in diesem Zusammenhang der Einfluß der Gleichung, die für den Oberflächentransport angesetzt wird. Es ergibt sich dabei, daß für den gleichen Wert des Thiele-Moduls und für das gleiche Verhältnis des Oberflächentransports zum Transport in der Porengasphase an der äußeren Katalysatoroberfläche der Porenausnutzungsgrad für einen Kontakt höher ist, wenn der Oberflächentransport nicht durch Gl. (143), sondern durch die dem *Fickschen* Gesetz analoge Strömungsgleichung beschrieben wird. Die Unterschiede sind um so ausgeprägter, je größer der Anteil der Oberflächenmigration an der gesamten transportierten Menge ist ⁹⁹⁾.

H. Experimentelle Prüfung vorausberechneter Porenausnutzungsgrade und Untersuchung industrieller Prozesse

Dieses Unterkapitel will keine neuen theoretischen Erkenntnisse liefern, sondern die Anwendung der in den Unterkapiteln IIIA.—IIIG. dargestellten Theorien bei experimentellen Untersuchungen an realen Systemen demonstrieren. Es sollen hier zusammenfassend die wichtigsten

neueren experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der isothermen Diffusion und Reaktion in porösen Kontakten gebracht werden. Außerdem wird auf die interessante Tatsache eingegangen, daß man heute auch an schon längst großtechnisch genutzten Reaktionen wie der katalytischen NH_3 - und SO_3 -Synthese Untersuchungen über den Einfluß von Diffusionshemmungen durchführt.

Das übliche Vorgehen bei allen Arbeiten, die sich mit der experimentellen Überprüfung theoretisch vorherbestimmter Porenausnutzungsgrade und kinetischer Parameter befassen, ist folgendes:

1. Zuerst wird für den speziellen Fall die reine Kinetik entweder an sehr stark zerkleinerten Partikeln oder bei gepreßten Kontakten an dem aus Primärpartikeln bestehenden Pulver bestimmt.

2. Die diffusionsbeeinflusste Kinetik wird an großen Partikeln oder an aus kleinen Primärpartikeln gepreßten Pellets gemessen. Aus den Ergebnissen von 1. und 2. erhält man experimentelle Porenausnutzungsgrade und kinetische Parameter im diffusionsfreien und diffusionsbeeinflussten Gebiet.

3. Die Katalysatorkenngrößen wie Porenvolumen, Porengrößenverteilung, Partikelgrößenverteilung usw. werden nach Standardverfahren bestimmt, um die Diffusionsgeschwindigkeit nach einem geeigneten Modell berechnen zu können. (Die Diffusionsgeschwindigkeit läßt sich natürlich mit einigem Aufwand auch experimentell bestimmen). Mit der entsprechenden Theorie und der reinen Kinetik von 1. lassen sich rechnerische Porenausnutzungsgrade ermitteln.

4. Der Vergleich von berechneten und experimentell bestimmten Werten zeigt Übereinstimmung oder nicht. Die Fehlermöglichkeiten bei Nichtübereinstimmung müssen diskutiert und evtl. behoben werden.

In dieses Prinzip lassen sich mehr oder weniger alle Arbeiten auf diesem Gebiet einordnen. Um deshalb nicht durch das parallele Aufführen gleichartiger Vorgehensweisen zu ermüden, sind die wichtigsten Arbeiten in Tabelle 12 wiedergegeben.

Es ist interessant festzustellen, daß neben den dort aufgeführten Reaktionen, die vorwiegend nur für Laboruntersuchungen geeignet sind, seit einiger Zeit auch großtechnisch schon sehr lange eingeführte und erfolgreich betriebene Prozesse auf das Vorliegen von Porendiffusionseinflüssen untersucht werden. Besonders die beiden bedeutendsten anorganischen Reaktionen, die SO_3 - und NH_3 -Synthese sind unter diesem Gesichtspunkt eingehend untersucht worden. Hier ergibt sich der Vorteil, daß bei solchen Reaktionen die reine Kinetik meist schon bekannt ist und kinetische Messungen im diffusionsfreien Gebiet entfallen.

Der Einfluß der Diffusionshemmung bei industriell eingesetzten V_2O_5 -Katalysatoren für die SO_2 -Oxydation untersuchten *Ivanov, Boreskov* und *Beskov* ⁷⁸⁾ und *Weychert* und *Urbanek* ¹⁶³⁾, wobei letztere eine

Tabelle 12. Arbeiten zur experimentellen Überprüfung von theoretisch bestimmten Porenausnutzungsgraden und kinetischer Parameter im Diffusionsbeeinflussten Gebiet

| Untersuchte Reaktion | Kinetik | Problem | Ergebnis | Bemerkungen | Literatur |
|---|--|---|--|---|-----------------------|
| $\text{CO}_2 \xrightarrow[\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3]{\text{H}_2 \text{ im Überschuss}} \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (in versch. Korngrößen) | $r_{\text{CO}_2} = k_0 \cdot p_{\text{CO}_2}^{0,5}$ | Vergleich von exp. bestimmten u. vor- ausgerechneten PACen*), Reakti- onsendung und Aktivierungsener- gie | Gute Überein- stimmung; d. η - Werte; in Über- einstimmung mit der Theorie Erhöhung von η auf 0,75 u. Abnahme von E ; kein wesentl. Tem- peraturanstieg im Kontaktkorn | Exp. u. berechnete η -Werte stimmen erst überein, wenn für den Kat. ein bidisperses Modell angesetzt wird. | Pour 116) |
| $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \backslash \text{CHOH} \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow[\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]{\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}}$ (als Pulver u. Pillen mit versch. Radius u. Preßdruck) | $r_{\text{I}} = k_1 \cdot p_{\text{I}}$ | Vergleich von exp. bestimmten u. vor- ausgerechneten PACen | Werte von $\eta_{\text{gem}}/\eta_{\text{theor}}$ von 0,71—1,28; keine Temperaturerhöhg. im Korn | Abweichungen werden auf Nicht- beachtung der Oberflächendiff. zurückgeführt | Bienert u. Gelbin 15) |
| $\text{p-H}_2 \rightleftharpoons \text{o-H}_2$ NiO auf Al_2O_3 u. SiO_2 ; an Pulver und Preßlingen | $r = k(y_{\text{eq}} - y)$ $y = \text{Molenbruch von p-H}_2$ | Vergleich von exp. bestimmten u. vor- ausgerechneten PACen | Mikro-PACe liegen bei $\sim 1,0$. Werte von $\eta_{\text{gem}}/\eta_{\text{theor}}$ von 0,74—0,89 | Modell der bimoda- len Porenverteil- ung 150) mit Er- folg angewendet | Rao u. Smith 119) |

| | | | | |
|--|--|--|--|--|
| <p>$P-H_2 \rightleftharpoons O-H_2$ NiO auf porösem Vycor-Glas; an Pulver und Preßlingen</p> | <p>$r = k(y_{eq}-y)$ (vgl. 103)</p> | <p>Vergleich von exp. bestimmten u. vor-ausgerechneten PAGen</p> | <p>Berechnete (mit exp. D_e) und exp. η-Werte in guter Übereinstimmung</p> | <p>Modell von <i>Wakao</i> <i>Rao</i> u. <i>Smith</i> 150 für Diff. bei Vycor-Glas nicht zutreffend</p> |
| <p>$P-H_2 \rightleftharpoons O-H_2$ NiO-Al₂O₃ als Pulver und Preßlinge bei 25–65° C</p> | <p>$r = k(y-y_{eq})$ (vgl. 103)</p> | <p>Studien der Poren-diffusionseffekte an Pellets mit der am Pulver best. Kinetik</p> | <p>Kinetik unter Berücks. d. einf. Poren-diff.-modells in Übereinstimm. mit exp. Daten</p> | <p>Auffallend weiter Bereich der gemessenen Aktivierungsenergien <i>Alcorn</i> u. <i>Sherwood</i> 2)</p> |
| <p>$CO \xrightarrow{O_2} CO_2$ 10% NiO auf Al₂O₃; an Pulver und Preßlingen; isotherm</p> | <p>$n = 1$ bez. auf CO bei hoher Temp. (370° C); bei tief. Temp. $n < 1$; CO₂ hemmt.</p> | <p>Vergleich von exp. bestimmten u. vor-ausgerechneten PAGen</p> | <p>Für große gepreßte Pellets keine verlässliche Voraussage von PAGen möglich</p> | <p><i>Okani</i> u. <i>Smith</i> 108</p> |
| <p>$C_2H_4 \xrightarrow{O_2} \text{Produkte}$ vollst. Oxydation an CuO-Al₂O₃ bei versch. Korngrößen</p> | <p>$r_{C_2H_4} = k_{0,2} \cdot p_{C_2H_4}^{0,2}$</p> | <p>Vergleich von exp. bestimmten u. vor-ausgerechneten PAGen, Reaktionsordnung und Aktivierungsenergie</p> | <p>Gute Übereinstimmung der η-Werte, Erhöhung von n auf 0,6 im stark diff. beeinfl. Gebiet und Abnahme von E</p> | <p>Kein wesentlicher Temperaturanstieg im Korn <i>Caretto</i> u. <i>Nobe</i> 31)</p> |

*) PAG = Porenausnutzungsgrad

Tabelle 12 (Fortsetzung)

| Untersuchte Reaktion | Kinetik | Problem | Ergebnis | Bemerkungen | Literatur |
|--|---|---|---|---|--|
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{Produkte} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Flüssigphase-Reaktion an Ni auf Träger mit versch. Korngrößen</p> | <p>1. Ordnung in H₂ 0. Ordnung in tert.-Butylbenzol</p> | <p>Vergleich von exp. bestimmten u. vor-ausgerechneten PAGen, für den speziellen Reaktionstyp</p> | <p>Beträchtliche Abweichungen zwischen berechneten und exp. PAGen (6–40%)</p> | <p>Als Grund wird die nicht genau 0. Ordnung in Butylbenzol angegeben</p> | <p><i>Nahas</i> u. <i>Stice</i> 103)</p> |
| $\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O-Dpt.}} \text{Produkte}$ <p>Ni auf porösem Träger bei 700–900° C</p> | <p>Unter industriellen Bedingungen $r = k_1 \cdot p_{\text{CH}_4}$</p> | <p>Sind Diff.-Effekte und Temperaturgradienten von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit?</p> | <p>Reaktion ist stark diff.-gehemmt; Korn arbeitet isotherm ($\beta = 0,02$)</p> | <p>Bei Korn von 1,2 mm nur 20%ige Ausnutzung des Kornvolumens</p> | <p><i>Bodrov</i> et al. 21)</p> |

kritische Übersicht über die bisher auf diesem speziellen Gebiet erschienenen Arbeiten liefern. Neben den Arbeiten russischer und polnischer Autoren über die SO_3 -Synthese sind hier aber vor allem die Untersuchungen von *Kadlec et al.* ⁸⁰⁾ über Diffusionsphänomene bei der SO_2 -Oxidation und *Dyson und Simon* ⁴¹⁾ bei der NH_3 -Synthese interessant, weil sie unter anderem das typische Vorgehen des Chemieingenieurwesens in solchen Fragen demonstrieren. Hauptanliegen dieser Autoren war die Ermittlung von möglichst einfachen Beziehungen, um für die in der Praxis auftretenden Katalysatorpartikelgrößen von 5–10 mm eine schnelle Ermittlung der Porenausnutzungsgrade zu gewährleisten. Deshalb geben die oben genannten Autoren empirische Regressionsgleichungen an, die den Porenausnutzungsgrad in Abhängigkeit von den signifikanten Systemparametern wiedergeben. Es scheint sich also auf diesem Gebiet das Vorgehen des Chemieingenieurs durchzusetzen, mit der Beziehung zufrieden zu sein, die ein Geschehen am zutreffendsten beschreibt. So ermittelten *Kadlec et al.* ⁸⁰⁾, nachdem sich in experimentellen Untersuchungen ergab, daß der Porenausnutzungsgrad bei der SO_3 -Synthese nicht vom Umsatzgrad abhängt, sondern für praktische Bedingungen nur eine Funktion des Thiele-Moduls ist, einfache empirische Gleichungen, indem sie für einen Satz von zusammengehörigen Werten von Porenausnutzungsgrad und Thiele-Modul aus 25 möglichen Gleichungstypen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die besten Beziehungen auswählten.

Dabei ergab sich für einen Bereich des Thiele-Moduls von 3,0–400 bei konstanter Temperatur

$$\eta = \frac{\phi_s + C}{A \phi_s + B} \quad (145)$$

mit den Konstanten $A = 8,525$; $B = 539,706$; $C = 503,004$. Für Werte des Thiele-Moduls $\phi_s > 400$ erhält man

$$\eta = A \cdot \phi_s^B \quad (146)$$

mit den Konstanten $A = 3,829$; $B = -0,467$.

Für die NH_3 -Synthese haben *Dyson und Simon* ⁴¹⁾ die empirische Beziehung

$$\eta = b_0 + b_1 T + b_2 y + b_3 T^2 + b_4 y^2 + b_5 T^3 + b_6 y^3 \quad (147)$$

angegeben, wobei y den Umsatzgrad des Stickstoffs und b_i die druckabhängigen Konstanten, die in Abhängigkeit vom Gesamtdruck in Tabelle 13 wiedergegeben sind, bezeichnet. Der Einfluß des Druckes auf den Porenausnutzungsgrad ist derart, daß bei höherem Druck der Porenausnutzungsgrad erniedrigt wird.

Tabelle 13. Konstanten der Gl. (147) ⁴¹⁾

| Druck [atm] | b_0 | b_1 | b_2 | b_3 | b_4 | b_5 | b_6 |
|----------------|---------|--------|-------|------------------------|---------|-----------------------|--------|
| 150 | -17,539 | 0,0769 | 6,900 | $-1,082 \cdot 10^{-4}$ | -26,424 | $4,927 \cdot 10^{-8}$ | 38,937 |
| 225 | - 8,212 | 0,0377 | 6,190 | $-5,354 \cdot 10^{-5}$ | -20,869 | $2,379 \cdot 10^{-8}$ | 27,884 |
| 300 | - 4,675 | 0,0235 | 4,687 | $-3,463 \cdot 10^{-5}$ | -11,280 | $1,540 \cdot 10^{-8}$ | 10,466 |

Mit den Gl. (145)–(147) für die Poreausnutzungsgrade und den schon bekannten Beziehungen, die die reine Kinetik beschreiben, kann man auf einfache Weise bei den Rechnungen zur Dimensionierung von Reaktoren die Porendiffusionseinflüsse berücksichtigen.

I. Grenzen zwischen diffusionsbeeinflusstem und diffusionsfreiem Gebiet bei der heterogenen Katalyse

Wie in Kapitel I schon betont wurde, ist es im ersten Stadium einer systematischen Untersuchung einer heterogen-katalytischen Reaktion wichtig zu wissen, ob man es mit einem rein kinetischen Problem oder mit einem Problem, bei dem das Zusammenwirken von kinetischen und Transport-Phänomenen berücksichtigt werden muß, zu tun hat. Eine exakte Lösung dieser Fragestellung ist in den meisten Fällen sowohl theoretisch als auch experimentell sehr schwierig.

Nun ist der auf dem Gebiet der Katalyse arbeitende Chemiker in der Praxis nicht an einer zwar exakten aber sehr komplizierten Analyse interessiert, er verlangt vielmehr möglichst einfache Kriterien, die es ihm erlauben, relativ schnell die Grenzen zwischen diffusionsbeeinflusstem und diffusionsfreiem Gebiet bei seinem speziellen Problem festzulegen. Diese Kriterien sollen ihn ohne tieferes Eindringen in die Theorie der Porendiffusion in die Lage versetzen, mit Hilfe der physikalischen Daten des Katalysators und mit Ergebnissen kinetischer Vorversuche, die Größe des Einflusses der Transportphänomene auf die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit zu ermitteln. Es soll deshalb kurz skizziert werden, nach welchen Methoden man solche Kriterien entwickelt und wie sie angewendet werden ¹¹³⁾.

Es ist klar, daß man auf direktem Wege zu einer Einteilung in ein überwiegend von der Kinetik kontrolliertes Gebiet und in ein von Transportphänomenen beeinflusstes Gebiet kommt, wenn man die Gleichungen, mit denen sich nach den verschiedenen Modellvorstellungen die Vorgänge in einem porösen Kontakt beschreiben lassen, exakt löst. Aus den Lösungen, wie sie für einfache Fälle in den vorangegangenen Kapiteln gebracht

wurden, ergeben sich die interessierenden Bereiche. Wie in Kapitel II aber deutlich wurde, erhält man für den allgemeinen Fall, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit als nichtlinearer Ausdruck eingeht, eine Lösung nur durch analoge oder numerische Rechentechniken. *Petersen*¹¹³⁾ weist jedoch darauf hin, daß heute zwei allgemein gebräuchliche Methoden existieren, die prinzipiell eine Analyse der allgemeinen Gleichungen mit analytischen Methoden zulassen: Die Störungsrechnungsmethoden und die asymptotischen Methoden. Mit ihnen ist es möglich, sowohl den isothermen als auch den nichtisothermen Fall approximativ zu behandeln. Der Einfachheit halber soll hier nur der isotherme Fall beschrieben werden. Eine Zusammenstellung am Schluß des Kapitels enthält dann in Kurzfassung Kriterien sowohl für isotherme als auch für nichtisotherme Fälle.

Das Prinzip der hier angewendeten Störungsrechnungs-(Perturbations-)Methoden ist es, eine Lösung für den Porenausnutzungsgrad η in Form einer Reihe anzugeben, die für kleine Werte des Perturbationsparameters ϕ , des Thiele-Moduls, Gültigkeit besitzt (vgl. *Tinkler* und *Pigford*¹⁴⁹⁾). Dabei muß der nullte Term der Reihe selbstverständlich der von der Kinetik kontrollierte Wert des Porenausnutzungsgrades, nämlich 1,0, sein, während der erste Term dazu dient, den Porenausnutzungsgrad für vorliegende Transporteinflüsse zu korrigieren (vgl. Kurve II und III in Abb. 33).

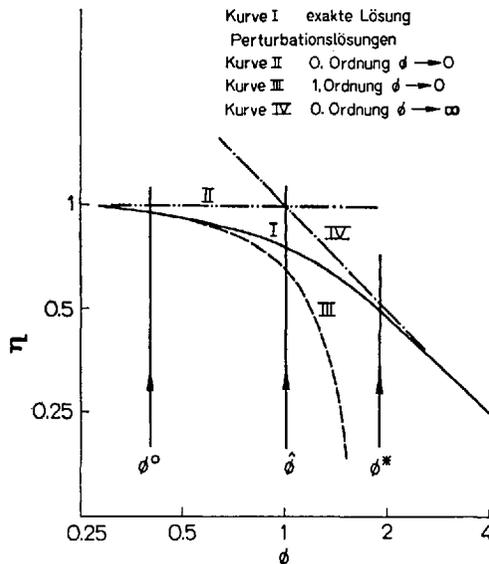


Abb. 33. Anwendung von Störungsrechnungsmethoden und asymptotischen Methoden bei der Ermittlung von Kriterien für die Porendiffusion¹¹³⁾

Dann legt man einen bestimmten Wert des Thiele-Moduls, z.B. ϕ^0 (vgl. Abb. 33), fest, für den der Porenausnutzungsgrad sich von dem kinetisch kontrollierten Wert 1,0 um einen noch vertretbaren aber beliebig wählbaren Wert, der gewöhnlich zu 0,05 angenommen wird, unterscheidet. Mit ϕ^0 läßt sich dann ein Kriterium der Art festlegen, daß für $\phi > \phi^0$ die Diffusion die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, während für $\phi < \phi^0$ der rein kinetische Bereich vorliegt. Mit der Perturbationsmethode erhält man also keine Aussage darüber, wie sich das System bei hohen Werten des Thiele-Moduls ϕ verhält. Bei den asymptotischen Methoden werden 2 Perturbationslösungen ermittelt, wobei die eine für kleine Werte von ϕ , die andere für große Werte von ϕ gültig ist. Die beiden nullten Lösungen dieser Perturbationsreihen für den Porenausnutzungsgrad als Funktion des Thiele-Moduls (vgl. Kurve II und IV in Abb. 33) schneiden sich bei einem bestimmten Wert von ϕ , z. B. bei $\hat{\phi}$ in Abb. 33. Die Größe dieses kritischen Thiele-Moduls $\hat{\phi}$ hängt also nicht von einer beliebigen Entscheidung ab, sondern ergibt sich aus der Art der Kinetik in den entsprechenden Differentialgleichungen. Das Gebiet wird also auch bei dieser Methode in zwei Bereiche eingeteilt: Ein vorwiegend diffusionsbeeinflusster Bereich für $\phi > \hat{\phi}$ und ein kinetisch kontrollierter Bereich für $\phi < \hat{\phi}$.

Aus der Art der Ableitung dieser verschiedenen Kriterien kann man nicht erwarten, daß ϕ^0 und $\hat{\phi}$ zusammenfallen. Während $\hat{\phi}$ normalerweise in ein Übergangsbereich zwischen einem rein kinetischen und einem rein diffusionsbeeinflussten Bereich fällt, liegt ϕ^0 an der oberen Grenze des rein kinetischen Bereiches (vgl. Abb. 33). Im Prinzip kann man auch, wie in Abb. 33 gezeigt wird, ein weiteres Kriterium mit ϕ^* entwickeln, um eine obere Grenze von ϕ festzulegen, oberhalb derer das System in rein diffusionsbeeinflussten Gebiet verbleibt.

Der Vorteil der asymptotischen Methode liegt darin, daß ihr Benutzer Informationen über den Gesamtbereich des Thiele-Moduls ϕ erhält, weil man das Verhalten von η als Funktion von ϕ sowohl bei kleinen als auch bei großen Werten von ϕ kennt.

Will man das Kriterium, das auf $\hat{\phi}$ basiert, anwenden, muß ϕ für das interessierende katalytische System bestimmt werden; gilt $\phi < < \hat{\phi}$, sind Transporteinflüsse zu vernachlässigen; gilt $\phi > > \hat{\phi}$, müssen Transporteinflüsse auf jeden Fall berücksichtigt werden. Liegt aber $\phi \approx \hat{\phi}$ vor, muß man ausführlichere numerische Berechnungen anstellen, um an Hand von exakten Lösungen zu entscheiden, ob und wie Transporteinflüsse zu berücksichtigen sind. Nur in diesem Fall ist also eine eingehendere Untersuchung des Systems auf Transporteinflüsse nötig ¹²⁾.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend ist die Kritik von *Schneider* und *Mitschka* ¹³⁶⁾ und *Hudgins* ⁷⁰⁾ an dem allgemeinen Kriterium von *Petersen* ^{111,112)}, das auf einer asymptotischen Methode basiert, unbe-

gründet (*Petersen* wendet sein Kriterium auf die Daten von *Austin* und *Walker* ¹⁰) an).

Auch in diesem Kapitel sollen abschließend die wichtigsten *Kriterien* in einer kurzen Zusammenstellung erfaßt werden, da eine Einteilung dieser Art einem schnellen Überblick über die auf diesem Gebiet bisher erschienenen Arbeiten ermöglicht. Gleichzeitig ist in dieser Zusammenstellung vermerkt, nach welcher der oben beschriebenen Methoden die Kriterien entwickelt wurden. Die einzelnen Kriterien für die Abwesenheit von Stoff- und/oder Wärmetransporteinflüssen bei einer heterogen-katalytischen Reaktion sind:

1. Weisz-Prater-Kriterium^{160,161)}

$$\Phi \leq 0,3; 1,0; 6,0 \text{ für } n = 2; 1; 0 \quad (148)$$

Das Kriterium gilt für isotherme Bedingungen.

2. Weisz und Hicks ¹⁶²⁾

$$\Phi_{\text{exp}} [\gamma \beta / (1 + \beta)] < 1 \quad (149)$$

Das Kriterium legt Bedingungen fest, unter denen die Reaktion frei von Stoff- und Wärmetransporteinflüssen ist.

3. *Petersen* ^{111,112)} (asymptotische Methode)

$$\phi \leq \phi^* = \sqrt{2} \left\{ \int_0^1 R''(Y) dY \right\}^{1/2} \quad (150)$$

wobei $R''(Y)$ eine dimensionslose Form der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung darstellt. Das Kriterium gilt für den allgemeinen Fall. Für eine endotherme oder exotherme Reaktion 1. Ordnung ergibt sich daraus z. B.:

$$\phi \leq \phi^* = \frac{\sqrt{2} \exp(\gamma \beta / 2)}{|\gamma \beta|} \{ 1 - (\gamma \beta + 1) \exp(-\gamma \beta) \}^{1/2} \quad (151)$$

4. *Aris* ⁷⁾ (asymptotische Methode)

$$d_p < \{ 3D(1)/100 |R'(1)| \}^{1/2} \quad (152)$$

wobei $D(1)$ bzw. $R'(1)$ die Werte des Diffusionskoeffizienten bzw. der 1. Ableitung der Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche bedeuten. *Aris* gibt hier also für den allgemeinen Fall direkt eine Grenze für die noch diffusionsfreie Katalysatorabmessung d_p an.

5. *Bischoff* ^{16,19)} (asymptotische Methode)

$$\frac{r_{\text{obs}} R^2 g(c_s)}{2 \int_{c_{\text{eq}}}^{c_s} D_e(c) \cdot g(c) dc} < 1 \quad (153)$$

wobei $g(c)$ eine beliebige Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungsform ohne die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante bedeutet.

6. *Anderson* ⁴⁾ (Perturbationsmethode)

$$\underbrace{|\Delta H_r| \cdot r_{\text{obs}} \cdot \frac{R^2}{T_s \lambda_e}}_{\text{DaII}} < \frac{3}{4} \frac{R_g T_s}{E} \quad (154)$$

Hier ist DaII die 2. Damköhler-Kennzahl. Ist dieses Kriterium erfüllt, kann man mit einem isothermen Verhalten des Kontaktkorns rechnen.

7. *Hudgins* ⁷⁰⁾ (Perturbationsmethode)

$$\underbrace{r_{\text{obs}} \cdot \frac{R^2}{c_s D_e}}_{\text{DaI}} < \frac{1}{C_s} \frac{r(c_s)}{r'(c_s)} \quad (155)$$

Die Größe DaI ist die 1. Damköhler-Kennzahl.

Die Beziehung gilt für beliebige Reaktionsgeschwindigkeits-Ausdrücke in isothermen Fall.

Ein Werturteil über die Brauchbarkeit der einzelnen Kriterien abzugeben, ist hier nicht möglich, da bisher nur das Weisz-Prater-Kriterium eine breitere Anwendung gefunden hat. Die Mängel, die sich bei der Anwendung dieses Kriteriums gezeigt haben, machten die Aufstellung obiger allgemein gültiger Kriterien notwendig. Denn wie in Kapitel III D. schon zum Ausdruck kam, führt das einfache Weisz-Prater-Kriterium unter anderem dann zu falschen Ergebnissen, wenn Produktadsorption die Reaktionsgeschwindigkeit stark hemmt ^{75,112,125,126,133}. Dann nämlich tritt selbst bei einem sehr kleinen Konzentrationsgradienten des Reaktanden am Poreneingang — was nach dem Weisz-Prater-Kriterium $\eta \approx 1$ zur Folge hätte — schon eine starke Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit des Porenausnutzungsgrades ein.

IV. **Schlußbetrachtung**

Diese Übersicht war in der ersten Konzeption so angelegt, daß sie einen Überblick über das Gesamtgebiet der gleichzeitigen Diffusion und Reaktion innerhalb poröser Kontakte geben sollte. Bei der Zusammenstellung der Arbeiten, die auf diesem Gebiet in dem relativ kurzen Zeitraum der letzten 5 bis 6 Jahre erschienen sind, zeigte sich jedoch, daß eine solche Gesamtübersicht in dem zur Verfügung stehenden Rahmen nicht mehr möglich ist. Selbstverständlich konnte auch auf Einzelheiten bei mathematischen Ableitungen nicht eingegangen werden.

Der Beitrag beschränkt sich im wesentlichen auf zwei große Kapitel, die nichtisotherme und die isotherme gleichzeitige Diffusion und Reaktion in porösen Kontakten. In Kapitel II über die nichtisotherme innere Diffusion werden an Hand einer exakten mathematischen Analyse des

allgemeinen stationären und instationären Falles vor allen Dingen theoretisch interessante Probleme behandelt und die Kompliziertheit der Gleichungen und Ableitungen demonstriert, die sich bei einer möglichst allgemeinen Beschreibung der Phänomene ergeben. Als wichtiges Ergebnis dieses Kapitels muß man festhalten, daß die theoretisch abgeleiteten Phänomene wie z.B. die Möglichkeit mehrerer stationärer Zustände eines Systems, große Übertemperaturen im Korn, usw. in den meisten Fällen aus physikalischen Gründen nicht zu realisieren sind. Es läßt sich also fast immer mit guter Näherung mit dem isothermen Fall rechnen.

In Kapitel III wird bei der Behandlung der isothermen Fälle von gleichzeitiger Diffusion und Reaktion deutlich, welche Vielfalt von Möglichkeiten zur Erweiterung der einfachen Modelle durch Verfeinerungen und Berücksichtigung zusätzlicher Effekte besteht. Besondere Schwerpunkte werden in diesem Kapitel einmal auf die Berücksichtigung von komplizierten Reaktionsgeschwindigkeitsausdrücken — vornehmlich nach dem Langmuir-Hinshelwood-Typ — zum anderen auf die Berücksichtigung von Oberflächendiffusionseffekten gelegt.

In Kapitel III I. werden Kriterien zur Festlegung der Grenzen zwischen diffusionsbeeinflusstem und diffusionsfreiem Gebiet behandelt.

Eine Kombination der gesondert beschriebenen Modellverfeinerungen und der jeweils berücksichtigten Einzeleffekte, die in gewissem Maße bei jeder heterogen-katalytischen Reaktion in porösen Kontakten zu beachten ist, dürfte einer weiteren theoretischen Untersuchung dadurch verwehrt bleiben, daß dabei der mathematische Aufwand stark anwächst und gleichzeitig die Anschaulichkeit verlorengeht. In diesem Fall ist dann die Frage zu stellen, ob das ursprünglich wegen seiner Einfachheit angewendete „Porenausnutzungsgradkonzept“ überhaupt in diesem Zusammenhang noch nützlich und sinnvoll ist.

Zusammenfassend kann man dem Praktiker folgende Empfehlung geben: Zunächst muß mit einem der in Kapitel III I. angegebenen Kriterien entschieden werden, ob überhaupt mit Diffusionseinflüssen zu rechnen ist oder nicht. Liegt eine Behinderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusionseinflüsse vor, muß anhand von charakteristischen Daten des Katalysator-Reaktionssystems festgelegt werden, welcher Aufwand getrieben werden muß und welche der oben angeführten Modelle eingesetzt werden sollen. Als oberster Grundsatz sollte immer gelten, möglichst einfache Ausdrücke mit wenigen Parametern zu verwenden. Nur in Sonderfällen, z.B. bei der Behinderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Produktadsorption, wird es sich lohnen, größeren mathematischen Aufwand zu treiben und kompliziertere Modelle anzuwenden.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Hofmann für die Unterstützung bei der Abfassung dieses Beitrages danken.

V. Symbolverzeichnis

- a* Konstante zur Definition der Partikelform
- a, b* Konstanten definiert in Gl. (46)
- A, B, R, S, X, Y* Reaktionskomponenten
- B₁* Adsorptionskonstante in einer Langmuir-Hinshelwood-Gleichung
- c* Konzentration einer Komponente; *c_A* für Spezies *A*; *c_s* an der Kontaktkornoberfläche; *c_{eq}* im Gleichgewichtszustand (gmol/cm³)
- c_{ads}* Konzentration der adsorbierten Substanz je Flächeneinheit der Oberfläche des Adsorbenten (gmol/cm²)
- c_p* spezifische Wärme des Kontaktkorns bei konstantem Druck (cal/g · °K)
- C₁, C₂* Konstanten in Gl. (43)
- D* Integrationskonstante (vgl. Gl. (29))
- DGL Kurzschreibweise für Differentialgleichung
- d_p* Partikeldurchmesser (cm)
- DaI Dimensionslose 1. Damköhler-Kennzahl; $DaI = \frac{r_{obs} \cdot R^2}{c_s \cdot D_e}$
- DaII Dimensionslose 2. Damköhler-Kennzahl; $DaII = |\Delta H_r| \cdot r_{obs} \cdot \frac{R^2}{T_s \lambda_e}$
- D_b* binärer molekularer Diffusionskoeffizient (cm²/sec)
- D_e* effektiver Gesamtdiffusionskoeffizient im Katalysatorkorn; *D_{te}* der *i*-ten Komponente (cm²/sec)
- D_i* effektiver Diffusionskoeffizient in den Mikroporen (cm²/sec)
- D_α* effektiver Diffusionskoeffizient in den Makroporen (cm²/sec)
- D_{kA}* Knudsendiffusionskoeffizient der Komponente *A* (cm²/sec)
- D̄_{ka}* mittlerer Knudsendiffusionskoeffizient eines Gases in den Makroporen eines porösen Pellets (cm²/sec)
- D̄_{ki}* mittlerer Knudsendiffusionskoeffizient eines Gases in den Mikroporen eines porösen Pellets (cm²/sec)
- D_s* Oberflächendiffusionskoeffizient an den Porenwänden (cm²/sec)
- D_p* effektiver Diffusionskoeffizient im Gasraum der Poren (cm²/sec)
- D_{s, p}* effektiver Diffusionskoeffizient der Oberflächendiffusion (Gl. (144)) (cm²/gmol² · sec)
- E* Aktivierungsenergie (cal/gmol)
- E₀* Aktivierungsenergie im kinetischen Bereich (cal/gmol)

| | |
|--------------|---|
| E_D | Temperaturkoeffizient des effektiven Diffusionskoeffizienten (cal/gmol) |
| ΔH_r | Reaktionswärme (cal/gmol) |
| $I_n(x)$ | modifizierte <i>Besselsche</i> Funktion n-ter Ordnung |
| $J_n(x)$ | <i>Besselsche</i> Funktion erster Art n-ter Ordnung |
| k_c | Stoffübergangskoeffizient für den Übergang vom Kern der strömenden Phase an die Partikeloberfläche (cm/sec) |
| k | volumenbezogene wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (gmol/cm ³ ·sec) |
| k_w | massenbezogene wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (gmol/g·sec) |
| k_0 | wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für eine Reaktion n-ter Ordnung (gmol ⁽¹⁻ⁿ⁾ /sec · (cm ³) ⁽¹⁻ⁿ⁾) |
| k_n | wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstante speziell für Langmuir-Hinshelwood-Gleichungstypen (gmol/sec · cm ³ · (atm) ⁿ) |
| k_s | wahre Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für eine Oberflächenreaktion 1. Ordnung (cm/sec) |
| K | Gleichgewichtskonstante für eine reversible Reaktion |
| K_i | Adsorptionsgleichgewichtskonstante für die i-te Komponente bei einer Langmuir-Hinshelwood-Beziehung (atm ⁻¹) |
| K_H | Gleichgewichtskonstante der Adsorption (cm ³ /g) |
| L | halbe Länge einer Katalysatorpore (cm) |
| Lw | <i>Lewis</i> sche Kennzahl; $Lw = \frac{\lambda_e}{\rho_P c_p D_e}$ |
| m | stöchiometrischer Koeffizient bei der Reaktion $A \rightarrow mB$ |
| n | Reaktionsordnung |
| N_i | Diffusionsgeschwindigkeit der Komponente i (gmol/cm ² ·sec) |
| N_{ads} | Oberflächenfluß (Gl. (143)) (gmol/cm ² ·sec) |
| Nu | <i>Nusselt</i> sche Kennzahl; $Nu = \frac{\alpha R}{\lambda}$ |
| P | Gesamtdruck (atm) |
| p_i | Partialdruck einer Komponente; p_{i0} im Kornzentrum; p_{is} an der Kornoberfläche; $p_{i,eq}$ im Gleichgewicht (atm) |
| \dot{q} | Stoffstrom (gmol/cm ² ·sec) |
| R | Kennzeichnende Abmessung für die Partikelform; Radius der Kugel, Radius des Zylinders bzw. halbe Dicke der Platte (cm) |

| | |
|----------------|---|
| R_g | Gaskonstante ($\text{cm}^3 \cdot \text{atm} / \text{gmol} \cdot ^\circ\text{K}$) |
| \bar{r} | wahrscheinlichster Porenradius (cm) |
| r_p | Porenradius (cm) |
| \bar{r}_{pa} | mittlerer Radius für die Diffusion in den Makroporen (cm) |
| \bar{r}_{pi} | Mittlerer Radius für die Diffusion in den Mikroporen (cm) |
| r | Reaktionsgeschwindigkeit; r_i der Komponente i ; r_{obs} beobachtete auf das Katalysatorvolumen bezogene Reaktionsgeschwindigkeit ($\text{gmol} / \text{cm}^3 \cdot \text{sec}$) |
| S_p | äußere Kontaktkornoberfläche (cm^2) |
| Sh | Sherwood'sche Kennzahl; $Sh = \frac{k_c R}{D_b}$ |
| T | Temperatur; T_s an der Kontaktkornoberfläche ($^\circ\text{K}$) |
| t | Zeit (sec) |
| V_p | Volumen des Kontaktkorns (cm^3) |
| V_M | Makroporenvolumen (cm^3) |
| V_m | Mikroporenvolumen (cm^3) |
| V_{mp} | Volumen eines Mikropartikels (cm^3) |
| x | Längenkoordinate (cm) |
| Y | dimensionslose Konzentration; $Y = c/c_s$ |
| y | Molenbruch; y_i der Komponente i |

Griechische Buchstaben

| | |
|-----------------|--|
| α | Wärmeübergangskoeffizient vom Kern der strömenden Phase an die Partikeloberfläche ($\text{cal} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{K}$) |
| α | Exponent zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von Konzentration und Diffusionskoeffizient |
| α | Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten bei einer Reaktion $A \rightarrow B$; $\alpha = 1 + N_B / N_A$ (Gl. (135–138)) |
| β | Wärmebildungsparameter; $\beta = \frac{(-\Delta H_r) \cdot c_s \cdot D_e}{\lambda_e \cdot T_s}$ |
| γ | dimensionslose Aktivierungsenergie; $\gamma = E / R_g \cdot T_s$ |
| δ | modifizierter Thiele-Modul; $\delta = \phi^2 \cdot (\gamma \beta)$ |
| ε | Partikelporosität |
| ε_a | Makroporenleerraumanteil im Katalysatorpellet |
| ε_i | Mikroporenleerraumanteil im Katalysatorpellet |

| | |
|------------------|--|
| ε_s | Feststoffanteil im Katalysatorpellet |
| ζ | Temperaturfunktion; $\zeta = T/T_s$ |
| η | Porenausnutzungsgrad für unimodale Porengrößenverteilung |
| η_t | Porenausnutzungsgrad für die Mikropartikel |
| η_g | Gesamtporenausnutzungsgrad für das Mikro-Makroporensystem |
| η' | Porenausnutzungsgrad bei Berücksichtigung einer Volumenänderung |
| ϑ | Winkel in Kugelkoordinaten |
| Θ | dimensionslose Temperatur; $\Theta = \frac{E}{R_g \cdot T_s^2} (T - T_s)$ |
| λ | Wärmeleitfähigkeit (cal/cm · sec · °K) |
| λ_e | effektive Wärmeleitfähigkeit des Partikels (cal/cm · sec · °K) |
| ν_i | stöchiometrische Koeffizienten |
| ξ | dimensionslose Koordinate; $\xi = x/R$ |
| ρ_P | Dichte des Katalysatorpartikels (g/cm ³) |
| σ | Volumenänderungsmodul; $\sigma = (m - 1)y_s$ |
| σ_r | Streuung der Porenradien |
| τ | dimensionslose Zeit; $\tau = \frac{t \cdot \lambda_e}{\rho_P \cdot c_p} R^{-2}$ |
| φ | Winkel in Kugelkoordinaten |
| ϕ | Thiele-Modul; $\phi = R \sqrt{\frac{k_0 c_s^{(n-1)}}{D_e}}$; ϕ_s für die Kugel; ϕ_c für den unendlichen Zylinder; ϕ_L für die unendliche flache Platte |
| ϕ_p | Thiele-Modul nach Aris (Gl. (103)) |
| ϕ_{pn} | Allgemeiner Thiele-Modul (Gl. (104)) |
| $\phi_1(\phi_2)$ | untere (bzw. obere) Grenze des Thiele-Moduls, bei dem mehrere Lösungen existieren |
| Φ | modifizierter Thiele-Modul (Gl. (106)) |
| Φ' | modifizierter Thiele-Modul nach Aris (Gl. (106a)) |
| Φ_L | modifizierter Thiele-Modul für die unendliche flache Platte |
| ∇^2 | Laplacescher Operator |
| ∇ | Differentialoperator |

Indizes

A, B, R, S, X, Y Komponenten

B Wert im Kern der strömenden Phase

eq Wert im Gleichgewicht

t Anfangswert

krit kritische Bedingungen

max Maximalwert

min Minimalwert

s Wert an der Oberfläche des Kontaktkorns

0 Wert im Kontaktkornzentrum

< > Mittelwert

*()** Wert im stationären Zustand

(1) Wert an der Kornoberfläche ($x/R = 1$)

(0) Wert im Kornzentrum ($x/R = 0$)

VI. Literatur

- 1) *Akehata, T., S. Namkoong, H. Kubota, and M. Shindo*: Can. J. Chem. Eng. 39, 127 (1961).
- 2) *Alcorn, W. R., and T. K. Sherwood*: J. Catalysis 6, 288 (1966).
- 3) *Amundson, N. R., and R. L. Raymond*: A. I. Ch. E. J. 11, 339 (1965).
- 4) *Anderson, J. B.*: Chem. Eng. Sci. 18, 147 (1963).
- 5) *Aris, R.*: Chem. Eng. Sci. 6, 262 (1957).
- 6) —, and *N. R. Amundson*: Chem. Eng. Sci. 7, 121 (1958).
- 7) — *Ind. Eng. Chem., Fundamentals* 4, 227 (1965); *ibid.* 4, 487 (1965).
- 8) — *Chem. Eng. Sci.* 24, 149 (1969).
- 9) *Atkinson, B., and I. S. Daoud*: Trans. Inst. Chem. Engrs. (London) 46, 19 (1968).
- 10) *Austin, L. G., and P. L. Walker, Jr.*: A. I. Ch. E. J. 9, 303 (1963).
- 11) *Baccareda, M., R. Tartarelli, F. Morelli, M. Giorgini, and A. Lucchesi*: IV. Int. Cong. Cat., Moskau, 1968, Symp. III, paper 4.
- 12) *Balder, J. L., and E. E. Petersen*: J. Catalysis 11, 195 (1968).
- 13) *Basmadjian, D.*: J. Catalysis 2, 440 (1963).
- 14) *Beek, J.*: A. I. Ch. E. J. 7, 337 (1961).
- 15) *Biener, R., u. D. Gelbin*: Chem. Tech. (Berlin) 19, 207 (1967).
- 16) *Bischoff, K. B.*: A. I. Ch. E. J. 11, 351 (1965).
- 17) — *Ind. Eng. Chem., Fundamentals* 5, 135 (1966).
- 18) — *Ind. Eng. Chem., Fundamentals* 5, 285 (1966).
- 19) — *Chem. Eng. Sci.* 22, 525 (1967).
- 20) — *Chem. Eng. Sci.* 23, 451 (1968).

- 21) *Bođrov, I. M., L. O. Apelbaum, and M. I. Temkin*: Kinetics Catal. (USSR) (English Transl.) 8, 696 (1967).
- 22) *Brinkley, R. G.*: M. S. thesis, Univ. California, Berkeley (June, 1965). — *Brinkley, R. G., and E. E. Petersen*: Paper presented at 58th. Ann. Am. Inst. Chem. Engrs. meeting, Philadelphia (Dec. 5—9, 1965).
- 23) *Butt, J. B.*: A. I. Ch. E. J. 9, 707 (1963); *ibid.* 10, 144 (1964); *ibid.* 10, 430 (1964).
- 24) — Chem. Eng. Sci. 21, 275 (1966).
- 25) —, and *J. P. Irving*: Nature 212, 1039 (1966).
- 26) —, and *R. N. Foster*, Ind. Eng. Chem., Fundamentals 8, 171 (1969).
- 27) *Carberry, J. J.*: A. I. Ch. E. J. 7, 350 (1961).
- 28) — A. I. Ch. E. J. 8, 557 (1962).
- 29) — IV. Int. Cong. Cat., Moskau, 1968, Symp. III, paper 3.
- 30) — Ind. Eng. Chem. 61 (2), 51 (1969).
- 31) *Caretto, L. S., and K. Nobe*: A. I. Ch. E. J. 15, 18 (1969).
- 32) *Carlsaw, H. S., and J. C. Jaeger*: Conduction of Heat in Solids. Oxford: Univ. Press 1947.
- 33) *Churchill, R. V.*: J. Math. Phys. 33, 165 (1954).
- 34) *Coberly, C. A., and W. R. Marshall*: Chem. Eng. Progr. 47, 141 (1951).
- 35) *Copple, J.*: J. Inst. Elec. Engrs. (London) 85, 56 (1939).
- 36) *Cunningham, R. A., and J. M. Smith*: A. I. Ch. E. J. 9, 419 (1963).
- 37) —, *J. J. Carberry, and J. M. Smith*: A. I. Ch. E. J. 11, 636 (1965).
- 38) *Dacey, J. R.*: Ind. Eng. Chem. 57, (6), 27 (1965).
- 39) *Damköhler, G.*: Der Chemie-Ing. 3, 430 (1937).
- 40) — Z. Physik. Chem. A 193, 16 (1943).
- 41) *Dyson, D. C., and J. M. Simon*: Ind. Eng. Chem., Fundamentals 7, 605 (1968).
- 42) *Foster, R. N., and J. B. Butt*: Paper at ACS 152 nd National Meeting, New York 1966.
- 43) —, *H. Bliss, and J. B. Butt*: Ind. Eng. Chem., Fundamentals 5, 579 (1966).
- 44) —, and *J. B. Butt*: Ind. Eng. Chem., Fundamentals 6, 481 (1967).
- 45) *Frank-Kamenetsky, D. A.*: Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics. Princeton: Princeton Univ. Press 1955.
- 46) *Gau, G., et P. Le Goff*: Genie Chim. 700, 1414 (1968).
- 47) *Gavalas, G. R.*: Chem. Eng. Sci. 21, 477 (1966).
- 48) *Gelbin, D.*: Chem. Tech. (Berlin) 18, 200 (1966).
- 49) —, u. *K. Fiedler*: Chem. Tech. (Berlin) 19, 400 (1967).
- 50) — Chem. Eng. Sci. 23, 41 (1968).
- 51) *Glaser, V., and I. Rousár*: Collection Czech. Chem. Commun. 31, 2137 (1966).
- 52) *Gorring, R. L.*: J. Catalysis 6, 158 (1966).
- 53) *Gunn, D. J.*: Chem. Eng. Sci. 21, 383 (1966).
- 54) — Chem. Eng. Sci. 22, 1439 (1967).
- 55) *Gupta, V. P., and W. J. M. Douglas*: Can. J. Chem. Eng. 45, 117 (1967).
- 56) — — A. I. Ch. E. J. 13, 883 (1967).
- 57) *Gurevich, V. R., M. A. Dalin, K. M. Arutyunova, and I. A. Lagernaya*: IV. Int. Cong. Cat., Moskau, 1968, Symp. III, paper 27.
- 58) *Hartmann, J. S., G. W. Roberts, and C. N. Satterfield*: Ind. Eng. Chem., Fundamentals 6, 80 (1967).
- 59) *Hawthorn, R. D.*: A. I. Ch. E. Meeting, New York, December 1961.
- 60) *Hawtin, P., and R. Murdoch*: Chem. Eng. Sci. 19, 819 (1964).
- 61) *Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss, and R. B. Bird*: Molecular Theory of Gases and Liquids, S. 516. New York: Wiley 1964.
- 62) *Hlavdčěk, V., and M. Marek*: Collection Czech. Chem. Commun. 32, 4004 (1967).
- 63) — — Collection Czech. Chem. Commun. 33, 506 (1968).

- 64) *Hlavdžek, V.*, and *M. Marek*: Chem. Eng. Sci. 23, 865 (1968).
 65) — —, and *M. Kubíček*: Chem. Eng. Sci. 23, 1083 (1968).
 66) — — 4th. European Symp. on Chemical Reaction Engineering (Brüssel 1968).
 67) — Privatmitteilung.
 68) —, *M. Kubíček*, and *M. Marek*: J. Catalysis, 15, 17 (1969); *ibid.* 15, 31 (1969)
 69) *Hoog, H.*: III. Int. Cong. Cat., Amsterdam 1964, S. 7.
 70) *Hudgins, R. R.*: Chem. Eng. Sci. 23, 93 (1968).
 71) *Hugo, P.*: Chem. Eng. Sci. 20, 187 (1965).
 72) — Chem. Eng. Sci. 20, 385 (1965); *ibid.* 20, 975 (1965).
 73) —, and *R. Müller*: Chem. Eng. Sci. 22, 901 (1967).
 74) —, u. *E. Wicke*: Chem.-Ingr.-Tech. 40, 1133 (1968).
 75) *Hutchings, J.*, and *J. J. Carberry*: A. I. Ch. E. J. 12, 20 (1966).
 76) *Hwang, S.-T.*, and *K. Kammermeyer*: Can. J. Chem. Eng. 44, 82 (1966).
 77) — A. I. Ch. E. J. 14, 809 (1968).
 78) *Ivanov, A. A.*, *G. K. Boreskov*, and *V. S. Beshkov*: IV. Unt. Cong. Cat., Moskau, 1968, Symp. III, paper 21.
 79) *Jottrand, M. R.*: Genie Chim. 95, 661 (1966).
 80) *Kadlec, B.*, *A. Regner, J. Vosolsobě*, and *V. Pour*: IV. Int. Cong. Cat., Moskau, 1968, Symp. III, paper 20.
 81) *Kao, H. S.-P.*, and *C. N. Satterfield*: Ind. Eng. Chem., Fundamentals 7, 664 (1968).
 82) *Kasaoka, S.*, *Y. Sakata*, and *M. Otono*: Chem. Eng. (Japan) 31, 710 (1967).
 83) *Knudsen, C. W.*, *G. W. Roberts*, and *C. N. Satterfield*: Ind. Eng. Chem., Fundamentals 5, 325 (1966).
 84) *Koros, R. M.*, and *E. J. Nowak*: Chem. Eng. Sci. 22, 470 (1967).
 85) *Krasuk, J. H.*, and *J. M. Smith*: Ind. Eng. Chem., Fundamentals 4, 102 (1965).
 86) *Kuo, J. W. C.*, and *N. R. Amundson*: Chem. Eng. Sci. 22, 443 (1967).
 87) —, and *J. Wei*: A. I. Ch. E. J. 13, 657 (1967).
 88) *Letts, R. W. M.*: Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1962.
 89) *Liu, S.-L.*, and *N. R. Amundson*: Ind. Eng. Chem., Fundamentals 2, 183 (1963).
 90) *Luss, D.*, and *N. R. Amundson*: Chem. Eng. Sci. 22, 253 (1967).
 91) — — A. I. Ch. E. J. 13, 759 (1967).
 92) — — Ind. Eng. Chem., Fundamentals 6, 457 (1967).
 93) — Chem. Eng. Sci. 23, 1249 (1968).
 94) — Chem. Eng. Sci. 24, 879 (1969).
 95) *Maymó, J. A.*, and *R. E. Cunningham*: J. Catalysis 6, 186 (1966).
 96) —, and *J. M. Smith*: A. I. Ch. E. J. 12, 845 (1966).
 97) *Mc Guire, M. L.*, and *L. Lapidus*: A. I. Ch. E. J. 11, 85 (1965).
 98) *Miller, F. W.*, and *H. A. Deans*: A. I. Ch. E. J. 13, 45 (1967).
 99) *Mitschka, P.*, u. *P. Schneider*: Chem. Tech. (Berlin) 20, 609 (1968).
 100) — — u. *V. S. Beshkov*: wird veröffentlicht.
 101) *Montarnal, R.*: IV. Int. Cong. Cat., Moskau, 1968, Symp. III, paper 10.
 102) *Morelli, F.*, *M. Capovani*, and *R. Tartarelli*: Chim. Ind. (Milan) 48, 1073 (1966).
 103) *Nahas, N. C.*, and *J. E. Stice*: IV. Int. Cong. Cat., Moskau, 1968, Symp. III, paper 25.
 104) *Noller, H.*, *E. Hantke* u. *G. M. Schwab*: Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 36, 103 (1963).
 105) *Østergaard, K.*: Chem. Eng. Sci. 18, 259 (1963).
 106) *Otani, S.*, *N. Wakao*, and *J. M. Smith*: A. I. Ch. E. J. 10, 130 (1964).
 107) — — — A. I. Ch. E. J. 11, 446 (1965).
 108) —, and *J. M. Smith*: J. Catalysis 5, 332 (1966).
 109) *Petersen, E. E.*: Chem. Eng. Sci. 17, 987 (1962).

- 110) *Petersen, E. E., J. C. Friedly, and R. J. Devogelaere*: Chem. Eng. Sci. *19*, 683 (1964); *ibid.* *19*, 783 (1964).
- 111) — Chemical Reaction Analysis. Prentice Hall Inc. 1965.
- 112) — Chem. Eng. Sci. *20*, 587 (1965).
- 113) — Chem. Eng. Sci. *23*, 94 (1968).
- 114) *Pismen, L. M., u. J. I. Charhac*: Dokl. Akad. Nauk SSSR *168*, 632 (1966).
- 115) — — Dokl. Akad. Nauk. SSSR *179*, 397 (1968).
- 116) *Pour, V.*: IV. Int. Cong. Cat., Moskau, 1968, Symp. III, paper 23.
- 117) —, and *B. Kadlec*: Collection Czech. Chem. Commun. (im Druck).
- 118) *Prater, C. D.*: Chem. Eng. Sci. *8*, 284 (1958).
- 119) *Rao, M. R., and J. M. Smith*: A. I. Ch. E. J. *9*, 485 (1963).
- 120) — — A. I. Ch. E. J. *10*, 293 (1964).
- 121) —, *N. Wakao*, and *J. M. Smith*: Ind. Eng. Chem., Fundamentals *3*, 127 (1964).
- 122) *Relyea, D. L., and D. D. Perlmutter*: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. *7*, 261 (1968).
- 123) *Rester, S., and R. Aris*: Chem. Eng. Sci. *24*, 793 (1969).
- 124) *Rivarola, J. B., and J. M. Smith*: Ind. Eng. Chem., Fundamentals *3*, 308 (1964).
- 125) *Roberts, G. W., and C. N. Satterfield*: Ind. Eng. Chem., Fundamentals *4*, 288 (1965).
- 126) — — Ind. Eng. Chem., Fundamentals *5*, 317 (1966).
- 127) *Rony, P. R.*: Chem. Eng. Sci. *23*, 1021 (1968).
- 128) *Satterfield, C. N., and T. K. Sherwood*: The Role of Diffusion in Catalysis, Addison-Wesley Publishing Co. 1963.
- 129) —, and *H. Iino*: Ind. Eng. Chem., Fundamentals *7*, 214 (1968).
- 130) *Schilson, R. E., and N. R. Amundson*: Chem. Eng. Sci. *13*, 226 (1961); *ibid.* *13*, 237 (1961).
- 131) *Schmalzer, D. K.*: Chem. Eng. Sci. *24*, 615 (1969).
- 132) *Schneider, P., and P. Mitschka*: Collection Czech. Chem. Commun. *30*, 146 (1965).
- 133) — — Chem. Eng. Sci. *21*, 455 (1966).
- 134) — — Collection Czech. Chem. Commun. *31*, 1205 (1966).
- 135) — — Collection Czech. Chem. Commun. *31*, 3677 (1966).
- 136) — — Chem. Eng. Sci. *21*, 726 (1966).
- 137) — — IV. Int. Cong. Cat., Moskau, 1968, Symp. III, paper 7.
- 138) —, and *J. M. Smith*: A. I. Ch. E. J. *14*, 886 (1968).
- 139) *Slinko, M. G., O. A. Malinowskaja, and V. S. Beskov*: Chim. Promyslenost *42*, 641 (1967).
- 140) — IV. Int. Cong. Cat., Moskau, 1968, Symp. III, paper 2.
- 141) *Smith, J. M.*: A. I. Ch. E. J. *14*, 650 (1968).
- 142) *Tartarelli, R.*: Chim. Ind. (Milan) *48*, 723 (1966).
- 143) — Chim. Ind. (Milan) *49*, 620 (1967).
- 144) — e *F. Morelli*: Chim. Ind. (Milan) *49*, 745 (1967).
- 145) — — Ann. Chim. (Rome) (im Druck).
- 146) — Chim. Ind. (Milan) (im Druck).
- 147) *Thiele, E. W.*: Ind. Eng. Chem. *31*, 916 (1939).
- 148) *Tinkler, J. D., and A. B. Metzner*: Ind. Eng. Chem. *53*, 663 (1961).
- 149) —, and *R. I. Pigford*: Chem. Eng. Sci. *15*, 326 (1961).
- 150) *Wakao, N., and J. M. Smith*: Chem. Eng. Sci. *17*, 825 (1962).
- 151) —, *P. W. Selwood, and J. M. Smith*: A. I. Ch. E. J. *8*, 478 (1962).
- 152) —, *J. M. Smith, and P. W. Selwood*: J. Catalysis *1*, 62 (1962).
- 153) — — Ind. Eng. Chem., Fundamentals *3*, 123 (1964).
- 154) *Weaver, J. A., and A. B. Metzner*: A. I. Ch. E. J. *12*, 655 (1966).

G. Emig

- 155) *Weckman, jr., V. W.*, and *R. L. Goring*: *J. Catalysis* **4**, 260 (1965).
- 156) — *J. Catalysis* **5**, 44 (1966).
- 157) *Wei, J.*: *J. Catalysis* **3**, 299 (1964).
- 158) — *Chem. Eng. Sci.* **20**, 729 (1965).
- 159) — *Chem. Eng. Sci.* **21**, 1171 (1966).
- 160) *Weisz, P. B.*, and *C. D. Prater*: *Advan. Catalysis* **6**, 167 (1954).
- 161) — *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)* **11**, 1 (1957).
- 162) —, and *J. S. Hicks*: *Chem. Eng. Sci.* **17**, 265 (1962).
- 163) *Weychert, S.*, and *A. Urbanek*: *IV. Int. Cong. Cat. Moskau, 1968, Symp. III*, paper 22.
- 164) *Wheeler, A.*: *Advan. Catalysis* **3**, 241 (1951).
- 165) — *In: Catalysis, Vol. 2. New York: Reinhold Publ. Corp. 1955.*
- 166) *Wurzbacher, G.*: *J. Catalysis* **5**, 476 (1966).
- 167) *Zeldowitsch, J. B.*: *Acta Physicochim. URSS* **10**, 583 (1939).
- 168) *Zelenjak, T. J.*: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **171**, 266 (1966).
- 169) — *Differencialnyje uravnenija* **3**, 19 (1967).

Eingegangen am 24. Juni 1969

Gas-Gas-Gleichgewichte

Fluide Mischungen unter hohem Druck

Priv.-Doz. Dr. G. M. Schneider

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe *

Inhalt

| | |
|--|-----|
| I. Einleitung | 559 |
| II. Phasengleichgewichte in binären Systemen bei hohem Druck | 560 |
| 1. Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte | 563 |
| 2. Gas-Flüssig-Gleichgewichte | 567 |
| 3. Flüssig-Fest- und Gas-Fest-Gleichgewichte | 570 |
| III. Gas-Gas-Gleichgewichte | 572 |
| IV. Theorie der Gas-Gas-Gleichgewichte | 581 |
| 1. Phasentheoretische Deutung der Gas-Gas-Gleichgewichte | 582 |
| 2. Thermodynamische Behandlung der Gas-Gas-Gleichgewichte | 586 |
| 3. Theoretische Ansätze zur Beschreibung von Gas-Gas-Gleichgewichten | 589 |
| V. Experimentelle Ermittlung von Phasengleichgewichten in fluiden Mischsystemen bei hohem Druck | 592 |
| VI. Ausblick | 595 |
| VII. Literatur | 596 |

I. Einleitung

Durch die schnelle Entwicklung der Experimentiertechnik ist es möglich geworden, das Verhalten der Materie über immer größere Bereiche von Temperatur und Druck zu untersuchen. Besonders große Fortschritte sind in den letzten Jahrzehnten bei der Untersuchung der Phasengleichgewichte von reinen Stoffen und Mischungen unter hohem Druck erzielt worden. Hier wurde das vorhandene experimentelle Material bedeutend erweitert. Gleichzeitig konnten einige bis dahin unbekannte Phasentrennungssphänomene gefunden werden.

Ziel dieser zusammenfassenden Darstellung ist es, den heutigen Stand unserer Kenntnisse über das *Phasenverhalten fluidier Mischsysteme unter hohem Druck* darzulegen; dabei sollen besonders binäre Systeme bei Drucken oberhalb 300 bar^{a)} behandelt werden. Im Mittelpunkt

* Jetzige Adresse: Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Physikalische Chemie II

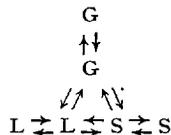
^{a)} 1 bar = 0,98692 atm = 1,01971 kg/cm²; 1 kilobar = 10³ bar; 1 megabar = 10⁶ bar.

werden die sogenannten Gas-Gas-Gleichgewichte stehen. Bei diesem bisher nur wenig untersuchten Typ des Zweiphasengleichgewichtes handelt es sich um Phasentrennungphänomene, die in fluiden Mischsystemen bei hohen Temperaturen (speziell oberhalb der kritischen Temperatur der reinen schwerflüchtigen Komponente) und hohem Druck vorkommen. Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß ihr Auftreten um so wahrscheinlicher ist, je verschiedener die reinen Komponenten eines Mischsystems in chemischer Konstitution, Molekülgröße, Molekülgestalt und/oder molekularen Wechselwirkungen sind. Da Gas-Gas-Gleichgewichte in den kommenden Jahren beträchtlich an theoretischem und praktischem Interesse gewinnen werden, ist eine zusammenfassende Darstellung des heutigen Standes der Forschung angebracht (vgl. *Zikkis und Rott* 128), *Schneider* 84, 85).

Um die mit Gas-Gas-Gleichgewichten verbundenen, verschiedentlich komplizierten Phänomene besser verständlich machen zu können, sollen in Abschnitt II zunächst einige grundlegende Erscheinungen, die bei den allgemein bekannten Formen des Phasengleichgewichtes in Mischsystemen (gasförmig-flüssig, gasförmig-fest, flüssig-flüssig, flüssig-fest) auftreten, kurz behandelt werden. In Abschnitt III werden dann speziell die Gas-Gas-Gleichgewichte besprochen und die bisher bekannten Beispiele angegeben. In Abschnitt IV.1 wird an ausgewählten Meßdaten gezeigt, wie die Gas-Gas-Gleichgewichte phasentheoretisch zu verstehen und in eine Systematik des Phasenverhaltens fluiden Mischsysteme unter hohem Druck einzuordnen sind. Der Abschnitt IV.2 bringt eine einführende thermodynamische Behandlung und der Abschnitt IV.3 die Diskussion einiger Ansätze zur theoretischen Beschreibung dieser interessanten Phasentrennungphänomene. In Abschnitt V wird kurz auf experimentelle Techniken zur Ermittlung von Phasengleichgewichten in fluiden Mischsystemen bei hohem Druck eingegangen.

II. Phasengleichgewichte in binären Systemen bei hohem Druck

Die verschiedenen Formen des Zweiphasengleichgewichtes in Mischsystemen lassen sich aus dem folgenden Diagramm ablesen.



Hier bedeutet G eine gasförmige (oder dampfförmige) Phase, L eine flüssige und S eine feste Phase. Es sind also Zweiphasengleichgewichte gasförmig-flüssig (LG), gasförmig-fest (SG), flüssig-flüssig (LL), flüssig-fest (LS), fest-fest (SS) und gasförmig-gasförmig (GG) möglich.

Phasengleichgewichte gasförmig-flüssig, gasförmig-fest, flüssig-fest und fest-fest treten auch bei Einstoffsystemen auf^{b)}. Im $p(T)$ -Zustandsdiagramm entsprechen ihnen die Dampfdruckkurve, die Sublimationsdruckkurve, die Schmelzdruckkurve und die Fest-Fest-Umwandlungskurve. Die ersten drei Gleichgewichtskurven treffen sich im *Tripelpunkt* gasförmig-flüssig-fest. Für den einfachst möglichen Fall sind $p(T)$ -Einstoffdiagramme schematisch in den Abb. 6a–6c eingezeichnet (gestrichelte Kurven).

Die Dampfdruckkurve einer reinen Substanz endet zu steigenden Temperaturen und Drucken am kritischen Punkt (KP). An einem *kritischen Punkt* werden alle intensiven Eigenschaften zweier Gleichgewichtsphasen gleich, d. h. die Phasen werden identisch; diese Definition gilt sowohl für reine Stoffe als auch für Mischungen. Am kritischen Punkt von Einstoffsystemen tritt eine Reihe von interessanten Phänomenen (Anomalien der Kompressibilität, der spezifischen Wärme, der Transportkoeffizienten, der Schallgeschwindigkeit und -absorption; Dichteschichtungen etc.) auf, die in der letzten Zeit viel untersucht und verschiedentlich im Zusammenhang kritisch diskutiert worden sind^{75,95}. Die kritischen Drucke reiner Substanzen sind nur selten größer als 200 bar (z. B. H₂O 225 bar; Hg 1550 bar).

Während für Fest-Fest-Umwandlungskurven ein kritischer Punkt bereits bei mindestens einer Substanz (Cer^{34a)}) beobachtet wurde, wurde ein kritischer Punkt für Schmelzdruckkurven zwar verschiedentlich theoretisch vorausgesagt aber noch in keinem Fall experimentell gefunden, obwohl für einige Stoffe Messungen bis einige hundert kilobar vorliegen (z. B. für H₂O bis ca. 200 kilobar und 450° C⁶²); bei Helium wurde die Schmelzdruckkurve bis zu Temperaturen vom 10fachen Wert der kritischen Temperatur gasförmig-flüssig verfolgt, ohne daß ein kritischer Punkt erreicht wurde^{6,22}. Im allgemeinen ist die Steigung der Schmelzdruckkurven positiv, in einigen Fällen (z. B. bei H₂O (Modifikation I), Bi, Ga, Sb, Ge etc.⁶) jedoch auch negativ. Bei Rb, Cs, C(Graphit) u. a. durchläuft die Schmelzdruckkurve Temperaturmaxima⁴². Bei He³ tritt ein Druckminimum auf^{c) 6}. Schmelzdruckkurven und Fest-Fest-Umwandlungskurven sind für viele Stoffe in statischen Experimenten bis einige hundert kilobar und in Stoßwellen bis einige megabar unter-

^{b)} Dabei werden einige Phänomene, die eine gewisse Ähnlichkeit mit Phasengleichgewichten besitzen und deren Druckabhängigkeit ebenfalls untersucht worden ist, wie Umwandlung flüssiger Kristalle^{68,70}, Gleichgewichtspolymerisationen und -depolymerisationen (z. B. bei Polymeren¹¹⁹), elementarem Schwefel⁹¹) etc.), Phasentrennung in Quantenflüssigkeiten etc. nicht berücksichtigt.

^{c)} An einem Temperaturextremum auf der Schmelzdruckkurve haben die flüssige und die feste Gleichgewichtsphase dieselbe Dichte, an einem Druckextremum dieselbe Entropie bzw. Enthalpie.

sucht worden ⁴²⁾; ein besonders interessantes Beispiel stellt die Ermittlung des Zustandsdiagrammes des Kohlenstoffs bis ca. 600 kilobar dar ^{7a)}.

Bei Mischsystemen kommen zu den genannten Formen des Phasengleichgewichtes noch die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte (LL) und die in den Abschnitten III und IV zu behandelnden Gas-Gas-Gleichgewichte (GG) hinzu.

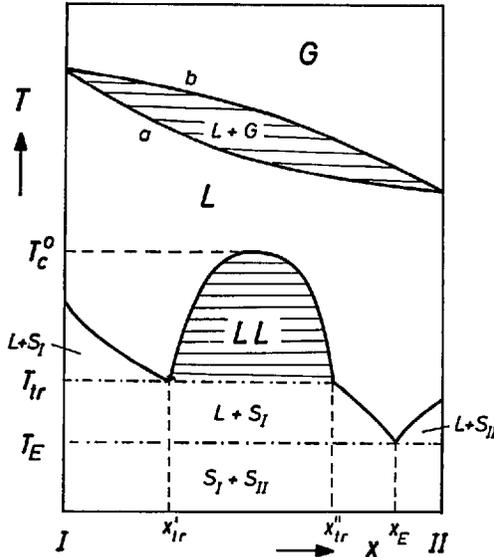


Abb. 1. Schematisches $T(x)$ -Zustandsdiagramm für $p = \text{const}$ bei einem binären System mit Entmischung in der flüssigen Phase (vgl. Text)

Zur Erläuterung der Phänomene zeigt Abb. 1 schematisch das isobare $T(x)$ -Zustandsdiagramm für ein binäres System in einem besonders vereinfachten Fall. Für das *isobare* $T(x)$ -Siedediagramm ist eine spindelförmige Gestalt angenommen, wie sie für Mischungen aus Substanzen gefunden wird, die in ihrer Konstitution sehr ähnlich sind und sich deutlich (wenn auch nicht zu stark) in ihren Siedetemperaturen unterscheiden ^{d)} (z. B. N_2-O_2 , n-Hexan-n-Octan, Methylcyclohexan-n-Heptan u. a.); hier verlaufen die Siedelinie (Kurve a) und die Taulinie (Kurve b) monoton zwischen den Siedetemperaturen der reinen Komponenten bei dem gewählten Druck p . Oberhalb der Taulinie ist eine gasförmige Phase,

^{d)} Die Ausbildung eines Azeotrops ist um so wahrscheinlicher, je ähnlicher die Siedetemperaturen der reinen Substanzen und je größer die Abweichungen der flüssigen Lösung vom idealen Mischungsverhalten sind.

unterhalb der Siedelinie eine flüssige Phase stabil; dazwischen liegt das Zweiphasengebiet gasförmig-flüssig. Selbstverständlich können Siede- und Taulinie auch Extremwerte (Azeotrope) durchlaufen, wobei die Extremwerte beider Kurven bei derselben Konzentration liegen müssen ^{28,66,78,98}). Beim Vorliegen von Flüssig-Flüssig-Entmischung treten bevorzugt Azeotrope mit Temperaturminimum im isobaren $T(x)$ -Diagramm auf z. B. Phenol-H₂O, Acetonitril-H₂O^{e)}; eine Zusammenstellung aller möglichen Formen gibt Rowlinson ⁷⁸⁾ u. a.

Für das schematische Zustandsdiagramm in Abb. 1 ist weiterhin Phasentrennung in zwei flüssige Phasen LL bei tieferen Temperaturen angenommen. Im vorliegenden Fall handelt es sich um eine *Mischungslücke* mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur T_c^0 ; es können auch Mischungslücken flüssig-flüssig mit unteren kritischen Entmischungstemperaturen T_c^u (z. B. Triäthylamin-H₂O), sogenannte geschlossene Mischungslücken (z. B. Nicotin-H₂O) und einige andere Typen auftreten, die in Abschnitt II.1 behandelt werden.

Zu fallenden Temperaturen ist die Mischungslücke flüssig-flüssig des Systems der Abb. 1 durch das Auskristallisieren der Komponente I begrenzt; dabei ist ein sogenanntes eutektisches System d. h. völlige Unmischbarkeit der Komponenten I und II in der festen Phase angenommen (z. B. Phenol-H₂O, Cyclohexan-Methanol, Acetonitril-H₂O). Bei der Tripelpunkttemperatur T_{tr} stehen feste Substanz I und zwei flüssige Phasen der Konzentrationen x_{tr} und x'_{tr} im Gleichgewicht, bei der eutektischen Temperatur T_E koexistieren die reinen festen Stoffe I und II und eine flüssige Phase der Konzentration x_E .

Im folgenden soll *der Einfluß hoher Drucke* auf die Phasengleichgewichte flüssig-flüssig, gasförmig-flüssig, flüssig-fest und gasförmig-fest insoweit diskutiert werden, wie es zur Erläuterung der Gas-Gas-Gleichgewichte in den Abschnitten III und IV notwendig ist; die Verhältnisse sind in mehreren Monographien und zusammenfassenden Darstellungen ^{7,20,47,74,78,118,121}) u. a. ausführlich behandelt.

1. Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte

Zum Einfluß hoher Drucke auf die Entmischung eines Mehrkomponentensystems in zwei flüssige Phasen lag bis in die jüngste Zeit hinein

e) Es sind auch binäre Systeme bekannt, die Flüssig-Flüssig-Entmischung zeigen und gleichzeitig ein Maximumsiedeaotrop in einem anderen Konzentrationsbereich besitzen (z. B. HCl-H₂O, HBr-H₂O, SO₂-H₂O, Essigsäure-Triäthylamin u. a. ⁷⁸⁾).

In dem System Hexafluorbenzol-Benzol tritt in $T(x)$ -Diagramm bei 500 Torr sowohl ein Maximum- wie auch ein Minimumsiedeaotrop auf; dieses System zeigt keine Flüssig-Flüssig-Entmischung ²⁵⁾.

besonders wenig experimentelles Material vor, während die Einflüsse von Temperatur, Konzentration und Fremdstoffen auf das Gleichgewicht flüssig-flüssig bereits seit über 80 Jahren eingehend untersucht worden sind und zum Teil bedeutende Anwendungen (z.B. für die Extraktion und die Flüssig-Flüssig-Verteilungschromatographie) gefunden haben. Hier existierten bis vor wenigen Jahren nur die bereits klassischen, noch auf *Van der Waals* zurückgehenden Arbeiten von *Kohnstamm*, *Timmermans* und ihren Schülern^{84,109,110}) und weniger anderer Autoren^{32,56}). Diese Messungen beschränkten sich mit wenigen Ausnahmen auf die Bestimmung kritischer Entmischungstemperaturen binärer Systeme im Druckbereich zwischen 1 und 200 bar.

Weitere Messungen zum Einfluß hoher Drucke auf die Entmischung flüssiger Systeme wurden erst wieder während der letzten Jahre von *Schneider* u. Mitarb.^{84,85,87-89,92,57,77}) ausgeführt, wobei die Untersuchungen erheblich über den in den früheren Messungen erreichten Druckbereich ausgedehnt werden konnten. Die Ergebnisse wurden bereits kürzlich zusammenfassend dargestellt (*Schneider*^{84,85}). Daher wird hier auf die Wiedergabe von Meßdaten verzichtet und in Abb. 2 nur schematisch anhand der Form der Entmischungsflächen im dreidimensionalen T - p - x -Raum eine Systematik der Entmischungserscheinungen in flüssigen binären Systemen unter hohem Druck nach dem heutigen Stand gegeben (für Einzelheiten und Literaturzitate siehe⁸⁴). Kürzlich wurden diese Untersuchungen von *Steiner* und *Schadow*^{97a}) weitergeführt.

In den Abb. 2a–2d sind senkrecht untereinander die für die jeweilige Reihe charakteristischen Typen von $T(x)$ -Schnitten für $p = \text{const}$ durch die Entmischungsflächen in T - p - x -Raum (Abb. 2i–2v) aufgetragen: isobare $T(x)$ -Entmischungsdiagramme mit einer oberen bzw. unteren kritischen Entmischungstemperatur T_c^o (Abb. 2a) bzw. T_c^u (Abb. 2b), mit einer geschlossenen Mischungslücke im isobaren $T(x)$ -Diagramm, die an einem sogenannten hyperkritischen Entmischungspunkt HP⁸⁴) zu einem Punkt im isobaren $T(x)$ -Diagramm degenerieren kann (Abb. 2c) und in Abb. 2d ein Diagrammtyp mit zwei getrennten Mischungslücken oder mit einer eingeschnürten Mischungslücke, wie sie bei Mischungen von Kohlenwasserstoffen mit Frigenen, Methan oder Schwefel vorkommen. In den Abb. 2e–2h sind schematisch die in der jeweiligen Spalte auftretenden $p(x)$ -Schnitte für $T = \text{const}$ durch die T - p - x -Entmischungsfläche angegeben: isotherme $p(x)$ -Entmischungsdiagramme mit einem oberen bzw. unteren kritischen Entmischungsdruck p_c^o (Abb. 2e) bzw. p_c^u (Abb. 2f), mit einer geschlossenen Mischungslücke diesmal im isothermen $p(x)$ -Diagramm, die an hyperkritischen Entmischungspunkten zu einem Punkt degenerieren kann (Abb. 2g), sowie der Typ der Abb. 2h mit zwei getrennten Mischungslücken oder mit einer eingeschnürten

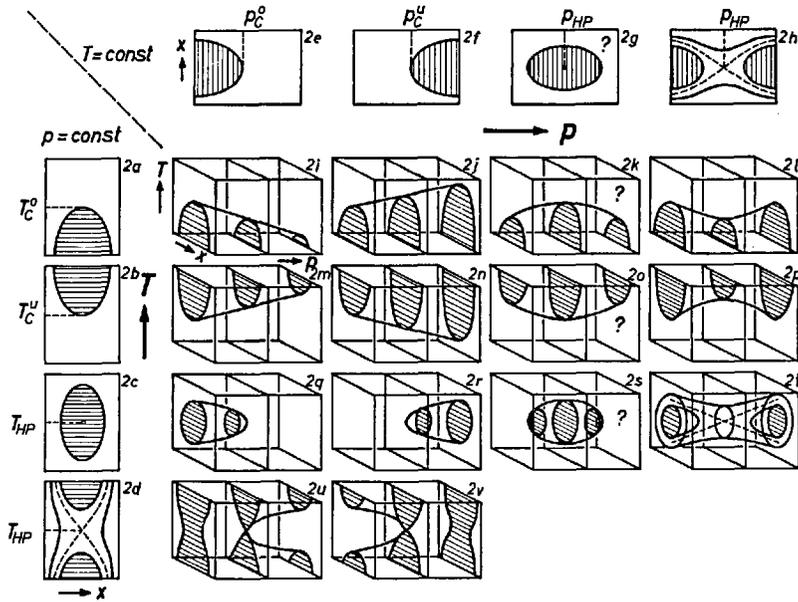


Abb. 2 a.–v. Druckabhängigkeit von Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten: Isobare $T(x)$ -Diagramme (Abb. 2a–2d), isotherme $p(x)$ -Diagramme (Abb. 2e–2h) und Entmischungsflächen im T - p - x -Raum (Abb. 2i–2v) (schematisch; vgl. Text)

Mischungslücke im isothermen $p(x)$ -Diagramm. Das Fragezeichen in Abb. 2 deutet jeweils an, daß noch kein Beispiel für den betreffenden Typ bekannt ist.

Nach Abb. 2 können obere kritische Entmischungstemperaturen T_C^0 mit steigendem Druck fallen (Abb. 2i z.B. n-Hexan-Nitrobenzol, Isobuttersäure- H_2O , Acetonitril- H_2O) und steigen (Abb. 2j z.B. Cyclohexan-Methanol, Phenol- H_2O , Cyclohexan-Anilin); bei Phenol- H_2O wurden die Phasengleichgewichte flüssigflüssig bis 5200 bar und $100,6^\circ C$ ausgemessen ⁷⁷). Für den Fall, daß T_C^0 mit steigendem Druck über ein Maximum geht (Abb. 2k), ist noch kein Beispiel bekannt. Wenn T_C^0 bei Erhöhung des Druckes ein Minimum durchläuft (Abb. 2l), treten bei den isothermen $p(x)$ -Schnitten je nach Temperatur der Typ mit zwei getrennten oder einer eingeschnürten Mischungslücke auf (z.B. 2,7-Dimethyloctan-Nitrobenzol, 4-Methylpiperidin- H_2O etc.).

Die Abb. 2m–2p zeigen schematisch die Druckabhängigkeit unterer kritischer Entmischungstemperaturen T_C^u . T_C^u kann mit steigendem Druck steigen (Abb. 2m z.B. Triäthylamin- H_2O , n-Hexan- CH_4 , Äthan-Squalan, Propan-Polyisobuten, vgl. Abb. 4a) und fallen (Abb. 2n z.B. Triphenylmethan-Schwefel). Für den Fall, daß T_C^u durch ein Temperaturminimum geht (Abb. 2o), ist noch kein Beispiel bekannt. Läuft T_C^u mit steigendem Druck durch ein Temperaturmaximum (Abb. 2p), so treten je nach Temperatur wieder die am Kopf der Spalte in Abb. 2h angegebenen isothermen $p(x)$ -Schnitte auf; es sind zahlreiche Beispiele für diesen Typ gefunden worden z.B. 4-Methylpiperidin- H_2O ($p_{HP} = 2500$ bar), Nicotin- H_2O ($p_{HP} = 2000$

bar), 2,6-Dimethylpyridin-H₂O(D₂O), 2,4-Dimethylpyridin-H₂O(D₂O), 2,4,6-Tri-methylpyridin-H₂O u. a.

Die Krümmung der $T(p)$ -Kurven in den Abb. 2i, 2j, 2m und 2n kann positiv, negativ oder über beschränkte Druckbereiche null sein.

Bereits *Kohnstamm* und *Timmermans* hatten festgestellt, daß geschlossene Mischungslücken im isobaren $T(x)$ -Diagramm (Abb. 2c) mit steigendem Druck kleiner werden und schließlich ganz verschwinden können (Abb. 2q z. B. Methyl-äthylketon-H₂O, n-Butylglykol-H₂O, 2-Butanol-H₂O). Neue Messungen haben ergeben, daß geschlossene Mischungslücken mit steigendem Druck nicht nur verschwinden, sondern auch entstehen können (Abb. 2r z. B. 2-Methylpyridin-H₂O, 3-Methylpyridin-H₂O, 4-Methylpyridin-H₂O(D₂O)); für diesen Typ der Druckabhängigkeit der Entmischung wurde die Bezeichnung „Hochdruckentmischung“ vorgeschlagen, da Entmischung in zwei flüssige Phasen erst bei hohen Drucken auftritt (z. B. für 3-Methylpyridin-H₂O oberhalb 1430 bar). Im Fall der Abb. 2q und 2r ähneln die Entmischungsf lächen im $T-p-x$ -Raum Paraboloiden. Für den Fall, der einer allseitig geschlossenen, ellipsoidähnlichen Blase im $T-p-x$ -Raum entsprechen würde (Abb. 2s), ist bisher noch kein Beispiel bekannt; er ist unwahrscheinlich jedoch thermodynamisch nicht unmöglich⁸⁴⁾. Abb. 2t zeigt schematisch das Entmischungsverhalten von Systemen, die entweder zwei völlig getrennte (z. B. 2-Methylpyridin-D₂O) oder eine schlauchförmig verengte Entmischungsf läche (z. B. 3-Methylpyridin-D₂O, 3-Methylpyridin-H₂O mit Salzzusätzen) im $T-p-x$ -Raum besitzen; sie ähneln zwei- bzw. einschaligen Hyperboloiden.

Die Abb. 2u und 2v zeigen zwei bisher selten beobachtete Diagrammtypen; die Entmischungsf lächen im $T-p-x$ -Raum sehen sattelförmig aus und ähneln in diesen Fällen hyperboloidischen Paraboloiden. Typ 2u wurde z. B. in flüssigen Mischungen von Kohlenwasserstoffen mit Methan gefunden (vgl. Abb. 15⁵⁸⁾), Typ 2v bei flüssigen Mischungen von Kohlenwasserstoffen mit Schwefel z. B. Triphenylmethan-Schwefel^{87 d)}.

Abb. 2 demonstriert deutlich die Gleichberechtigung der Variablen Temperatur und Druck bei Entmischungserscheinungen: die isobaren $T(x)$ -Schnitte (Abb. 2a–2d) und die isothermen $p(x)$ -Schnitte (Abb. 2e–2h) haben dieselbe Form. Abb. 2 zeigt weiterhin, daß bei der Zusammenfassung der bei Zweistoffsystemen auftretenden Typen des Entmischungsverhaltens nach dem heutigen Stand die Form der geometrischen Flächen zweiter Ordnung eine brauchbare Orientierungshilfe liefert.

Aus dem Verlauf kritischer $T(p)$ -Entmischungskurven lassen sich auch Rückschlüsse auf die *Thermodynamik flüssiger Mischsysteme bei hohem Druck* gewinnen. Man kann z. B. zeigen⁸⁴⁾, daß für das Zustandekommen des Typs 2t bei Gültigkeit verschiedener Vereinfachungen mit steigender Temperatur die Exzeßenthalpie H^E das Vorzeichen von minus nach plus und mit steigendem Druck das Exzeßvolumen V^E sein Vorzeichen ebenfalls von minus nach plus wechseln sollten; hier sind H^E bzw. V^E die Enthalpie- bzw. Volumenänderung bei der Herstellung homogener binärer Mischungen aus den reinen Komponenten bei konstantem Druck und konstanter Temperatur auf bzw. nahe der kritischen Kurve. Beim Vorliegen der Typen 2k, 2o und 2s müßte das Exzeßvolumen V^E sein Vorzeichen mit steigendem Druck von plus nach minus ändern. Da für

diese Typen noch keine Beispiele gefunden werden konnten, scheint ein solcher Vorzeichenwechsel selten oder nicht vorzukommen; er ist jedoch thermodynamisch nicht unmöglich. Die experimentelle Ermittlung von V^E - und H^E -Werten in Abhängigkeit vom Druck ist schwierig ⁹⁾. $T(p)$ -Entmischungskurven, die dagegen experimentell vergleichsweise leicht zu gewinnen sind, gewähren daher besonders wertvolle Einblicke in das bisher noch nahezu unerforschte Gebiet der Thermodynamik flüssiger Mischungen bei hohem Druck.

Messungen zum *Einfluß gelöster Fremdsubstanzen* auf die Druckabhängigkeit der Entmischung in binären flüssigen Systemen zeigten, daß in ausgewählten Fällen hohe Drucke und gelöste dritte Komponenten (z. B. Salze in wäßrigen Lösungen von Alkoholen, organischen Basen etc.) Entmischungserscheinungen in bemerkenswert ähnlicher Weise beeinflussen können ^{57,84,92}). So haben im System n-Propanol(1)-H₂O(2) mit Zusatz von KCl(3) die $T(p)$ -Entmischungskurven für konstante Konzentrationen x_1 , x_2 und x_3 und die $T(x_3)$ -Entmischungskurven für $p = \text{const}$ und $x_1/x_2 = \text{const}$ dieselbe, nahezu parabelförmige Gestalt; dabei entspricht steigender Druck fallender Salzkonzentration ⁹²). Ähnliche Analogien wurden auch bei wäßrigen Lösungen von Äthanol ⁵⁷), Pyridin ^{57,92}) und 3-Methylpyridin ^{19,84}) mit Salzzusätzen gefunden; hier liegen jedoch die Verhältnisse komplizierter. Die Ähnlichkeiten im Einfluß von hohen Drucken und Fremdsubstanzen lassen sich auch thermodynamisch begründen ⁵⁷).

2. Gas-Flüssig-Gleichgewichte

Wegen ihrer großen industriellen und wissenschaftlichen Bedeutung sind Phasengleichgewichte gasförmig-flüssig seit langem besonders intensiv untersucht worden; dabei wurden die Messungen für viele Mischsysteme auch bis zu Drucken oberhalb 1 atm und bis ins kritische Gebiet ausgedehnt (vgl. 4,20,34,38,39,47,74,78,118,121) u. a.).

Abb. 3a zeigt schematisch den Zweiphasenbereich gasförmig-flüssig im T - p - x -Raum für den einfachst möglichen Fall. Bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperaturen der reinen Komponenten haben die isothermen $p(x)$ -Siedediagramme eine spindelförmige Gestalt. Zwischen den kritischen Temperaturen der reinen Stoffe bilden die $p(x)$ -Schnitte Schleifen, die sich mit steigender Temperatur im kritischen Punkt der reinen höhersiedenden Komponente II zusammenziehen. Die kritischen Punkte der binären Mischungen liegen an den Extremwerten

⁹⁾ V^E -Werte können mit mäßiger Genauigkeit aus PVT-Daten der Mischungen und der reinen Komponenten ermittelt werden ^{3,51,58}). Erst kürzlich konnte ein Vorzeichenwechsel von V^E von minus nach plus bei 3-Methylpyridin-H₂O durch direkte Messung von V^E unter Druck nachgewiesen werden (*Engels* ¹⁹)).

der jeweiligen isothermen $p(x)$ -Schnitte (oder isobaren $T(x)$ -Schnitte). Die Verbindungslinie der kritischen Punkte aller binären Mischungen stellt die kritische Kurve dar. Jenseits dieser Kurve sind in binären Mischsystemen keine Zweiphasengleichgewichte mehr möglich; hier bilden die Substanzen I und II in allen Verhältnissen homogene Mischungen.

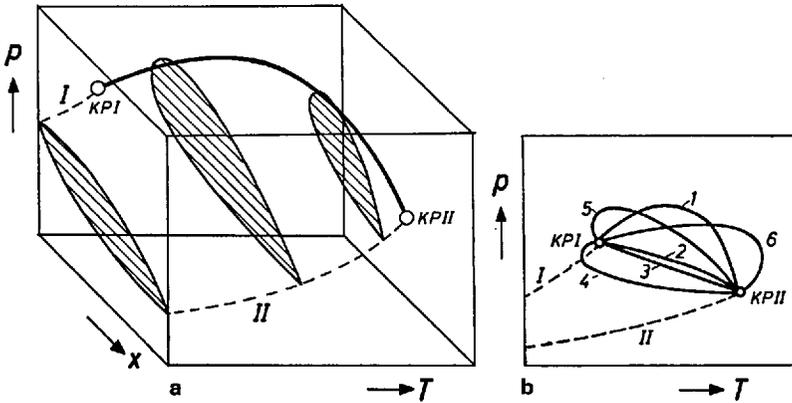


Abb. 3a u. b. Kritische Erscheinungen bei Gas-Flüssig-Phasengleichgewichten in einfachen Fällen (schematisch, vgl. Text; KP = kritischer Punkt der reinen Komponenten, — = kritische Kurve der Mischungen, ---- = Dampfdruckkurve der reinen Komponenten)

a Zustandsfläche im T - p - x -Raum, b $p(T)$ -Projektion des Phasendiagramms für Systeme mit nichtunterbrochener kritischer Kurve

Um die dreidimensionale Darstellung zu umgehen, benutzt man zur Diskussion von Gas-Flüssig-Gleichgewichten bei hohen Drucken meist die Projektion des räumlichen Phasendiagramms auf die Druck(p)-Temperatur(T)-Ebene. Solche $p(T)$ -Diagramme sind in den Abb. 3b, 4a, 4b und 6a–6c für einige wichtige Fälle schematisch wiedergegeben. Auf diesen und allen folgenden Abbildungen sind die $p(T)$ -Diagramme der reinen Komponenten gestrichelt, die kritischen Kurven der binären Mischungen dick ausgezogen und die Dreiphasenkurven strich-punktiert gezeichnet.

Bei allen Systemen der Abb. 3b verlaufen die kritischen Kurven als nichtunterbrochene Kurvenzüge zwischen den kritischen Punkten der reinen Komponenten. Kurve 7 in Abb. 3b mit einem Druckmaximum entspricht dem Typ der Abb. 3a. Er ist bereits häufig gefunden worden (z.B. bei Äthan-Aceton^{38,40b}), n-Heptan-Äthan^{40a}), n-Butan-CO₂⁶³) und gilt als Normaltyp einer kritischen Kurve; mit seinem Auftreten ist jedoch nur zu rechnen, wenn die Substanzen nicht zu verschie-

den in Konstitution, Größe, Gestalt und Polarität sind. Bei Systemen vom Typ 2 der Abb. 3b verläuft die kritische Kurve monoton z. B. Propan-CO₂ ⁶⁹⁾, Cyclopentan-Cyclohexan ³⁹⁾, n-Octan — n-Hexan ³⁹⁾. Nahezu linear verlaufende kritische Kurven vom Typ 3 der Abb. 3b werden bei binären Mischungen gefunden, deren Komponenten sich nur wenig unterscheiden z. B. Cyclohexan-Methylcyclohexan, n-Hexan-Methylcyclopentan, Benzol-Toluol ³⁹⁾; lineare kritische $p(T)$ -Kurven wurden von Kay ^{38,39)} idealen Systemen zugeschrieben. Bei kritischen Kurven vom Typ 4 und 5 der Abb. 3b tritt ein Temperaturminimum entweder ohne zusätzliches Druckmaximum (z. B. n-Hexan-Aceton ^{40b)}, Äthan-CO₂ ⁴⁹⁾ entsprechend Typ 4) oder mit einem zusätzlichen Druckmaximum (z. B. N₂O-CO₂ ⁸⁾ entsprechend Typ 5) auf. Für eine kritische Kurve mit Temperaturmaximum vom Typ 6 der Abb. 3b sind nur wenige Beispiele bekannt (z. B. CH₃OCH₃-HCl ⁴⁸⁾, Essigsäure-Pyridin ^{102a)}). Temperaturextrema auf kritischen Kurven sind meistens (aber nicht zwangsläufig) mit dem Auftreten von Azeotropen verknüpft (vgl. ^{78,121)} u. a.).

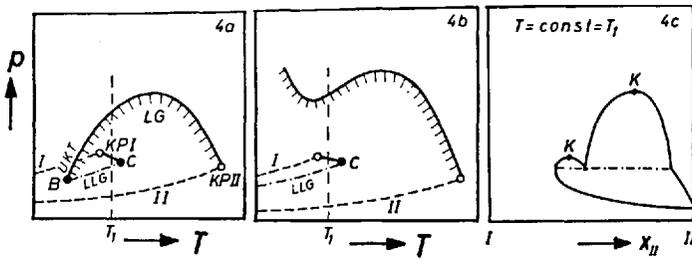


Abb. 4 a—c. Kritische Erscheinungen bei Überlagerung von Gas-Flüssig- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten (schematisch, vgl. Text; Abkürzungen wie in Abb. 3, B, C = kritischer Endpunkt, K = kritischer Punkt der binären Mischungen, UKT = untere kritische Entmischungstemperatur)

a und b $p(T)$ -Projektionen der Zustandsdiagramme, c Isothermer $p(x)$ -Schnitt für $T = \text{const} = T_1$ bei Systemen vom Typ der Abb. 4a und 4b

Abb. 4 zeigt die $p(T)$ -Projektionen für einige spezielle Typen von binären Systemen, bei denen Entmischung in zwei flüssige Phasen auftritt. Beim Typ der Abb. 4a beginnt die kritische Kurve am kritischen Punkt KP II der reinen Komponente II, geht durch ein Druckmaximum und endet an einem sogenannten kritischen Endpunkt B auf der Dreiphasenlinie LLG, auf der zwei flüssige und eine gasförmige Phase koexistieren. Der von B ausgehende Ast der kritischen Kurve entspricht zuerst unteren kritischen Entmischungstemperaturen UKT für Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte und geht dann kontinuierlich in die kritische Kurve LG für das Phasengleichgewicht gasförmig-flüssig über; Punkt B liegt meist nahe bei KP I. Für diesen Typ sind bereits viele Beispiele bekannt z. B. Äthan-Propanol ⁵⁰⁾, Äthan-Squalan ⁸⁰⁾, n-Hexan-CH₄ ¹³⁾, Propan-Polyisobuten ²⁴⁾ etc.; er wurde ausführlich von Kuenen ⁴⁷⁾, Büchner ⁷⁾, Kohn ⁴³⁾, Rowlinson ⁷⁸⁾ u. a. diskutiert. Typ 4b ähnelt dem Typ 4a, jedoch endet der von KP II ausgehende Ast der kritischen Kurve nicht bei B, sondern durchläuft nach dem Druckmaximum noch ein Druckminimum. Er wurde von Kuenen beim System Äthan-Methanol ⁴⁷⁾ gefunden und

wird eine Rolle bei der Erklärung der Gas-Gas-Gleichgewichte in Abschnitt IV.1 spielen. Bei beiden Typen endet der vom kritischen Punkt KP I der reinen Komponente I ausgehende Ast der kritischen Kurve an einem kritischen Endpunkt C ebenfalls auf der Dreiphasenlinie LLG. In Abb. 4c ist schematisch ein isothermer $p(x)$ -Schnitt für Systeme vom Typ der Abb. 4a und 4b bei einer Temperatur T_1 zwischen KP I und C wiedergegeben.

3. Flüssig-Fest- und Gas-Fest-Gleichgewichte

Zur Druckabhängigkeit der Schmelzdiagramme von Mischsystemen liegt bisher nur wenig experimentelles Material vor ^{15,77,87c}). Im Zusammenhang mit dem vorliegenden Artikel interessiert besonders die *Kristallisation* von Mischsystemen, bei denen auch Flüssig-Flüssig-Entmischung auftritt oder bei denen sich die Kristallisation den kritischen Erscheinungen gasförmig-flüssig überlagert; auf solche Systeme soll sich dieser Abschnitt beschränken.

Systeme mit begrenzter Mischbarkeit in der flüssigen Phase werden im allgemeinen auch Unmischbarkeit der Komponenten in der festen Phase zeigen, da sich Unterschiede der Moleküle in Größe, Gestalt und Polarität erfahrungsgemäß auf die Mischbarkeit im festen Zustand erheblich stärker als im flüssigen Zustand auswirken. Der Normalfall dürfte ein isobares $T(x)$ -Diagramm vom Typ der Abb. 1 sein. In Abb. 5 sind nach Messungen von *Roth, Schneider* und *Franck* ⁷⁷⁾ für das System Cyclohexan-Methanol isobare $T(x)$ -Schnitte für Drucke bis 5000 bar wiedergegeben. Hier steigt mit steigendem Druck sowohl die obere kritische Entmischungstemperatur T_c^0 als auch die Dreiphasentemperatur T_{tr} an, bei der zwei flüssige Phasen und festes Cyclohexan koexistieren. Da aber T_c^0 weniger druckabhängig ist als T_{tr} , verschwindet die Mischungslücke flüssig-flüssig am Punkt K (2290 bar; 92,5° C, $x \approx 0,5$ ($x = \text{Molenbruch}$)) unter der Kristallisationsfläche.

Ein besonders interessanter Spezialfall tritt auf, wenn T_{tr} und T_E bei einer bestimmten Temperatur T_q zusammenfallen. Dies kann z. B. auftreten, wenn bei Systemen vom Typ der Abb. 1 mit steigendem Druck T_{tr} fällt und T_E steigt oder T_E schneller ansteigt als T_{tr} . Bei einem bestimmten Druck p_q können dann bei der Temperatur T_q vier Phasen (zwei flüssige Phasen und die reinen festen Stoffe I und II) koexistieren. Der Fall wurde bei Acetonitril-H₂O ($p_q = 1240$ bar, $T_q = -24,2^\circ$ C), Anilin-H₂O u. a. gefunden ^{87c}).

In Abb. 6 sind die $p(T)$ -Projektionen für einige praktisch wichtige Fälle angegeben, bei denen sich die kritischen Erscheinungen gasförmig-flüssig und das Kristallisationsdiagramm im p - T - x -Raum überlagern; sie sind für die Diskussion der Löslichkeit von Feststoffen in hochverdichteten überkritischen Phasen wichtig (vgl. *Rowlinson* ⁸²⁾, *Franck* ²³⁾). Typ 6a entspricht dem bereits oben diskutierten Typ 4a; hier liegt jedoch der kritische Endpunkt B unterhalb der Kristallisationsfläche im p - T - x -Raum, so daß die kritische Kurve LG bereits bei D auf der Dreiphasenlinie LLS_I (oder LLS_{II}) und nicht erst am Punkt B auf der Dreiphasenlinie LLG endet. Bei Typ 6b durchläuft die Dreiphasenlinie LGS_{II} zwischen dem Tripel-

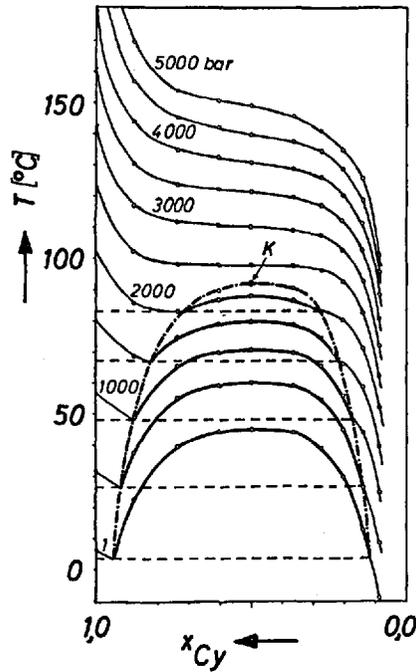


Abb. 5. Kristallisation entmischender binärer Systeme unter Druck: $T(x)$ -Schnitte für $p = \text{const}$ im System Methanol-Cyclohexan nach Messungen von Roth, Schneider und Franck ⁷⁷⁾ ($x = \text{Molenbruch}$)

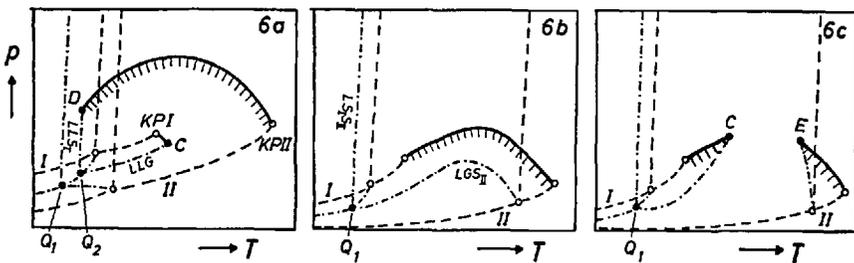


Abb. 6a–c. Überlagerung von Kristallisation und kritischen Erscheinungen gasförmig-flüssig in einigen einfachen Fällen (schematisch, vgl. Text; $Q = \text{Quadrupelpunkt}$ ($Q_1 = \text{LGS}_{\text{I}}\text{S}_{\text{II}}$, $Q_2 = \text{LLGS}_{\text{I}}$), D, C, E = kritischer Endpunkt)

a Kristallisation bei Systemen vom Typ 4a, b Typ NaCl-H₂O, c Typ SiO₂-H₂O

punkt der reinen Komponente II und dem Quadrupelpunkt Q_1 , wo eine gasförmige und eine flüssige Phase mit den beiden reinen festen Stoffen koexistieren, ein ausgeprägtes Druckmaximum; sie gibt die Dampfdrucke über flüssigen, an festem Stoff II gesättigten Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur an. Der Typ wird bei Systemen gefunden, deren Komponenten sehr verschiedene Tripelpunkttemperaturen besitzen z. B. bei $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ ⁹⁷⁾, Neopentan- CO_2 ¹⁸⁾ u. a. Bei Typ 6c ist das Druckmaximum so ausgeprägt, daß die kritische Kurve LG geschnitten wird; zwischen den kritischen Endpunkten C und E steht reine feste Komponente II im Gleichgewicht mit einer homogenen, hochverdichteten fluiden Phase. Der Typ wurde z. B. bei $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ gefunden; hier liegt der Punkt E bei 1080°C , 9700 bar und einer Konzentration von 75 Gew. % SiO_2 ⁴¹⁾.

III. Gas-Gas-Gleichgewichte

Bei allen bisher behandelten Typen von Zweiphasengleichgewichten in fluiden Mischsystemen (außer bei dem selten gefundenen Typ 6 der Abb. 3b) war das heterogene Zustandsgebiet auf den Temperaturbereich *unterhalb* der kritischen Temperatur der schwererflüchtigen Komponente (d. h. Stoff II) beschränkt. Bereits 1894 sagte *Van der Waals* ¹¹⁵⁾ auf Grund von theoretischen Überlegungen ⁸⁾ voraus, daß in ausgewählten Fällen Zweiphasengleichgewichte jedoch auch *oberhalb* der kritischen Temperatur der reinen schwererflüchtigen Komponente möglich sein sollten. *Kamerlingh Onnes* und *Keesom* ³⁶⁾ diskutierten diese Vorhersagen im Jahre 1907 ausführlich und schlugen für solche, damals noch hypothetischen Zweiphasengleichgewichte die heute umstrittene Bezeichnung „Gas-Gas-Gleichgewichte“ oder „Entmischung in der Gasphase“ vor.

Nach den genannten Autoren sollten sich auf Grund des Verlaufs der kritischen Kurven zwei verschiedene Typen von Gas-Gas-Gleichgewichten unterscheiden lassen, die in Abb. 7a schematisch wiedergegeben sind: Bei Gas-Gas-Gleichgewichten 1. Art sollte der vom kritischen Punkt der reinen Komponente II ausgehende Ast der kritischen Kurve der binären Mischungen direkt zu steigenden Temperaturen und Drucken verlaufen (Kurve 1), während bei Gas-Gas-Gleichgewichten 2. Art sich dieser Ast zunächst zu fallenden Temperaturen wenden, ein Temperaturminimum durchlaufen und erst dann steil zu steigenden Temperaturen und Drucken ansteigen sollte (Kurve 2), wobei auch Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur der reinen Komponente II erreicht werden können;

⁸⁾ *Van der Waals* leitete seine Vorhersage aus einer systematischen Diskussion der Freien Energie F des Gesamtsystems in Abhängigkeit von der Konzentration x und vom Volumen V bei jeweils konstanter Temperatur T ab. Da Phasentrennung mit dem Auftreten von Einbeulungen, sogenannten „Falten“, in den isothermen $F(V, x)$ -Flächen verbunden ist, wird diese Theorie als „Faltentheorie“ bezeichnet ¹¹⁶⁾.

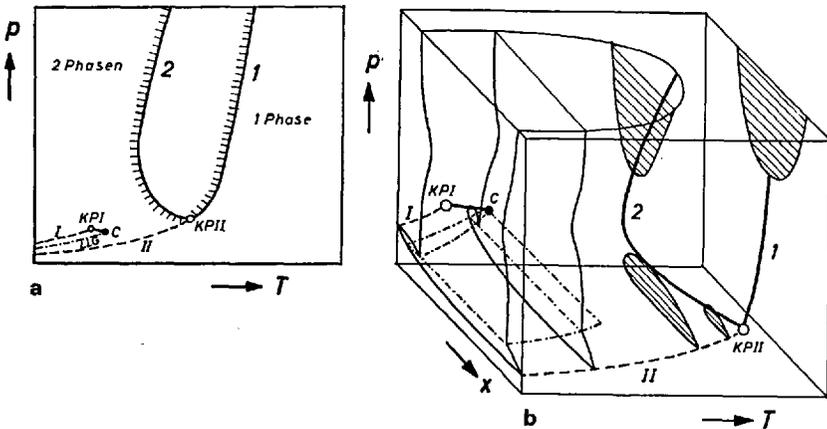


Abb. 7a u. b. Gas-Gas-Gleichgewichte 1. Art (Typ 1) und 2. Art (Typ 2) (schematisch, vgl. Text)

a $p(T)$ -Projektionen der Zustandsdiagramme, b Räumliche Darstellung im p - T - x -Raum

im folgenden soll von Gas-Gas-Gleichgewichten 2. Art auch gesprochen werden, wenn die kritische Kurve zwischen $KP II$ und dem Temperaturminimum zusätzlich noch Druckextrema durchläuft. In allen Fällen endet der andere, vom kritischen Punkt $KP I$ der reinen leichterflüchtigen Komponente I ausgehende Ast der kritischen Kurve an einem kritischen Endpunkt C auf der Dreiphasenlinie LLG, sofern nicht vorher Kristallisation eintritt. Dieses Phasenverhalten ist in Abb. 7b im dreidimensionalen p - T - x -Raum schematisch veranschaulicht.

Lange Zeit konnten die Vorhersagen von *Van der Waals*, *Kamerlingh Onnes* und *Keesom* nicht experimentell bestätigt werden. Erst 1940 wurde Typ 2 von *Kritschewski* u. Mitarb. erstmals gefunden und zwar am System NH_3-N_2 ⁴⁵⁾; diese Messungen wurden später von denselben Autoren bis 16 kilobar ausgedehnt und von *Lindroos* und *Dodge* ⁵²⁾ bestätigt. Typ 1 wurde zum ersten Male erst 1952 von *Zikkis* gefunden und zwar beim System $He-NH_3$ ¹²³⁾. Bis etwa 1960 waren die russischen Wissenschaftler um *Kritschewski* und *Zikkis* die einzige Arbeitsgruppe auf der Welt, die sich mit Gas-Gas-Gleichgewichten beschäftigte. Seitdem befassen sich zunehmend mehr Hochdrucklaboratorien auch in anderen Ländern mit diesen Phänomenen. Die bisher untersuchten Systeme sind in Tabelle 1 angegeben; sie stellt die Vervollständigung einer von *Zikkis* und *Rott* im Jahre 1967 mitgeteilten Zusammenstellung dar ¹²⁸⁾. Für jedes System ist jeweils der Typ des Gas-Gas-Gleichgewichtes, der Temperatur- und Druckbereich der Experimente und das Literaturzitat aufgeführt.

Tabelle 1. Bisher bekannte Systeme mit Entmischung in der Gasphase (T bzw. p_{\max} = Temperaturbereich bzw. Maximaldruck der Experimente)

A. Systeme mit Gas-Gas-Gleichgewichten 1. Art

| System | | $T^{\circ}\text{C}$ | $p_{\max}(\text{bar})$ | Literatur |
|--------|--------------------|---------------------|------------------------|-----------|
| I | II | | | |
| Helium | — Acetylen | 36 | 64 | 128) |
| Helium | — Äthan | 32 | 51 | 128) |
| Helium | — Äthylen | 25 — 150 | 10000 | 124,128) |
| Helium | — Ammoniak | 125 — 175 | 10000 | 123,128) |
| Helium | — Benzol | 300 | 1000 | 128,84) |
| Helium | — Distickstoffoxid | 37 | 74 | 128) |
| Helium | — Freon 12 | 25—122 | 330 | 128) |
| Helium | — Freon 22 | 100 | 330 | 128) |
| Helium | — Freon 114 | 216—223 | 330 | 128) |
| Helium | — n-Hexan | 245 | 3000 | 128,84) |
| Helium | — Kohlendioxid | 25—100 | 10000 | 123,128) |
| Helium | — Methanol | 245 | 3000 | 128,84) |
| Helium | — Propan | 100—150 | 7000 | 128,84) |
| Helium | — Schwefeldioxid | 175—200 | 7000 | 128,84) |
| Helium | — Xenon | 5— 65 | 2000 | 16) |
| Argon | — Wasser | 270—440 | 3000 | 51) |

B. Systeme mit Gas-Gas-Gleichgewichten 2. Art

| System | | $T^{\circ}\text{C}$ | $p_{\max}(\text{bar})$ | Literatur |
|----------------|--------------------------|---------------------|------------------------|-------------|
| I | II | | | |
| Argon | — Ammoniak | 70—140 | 10000 | 128,129,84) |
| Methan | — Ammoniak | 45—100 | 10000 | 128,46) |
| Stickstoff | — Ammoniak | 90—175 | 16000 | 128,45,84) |
| Stickstoff | — Methan — Ammoniak | 55—110 | 5500 | 128,84) |
| Stickstoff | — Wasserstoff — Ammoniak | 90—120 | 5500 | 128,84) |
| Äthan | — Wasser | 200—400 | 3700 | 12) |
| Äthylbenzol | — Wasser | 310—380 | 2000 | 3) |
| Benzol | — Wasser | 200—357 | 200 | 71) |
| | | 287—300 | 735 | 11) |
| | | 260—370 | 3700 | 2,3) |
| n-Butan | — Wasser | 355, 364 | 1100 | 12) |
| Cyclohexan | — Wasser | 130—363 | 200 | 70) |
| | | 270—410 | 1800 | 90,61) |
| | | 350—355 | 550 | 11) |
| n-Heptan | — Wasser | 350—420 | 1250 | 90,61) |
| | | 250—350 | 3500 | 111,103) |
| 2-Methylpentan | — Wasser | 330—355 | 500 | 11) |
| n-Pentan | — Wasser | 340—352 | 620 | 11) |
| n-Propylbenzol | — Wasser | 320—400 | 2000 | 3) |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| System | $T^{\circ}\text{C}$ | $p_{\text{max}}(\text{bar})$ | Literatur |
|--------------------------------|---------------------|------------------------------|-----------|
| I II | | | |
| Propylen — Wasser | 325—350 | 2500 | 51) |
| Stickstoff — Wasser | 300—350 | 6000 | 127) |
| 1,3,5-Trimethylbenzol — Wasser | 320—400 | 2000 | 3) |
| Toluol — Wasser | 305—310 | 455 | 11) |
| | 310—360 | 2000 | 3) |
| o-Xylol — Wasser | 310—380 | 2000 | 3) |
| Helium — Argon | —182— —126 | 650 | 100 a) |
| Helium — Stickstoff | —196— —151 | 830 | 100 b) |
| Neon — Krypton | —150— —95 | 1850 | 113) |
| Kohlendioxid — n-Hexadecan | 20—100 | 1500 | 89) |
| Stickstoff — Schwefeldioxid | 35— 40 | 9000 | 128,84) |

C. Systeme mit Gas-Gas-Gleichgewichten von einem Zwischentyp zwischen 1. Art und 2. Art (vgl. Text)

| System | $T^{\circ}\text{C}$ | $p_{\text{max}}(\text{bar})$ | Literatur |
|-----------------|---------------------|------------------------------|-----------|
| I II | | | |
| Helium — Methan | —82 | 170 | 55) |

Nach Tabelle 1 treten Gas-Gas-Gleichgewichte 1. Art in binären Mischungen von He mit NH_3 , CO_2 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_6H_6 , CH_3OH , SO_2 , $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, Xe u. a. und im System $\text{Ar-H}_2\text{O}$ auf. Das theoretisch interessanteste System ist He-Xe ¹⁶⁾; bemerkenswert ist, daß nur ein System ($\text{Ar-H}_2\text{O}$ ⁵¹⁾) kein He enthält. — Gas-Gas-Gleichgewichte 2. Art wurden bei binären Mischungen von NH_3 mit N_2 , Ar , CH_4 , von H_2O mit CO_2 , N_2 und vielen Kohlenwasserstoffen, von CO_2 mit $n\text{-Hexadecan}$, im System He-N_2 und sogar bei reinen Edelgasmischungen wie He-Ar ^{100 a)} und Ne-Kr ¹¹³⁾ gefunden. Für He-CH_4 ⁵⁵⁾ verläuft die kritische $p(T)$ -Kurve vom kritischen Punkt des Methans innerhalb der Meßgenauigkeit senkrecht zu steigenden Drucken; das System repräsentiert damit einen Zwischentyp zwischen Gas-Gas-Gleichgewichten 1. und 2. Art.

Für einige Systeme der Tabelle 1 sind in den Abb. 8—12 Meßdaten graphisch wiedergegeben. Die Abb. 8 und 9 zeigen isotherme $p(x)$ -Schnitte durch die Zustandsfläche im p - T - x -Raum für je ein besonders charakteristisches System mit Entmischung in der Gasphase 1. Art (He-Xe nach Messungen von *De Swaan Arons* und *Diepen* ¹⁶⁾, Abb. 8) und 2. Art ($\text{NH}_3\text{-N}_2$ nach Messungen von *Kritschewski*, *Zikkis* u. Mitarb. ^{45,128)}, Abb. 9); die Projektion der kritischen Kurve in die $p(x)$ -Ebene ist dick ausgezogen.

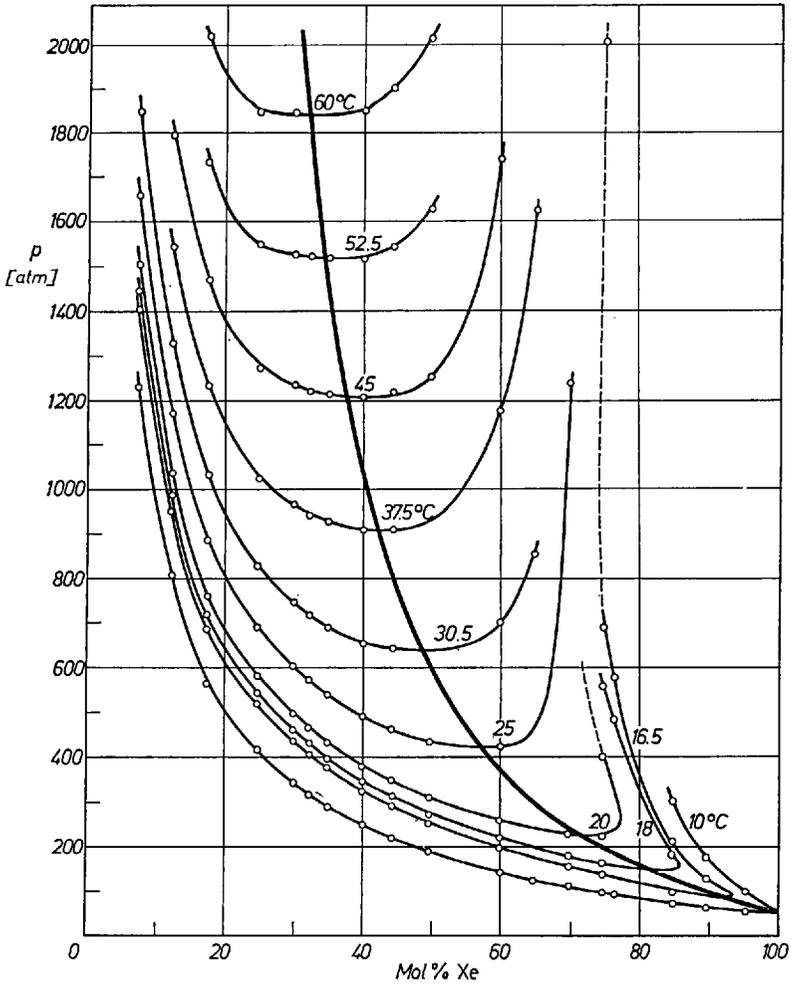


Abb. 8. Gas-Gas-Gleichgewichte 1. Art: Isotherme $p(x)$ -Schnitte für das System He-Xe nach Messungen von *De Swaan Arons* und *Diepen* ¹⁶⁾

In den Abb. 10–12 sind die vom kritischen Punkt der schwererflüchtigen Komponente ausgehenden Äste der kritischen $p(T)$ -Kurven für einige Systeme der Tabelle 1 aufgetragen. Abb. 10 zeigt kritische $p(T)$ -Kurven für binäre Mischungen, die H_2O oder NH_3 enthalten (vgl. ^{51, 112)}). Zum Vergleich ist noch die kritische $p(T)$ -Kurve für das System $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ ¹²⁶⁾ eingezeichnet; sie ist nicht unterbrochen und verläuft

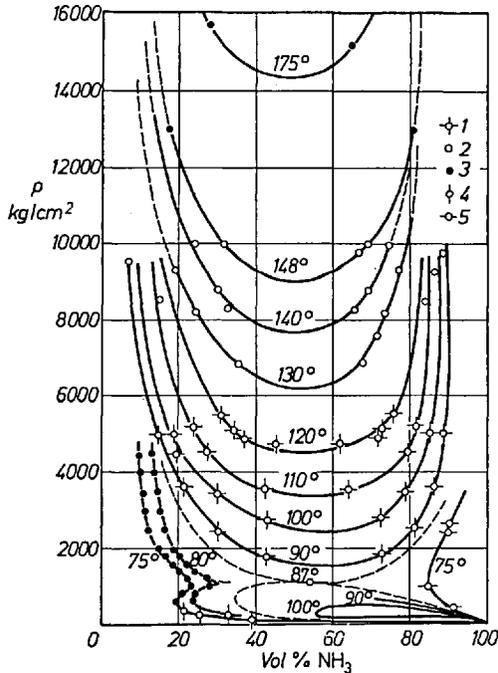


Abb. 9. Gas-Gas-Gleichgewichte 2. Art: Isotherme $p(x)$ -Schnitte für das System $\text{NH}_3\text{-N}_2$ nach Messungen von *Kritschewski, Ziklis* u. Mitarb. 45,128)

monoton zwischen den kritischen Punkten der beiden reinen Komponenten. Auch bei $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ dürfte eine nicht unterbrochene kritische Kurve vorliegen ⁹⁷⁾.

Die binären $\text{KW-H}_2\text{O}$ -Systeme ($\text{KW} = \text{Kohlenwasserstoff}$) in Abb. 11 zeigen Entmischung in der Gasphase 2. Art. Bei Äthan- H_2O (¹²⁾, Kurve 6), n-Butan- H_2O (¹²⁾, Kurve 7) und Cyclohexan- H_2O (^{61,70}, Kurve 5), verlaufen die kritischen Kurven vom kritischen Punkt des reinen Wassers aus direkt zu steigenden Drucken entsprechend dem Typ der Kurve 2 in Abb. 7a. Bei binären Mischungen von H_2O mit aromatischen Kohlenwasserstoffen z.B. bei Benzol- H_2O (^{2,11,59,71}, Kurve 1), Toluol- H_2O (^{3,11}, Kurve 2), o-Xylol- H_2O (³, Kurve 3), 1,3,5-Trimethylbenzol- H_2O (³, Kurve 4) wenden sich die Kurven zunächst zu fallenden Temperaturen, gehen dann nacheinander durch ein Druck- und ein Temperaturminimum und verlaufen dann ebenfalls steil zu steigenden Temperaturen und Drucken; innerhalb der Meßgenauigkeit fallen die kritischen Kurven von o-Xylol- H_2O und Äthylbenzol- H_2O bzw. 1,3,5-Trimethylbenzol- H_2O

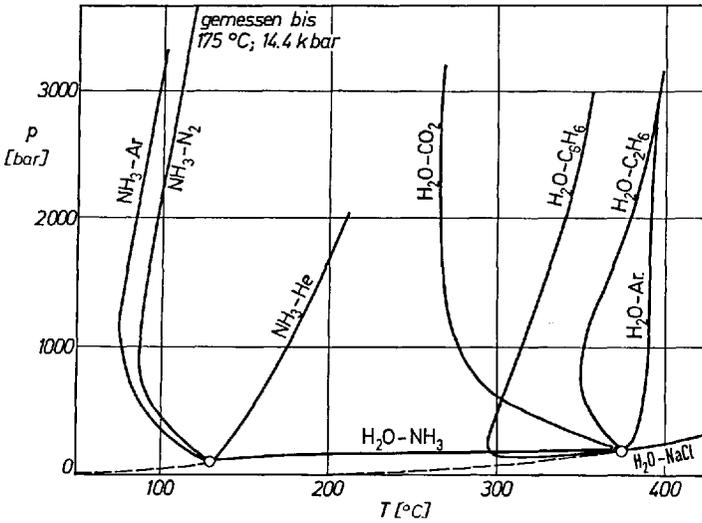


Abb. 10. Kritische $p(T)$ -Kurven für Systeme mit Gas-Gas-Gleichgewichten: Beispiele aus der Literatur (vgl. 22,51,84,85,112) u. a.)

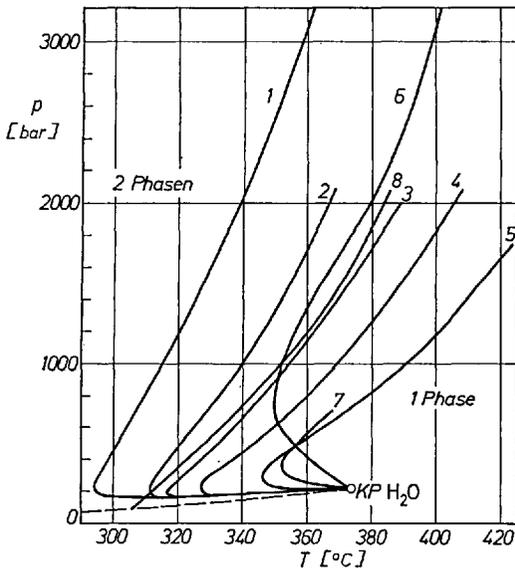


Abb. 11. Kritische $p(T)$ -Kurven für Kohlenwasserstoff- H_2O -Systeme 1 = Benzol- H_2O ²⁾, 2 = Toluol- H_2O ³⁾, 3 = o-Xylol- H_2O ³⁾, 4 = 1,3,5-Trimethylbenzol- H_2O ³⁾, 5 = Cyclohexan- H_2O ⁶⁾, 6 = Äthan- H_2O ¹²⁾, 7 = n-Butan- H_2O ¹²⁾, 8 = Naphthalin- H_2O (LL) ³⁾ (vgl. Text)

und n-Propylbenzol-H₂O zusammen ³⁾. Zum Vergleich ist in Abb. 11 noch die kritische $p(T)$ -Kurve für die Entmischung in zwei flüssige Phasen des Systems Naphthalin-H₂O (³⁾, Kurve 8) eingezeichnet; sie wird bei der Deutung der Phänomene in Abschnitt IV.1 eine Rolle spielen.

Die Abb. 12 zeigt kritische $p(T)$ -Kurven für binäre Mischungen von Edelgasen untereinander oder mit einem Inertgas als zweiter Komponente nach einer Zusammenstellung von *Streett* ^{100a)}. Das Auftreten von Gas-Gas-Gleichgewichten 1. Art bei He-Xe ¹⁶⁾ und 2. Art bei He-N₂ ^{100b)}, He-Ar ^{100a)} und Ne-Kr ¹¹³⁾ ist vom theoretischen Standpunkt aus überraschend; He-CH₄ ⁵⁵⁾ entspricht einem Zwischentyp. He-Ne ¹⁰¹⁾ und He-H₂ ⁹⁶⁾ zeigen die Tendenz zur Ausbildung von Gas-Gas-Gleichgewichten 2. Art.

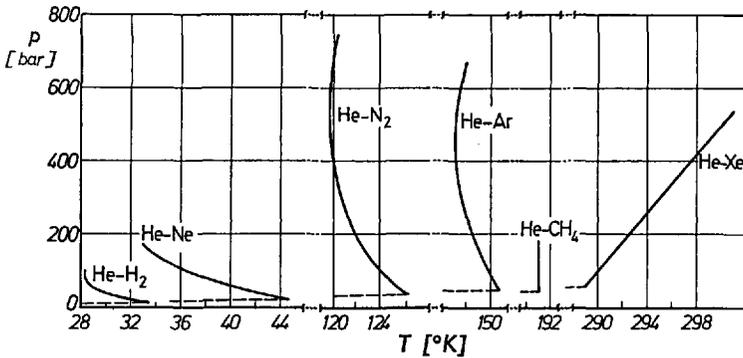


Abb. 12. Kritische $p(T)$ -Kurven für binäre Edelgasmischungen nach *Streett* ^{100a)}

Bei keiner der kritischen $p(T)$ -Kurven der Abb. 10–12 tritt ein Temperaturmaximum auf. *Van der Waals* hatte ursprünglich angenommen, daß alle kritischen $p(T)$ -Kurven für binäre Systeme mit Entmischung in der Gasphase 1. oder 2. Art bei sehr hohen Drucken nacheinander durch ein Temperatur- und ein Druckmaximum gehen und dann wieder zu tieferen Temperaturen und Drucken unter Ausbildung unterer kritischer Entmischungstemperaturen zurücklaufen sollten, um auf der Dreiphasenlinie LLG zu enden^{b)}. Dieser Verlauf muß als sehr unwahrscheinlich gelten, ist jedoch thermodynamisch nicht unmöglich. Es ist vielmehr anzunehmen, daß kritische $p(T)$ -Kurven dieser Art mit positiver

^{b)} Ein ähnlicher Verlauf wurde von *Tammann* ¹⁰⁴⁾ für die Schmelzdruckkurve reiner Stoffe angenommen (sogenanntes „Tammann'sches Ei“). Zwar wurden Temperaturmaxima gefunden (siehe oben), jedoch nie ein Zurücklaufen zu niedrigeren Drucken.

Steigung bis zu sehr hohen Drucken ansteigen und dort eventuell unter der Kristallisationsfläche im p - T - x -Raum verschwinden können.

Bei Systemen mit Entmischung in der Gasphase wurden bereits häufig *barotrope Erscheinungen* beobachtet^{16,51,85,128}). Man versteht darunter das Phänomen, daß bei Temperatur- oder Druckänderung die Dichte der zuvor spezifisch leichteren Gleichgewichtsphase größer als die der anderen wird. Im Meßgefäß sinkt dann diese Phase unter die andere ab (Dichteumkehr, Barotropie). Bei gleicher Dichte schweben die Phasen ineinander; sie unterscheiden sich jedoch normalerweise weiter in allen anderen intensiven Eigenschaften (besonders in der Konzentration). Das Auftreten von Barotropie ist besonders wahrscheinlich, wenn Komponente I aus schweren und/oder schwach wechselwirkenden Teilchen (z. B. CO₂, Ar) und Komponente II aus vergleichsweise leichten und/oder stark wechselwirkenden Molekülen (z. B. H₂O, NH₃) besteht. So wurde Dichteumkehr bei Ar-H₂O, CO₂-H₂O, CH₄-NH₃, N₂-NH₃ und Ar-NH₃ gefunden. Barotrope Phänomene treten auch bei Gas-Flüssig-Gleichgewichten und Flüssig-Flüssig-Entmischung²¹) auf. Sie sind also keineswegs auf Gas-Gas-Gleichgewichte beschränkt, noch ist ihr Auftreten dabei notwendig.

Die Bezeichnung dieser Phasentrennungssphänomene als „*Gas-Gas-Gleichgewichte*“ oder „*Entmischung in der Gasphase*“ stand schon früh im Mittelpunkt einer heftigen Diskussion, die verschiedentlich nicht frei von Polemik und Mißverständnissen war, und auch heute ist die Kritik an den von *Kamerlingh Onnes* und *Keesom* eingeführten Begriffen nicht verstummt^{60,78,84,88,100a,114,128}). Obwohl die russischen Forscher, denen die experimentellen Pionierleistungen auf diesem Gebiet zu verdanken sind, nachdrücklich an diesen Bezeichnungen festhalten¹²⁸), erscheint diese Namensgebung aus heutiger Sicht nicht voll befriedigend. Es handelt sich ja hier keineswegs um koexistierende Gase im normalen Sinne, sondern um das Phasengleichgewicht von fluiden Phasen meist hoher, oft sogar flüssigkeitsähnlicher Dichte; allerdings brauchen die Drucke nicht sehr hoch zu sein, da Gas-Gas-Gleichgewichte 1. Art ja bereits unmittelbar oberhalb des kritischen Druckes der schwererflüchtigen Komponente II (vgl. Abb. 8a) auftreten. Es kommt hinzu, daß das bei der Entstehung des Begriffes vor mehr als 60 Jahren maßgebliche Argument, oberhalb der kritischen Temperatur befände sich eine Substanz im Gaszustand, nach heutiger Sicht zu modifizieren ist, da z. B. reine Stoffe bei überkritischen Temperaturen auf Dichten, die oberhalb der flüssigen Dichte bei Normalbedingungen liegen, komprimiert und bei ausreichender Drucksteigerung sogar verfestigt werden können; auch stellen überkritische hochverdichtete Phasen (z. B. H₂O, CO₂) oft sehr gute Lösungsmittel für viele kondensierte Stoffe dar (vgl. *Franck*²³), *Rowlinson* und *Richardson*⁸²) u. a.).

Daher wurde bereits früh nach anderen Bezeichnungen gesucht. Die nächstliegende Bezeichnungsweise ist „*Fluid-Fluid-Gleichgewichte*“ oder „*Entmischung von fluiden Phasen*“; sie wurde von Dodge vorgeschlagen¹⁾. Auch diese Namensgebung befriedigt nicht vollständig, da man im angelsächsischen Sprachgebrauch unter „fluids“ nicht nur hochkomprimierte überkritische Phasen versteht, sondern diese Bezeichnung als Überbegriff für Gase und Flüssigkeiten auch bei niedrigen Drucken benutzt, so daß auch Gas-Flüssig- oder Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte im strengsten Sinne des Wortes „Fluid-Fluid-Gleichgewichte“ wären.

Da keine voll befriedigende und allgemein akzeptierte Bezeichnungsweise existiert, ist in diesem Bericht die historische Benennung beibehalten worden, die immerhin den Vorteil hat, seit langem eingeführt und relativ gut definiert zu sein, und von vielen Forschern auf diesem Gebiet benutzt wird.

Gas-Gas-Gleichgewichte wurden zusammenfassend dargestellt und diskutiert von *Kritschewski*⁴⁵⁾, *Ziklis* und *Rott*¹²⁸⁾, *Rowlinson*⁷⁸⁾, *De Swaan Arons* und *Diepen*¹⁶⁾, *Streett*^{100a)}, *Kay*³⁸⁾, *Prausnitz*⁶⁵⁾, *Schneider*^{84,85,88-90,3,58)}. Sicher wird die Zahl der bekannten Systeme mit Entmischung in der Gasphase bereits in der näheren Zukunft erheblich steigen, wenn durch eine verbesserte Meßtechnik in zunehmendem Maße das Phasenverhalten von Mischsystemen untersucht werden kann, deren Komponenten sich immer stärker in chemischer Konstitution, Größe, Gestalt und/oder Wechselwirkung unterscheiden. Dabei dürfte das Auftreten von Gas-Gas-Gleichgewichten um so wahrscheinlicher sein, je verschiedener die reinen Komponenten sind. Auch dürften zunehmend Mischsysteme mit mehr als zwei Komponenten untersucht werden, wo bisher nur vereinzelte Meßdaten für $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ und $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-CH}_4$ (¹²⁸⁾, Tabelle 1) und für Benzol- H_2O mit Salzzusätzen³⁾ vorliegen.

IV. Theorie der Gas-Gas-Gleichgewichte

Die theoretische Deutung der Entmischung in der Gasphase und ihre Einordnung in eine Systematik der Phasengleichgewichte sind auch heute noch nicht völlig geklärt. Anfangs wurde sogar das Auftreten einer definierten Phasengrenze bezweifelt, und einige Autoren sahen die Gas-Gas-Gleichgewichte als eine Phasenumwandlung von höherer als 1. Ordnung an. Erst 1953 konnte *Ziklis*¹²⁴⁾ das Vorliegen von zwei durch

¹⁾ Von *Kaplan*³⁷⁾ werden Phasentrennungen vom Typ der Kurve 2 in Abb. 7a auf dem steil zu steigenden Temperaturen und Drucken ansteigenden Ast zwischen dem Temperaturminimum und der kritischen Temperatur der reinen Komponente II als Fluid-Fluid-Gleichgewichte und bei höheren Temperaturen als Gas-Gas-Gleichgewichte bezeichnet. Diese doppelte Benennung desselben Phänomens erscheint unnötig.

einen Meniskus getrennten Phasen bei einem solchen System ($\text{He-C}_2\text{H}_4$) durch direkte Beobachtung in einer optischen Hochdruckmeßzelle beweisen; das Auftreten von Menisken konnte auch durch viele neuere Messungen bestätigt werden, bei denen die Phasengrenzen von Systemen mit Entmischung in der Gasphase in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Konzentration visuell bestimmt wurden (vgl. Abschnitt V). 1963 gelang es *Ziklis* und *Wasiliew* ¹³⁰⁾ bei Systemen mit Gas-Gas-Gleichgewichten 1. Art ($\text{He-C}_2\text{H}_4$, He-CO_2) die Grenzflächenspannung zwischen den beiden koexistierenden Phasen nach der Kapillarmethode in einem Autoklaven mit optischen Fenstern direkt zu messen; nach diesen Messungen beträgt die Grenzflächenspannung für $\text{He-C}_2\text{H}_4$ etwa $0,5 \text{ erg/cm}^2$ bei ca. 600 bar und 18° C ¹³⁰⁾.

Damit war bewiesen, daß bei Gas-Gas-Gleichgewichten wirklich zwei getrennte Gleichgewichtsphasen auftreten und daß es sich um eine Phasenumwandlung 1. Ordnung handelt. In Abschnitt IV.1 wird gezeigt, wie diese neue Form des Zweiphasengleichgewichtes in eine allgemeine Systematik des Phasenverhaltens fluider Mischsysteme bei hohen Drucken und Temperaturen einbezogen werden kann. Auf die thermodynamische und theoretische Behandlung dieser Phasentrennungsphänomene wird in den Abschnitten IV.2 und IV.3 eingegangen.

1. Phasentheoretische Deutung der Gas-Gas-Gleichgewichte

Neue Hinweise zur Entstehung dieser Phasentrennungsphänomene ergaben sich aus systematischen Messungen zur Druckabhängigkeit von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten, deren Ergebnisse in Abschnitt II.1 angegeben sind. Dabei zeigte es sich, daß bei hohen Drucken und Temperaturen die scheinbar wohl definierten Grenzen zwischen den verschiedenen Formen des Zweiphasengleichgewichtes in fluiden Mischsystemen fließend werden und daß kontinuierliche Übergänge zwischen Gas-Flüssig-, Flüssig-Flüssig- und Gas-Gas-Gleichgewichten existieren ^{78, 84-86, 88-90, 3, 58}). Im folgenden soll diese Kontinuität anhand von Meßdaten für binäre Mischungen von Kohlenwasserstoffen mit CO_2 , H_2O und CH_4 demonstriert werden.

In Abb. 13 sind die kritischen $p(T)$ -Kurven für binäre *Mischungen von CO_2 mit einigen n-Alkanen* (KW) vom Methan bis n-Hexadecan sowie gestrichelt das $p(T)$ -Zustandsdiagramm des reinen CO_2 und Teile der Dampfdruckkurven der betreffenden n-Alkane aufgetragen. Bei $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ (C_1^{LG} , ¹⁷⁾), n-Butan- CO_2 (C_4^{LG} , ⁶³⁾), n-Pentan- CO_2 (C_5^{LG} , ⁶³⁾), n-Octan- CO_2 (C_8^{LG} , ^{88, 89)}) und n-Undecan- CO_2 ($\text{C}_{11}^{\text{LG}}$, ^{88, 89)}) geht die kritische $p(T)$ -Kurve für das Gleichgewicht gasförmig-flüssig (LG) jeweils durch ein Druckmaximum, bei Propan- CO_2 (C_3^{LG} , ^{63, 69)}) verläuft sie monoton, während bei Äthan- CO_2 (C_2^{LG} , ⁴⁹⁾) ein Temperaturminimum auftritt. Alle diese Kurven entsprechen im Typ den in Abb. 3b schema-

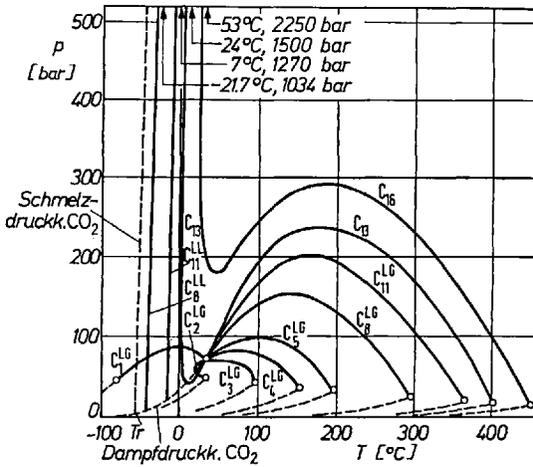


Abb. 13. Kritische $p(T)$ -Kurven für binäre n-Alkan- CO_2 -Systeme (vgl. *Schneider et al.* ⁸⁹; $C_n = n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$, LG = gasförmig-flüssig, LL = flüssig-flüssig)

tisch wiedergegebenen Kurven 1, 2 und 4. Bei n-Octan- CO_2 und n-Undecan- CO_2 tritt bei tieferen Temperaturen vor Erreichen der Kristallisationsfläche zusätzlich noch Entmischung in zwei flüssige Phasen (LL) auf ⁸⁸). Die Kurven C_8^{LL} und C_{11}^{LL} in Abb. 13 geben die Druckabhängigkeit der oberen kritischen Entmischungstemperaturen OKT dieser Systeme an; es ist jeweils angegeben, bis zu welchen Bedingungen die Kurven ausgemessen wurden. Die kritische $p(T)$ -Kurve für das System n-Hexadecan- CO_2 (C_{16}) in Abb. 13 beginnt zwar ebenfalls am kritischen Punkt des reinen n-Alkans und läuft mit sinkender Temperatur durch ein Druckmaximum, geht dann jedoch nacheinander durch ein Druck- und ein Temperaturminimum und steigt dann steil zu steigenden Temperaturen und Drucken wie bei Systemen mit Entmischung in der Gasphase 2. Art an ⁸⁹). n-Tridecan- CO_2 (C_{13} , ⁸⁹) entspricht einem Zwischentyp.

In Abb. 14a und 14b ist das Phasenverhalten der n-Alkan- CO_2 -Systeme der Abb. 13 phasentheoretisch gedeutet ^{84-86,88,89}). Die Abb. 14a entspricht im Typ den Zustandsdiagrammen von n-Octan- CO_2 und n-Undecan- CO_2 : Die kritische $p(T)$ -Kurve LG geht durch ein Druckmaximum und ist nicht unterbrochen. Bei tieferen Temperaturen tritt Flüssig-Flüssig-Entmischung (LL) auf, wobei die obere kritische Entmischungstemperatur OKT mit steigendem Druck steigt. Zu fallenden Temperaturen endet die kritische $p(T)$ -Kurve für das Gleichgewicht flüssig-flüssig an einem kritischen Endpunkt C auf der Dreiphasenlinie LLG, die bei den n-Alkan- CO_2 -Systemen der Abb. 13 innerhalb der Meßgenauigkeit mit der Dampfdruckkurve des reinen CO_2 zusammenfällt.

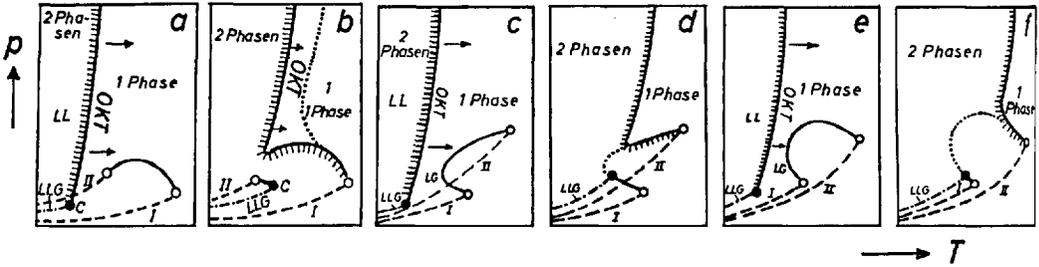


Abb. 14 a–f. $p(T)$ -Projektionen der Zustandsdiagramme binärer Mischungen von Kohlenwasserstoffen mit CO_2 und H_2O (schematisch; nach Schneider⁸⁸) und Alwani und Schneider^{2,3}); I = KW, II = CO_2 bzw. H_2O

- | | |
|--|---|
| a Typ n-Octan- CO_2 | d Typ Benzol- H_2O |
| b Typ n-Hexadecan- CO_2 | e kein KW- H_2O -System bekannt |
| c Typ Naphthalin- H_2O | f Typ Äthan- H_2O |

Ersetzt man n-Undecan durch ein längerkettiges n-Alkan, das mit CO_2 im flüssigen Zustand schlechter mischbar ist z. B. n-Hexadecan, so wird die kritische Kurve für das Gleichgewicht flüssig-flüssig zu höheren Temperaturen verschoben, d. h. völlige Mischbarkeit tritt erst bei höheren Temperaturen ein. Es kann dann der Fall eintreten, daß sich die kritischen Erscheinungen gasförmig-flüssig und flüssig-flüssig im dreidimensionalen p - T - x -Raum überlagern (Abb. 14b). Die kritische Kurve für das Gleichgewicht gasförmig-flüssig braucht dann nicht mehr zum kritischen Punkt des reinen CO_2 zu laufen, sondern kann abbiegen und kontinuierlich in die kritische Kurve für das Gleichgewicht flüssig-flüssig (LL) übergehen. Für n-Hexadecan- CO_2 ist diese Überlagerung von Gas-Flüssig- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten evident. Bei noch schlechterer gegenseitiger Mischbarkeit der Komponenten kann der bei tieferen Temperaturen Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten entsprechende Ast der kritischen Kurve zu so hohen Temperaturen verschoben sein, daß keine Druckextrema auf der kritischen Kurve mehr auftreten; es resultiert dann der in Abb. 14b gepunktet eingezeichnete Kurventyp, wie er Systemen mit Gas-Gas-Gleichgewichten 2. Art zugeschrieben wird. Offensichtlich existieren kontinuierliche Übergänge zwischen allen diesen Typen.

Nach demselben Prinzip ist in Abb. 14c–14f das Phasenverhalten von Kohlenwasserstoff- H_2O -Systemen erklärt. Abb. 14c entspricht einem binären System, dessen kritische Kurve für das Gleichgewicht gasförmig-flüssig (LG) nicht unterbrochen ist und durch ein Temperaturminimum läuft und in dem bei tieferen Temperaturen zusätzlich Entmischung in zwei flüssige Phasen (LL) auftritt, wobei die obere kritische Entmischung

schungstemperatur OKT mit steigendem Druck steigt. Je geringer die gegenseitige Mischbarkeit der beiden Komponenten ist, desto mehr wird die kritische Kurve LL zu höheren Temperaturen verschoben, bis schließlich der Typ der Abb. 14d resultiert, der den kritischen Kurven für wäßrige binäre Lösungen von Benzol ^{2,11,59,71}) und Alkylbenzolen ^{3,11}) der Abb. 11 entspricht. Eine analoge Erklärung folgt aus den Abb. 14e und 14f für das Zustandekommen kritischer Kurven vom Typ der Kurve 2 in Abb. 7, wie sie z. B. bei Äthan-H₂O ¹²⁾, n-Butan-H₂O ¹²⁾ und Cyclohexan-H₂O ^{61,70)} gefunden wurden.

Diese Deutung wird durch Messungen am System *Naphthalin-H₂O* gestützt. *Alwani* und *Schneider* ³⁾ konnten zeigen, daß das Phasenverhalten dieses Systems dem Typ der Abb. 14c entspricht. In Abb. 11 (Kurve 8) ist der zu Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten gehörende Ast der kritischen $p(T)$ -Kurve für Naphthalin-H₂O ebenfalls eingezeichnet; er paßt sich bemerkenswert gut in die Kurven der anderen Systeme, die Gas-Gas-Gleichgewichten zuzuordnen sind, ein. Damit ist Naphthalin-H₂O das erste Kohlenwasserstoff-H₂O-System, bei dem vollständige Mischbarkeit in einem Temperatur- und Druckbereich gefunden wurde, der eindeutig zum *flüssigen* Zustandsgebiet gehört. Weitere Messungen zeigten, daß die binären wäßrigen Lösungen anderer hochsiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe (z. B. Biphenyl ^{6a)}) sich ähnlich verhalten.

Es scheint, daß dieses Ordnungsprinzip auch kompliziertere Phasengleichgewichte verstehen hilft. Nach einer Diskussion von *Oeder* und *Schneider* ⁵⁸⁾ sind in Abb. 15 schematisch einige $p(T)$ -Zustandsdiagramme für binäre *Mischungen von Methan* mit *Kohlenwasserstoffen* mittlerer Größe (KW) und anderen Substanzen wiedergegeben. Der Typ der Kurve 3 in Abb. 15d wurde bei Methylcyclopentan-CH₄ ^{58,87e)} gefunden; er entspricht dem bereits in Abschnitt II.2 beschriebenen Typ der Abb. 4b, der von *Kuennen* entdeckt wurde. Der steil zu steigenden Drucken und sinkenden Temperaturen verlaufende Ast der kritischen Kurve endet an einem kritischen Endpunkt D (840 bar; —143° C ⁵⁹⁾) auf der Dreiphasenlinie LLS, wo zwei flüssige Phasen und festes Methylcyclopentan koexistieren. Weitere Messungen ⁵⁸⁾ ergaben, daß Methylcyclohexan-CH₄ ⁹⁾, Isopren-CH₄ und 1-Hepten-CH₄ zum gleichen Typ gehören, bei n-Heptan-CH₄ kristallisiert reines n-Heptan bereits aus, bevor das Druckminimum der kritischen Kurve erreicht ist ^{87e)}.

Für binäre Systeme mit *geringerer* gegenseitiger Mischbarkeit ist die kritische Kurve zu höheren Temperaturen verschoben. Dabei können die Druckextrema verschwinden (Typ 2' in Abb. 15d); dieser Typ mit monotonem Verlauf der kritischen Kurve liegt bei *Toluol-Methan* vor ⁵⁸⁾. Es sind weiterhin Fälle denkbar, bei denen die kritische Kurve nicht mehr unter der Kristallisationsfläche verschwindet, sondern ein Temperatur-

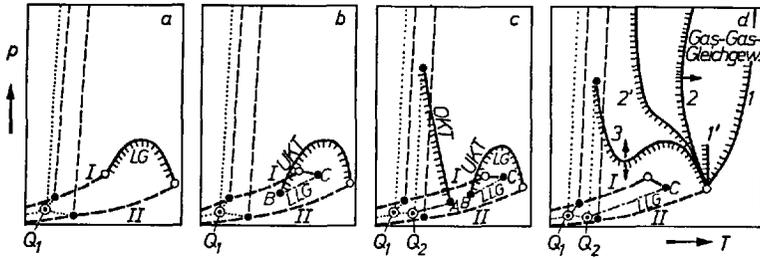


Abb. 15a–d. $p(T)$ -Projektionen der Zustandsdiagramme von binären Methan-Systemen (schematisch nach Oeder und Schneider ⁵⁸; vgl. Text)

- a CH₄-Propan, CH₄-n-Butan
- b CH₄-n-Hexan, CH₄-Isooctan
- c CH₄-1-Hexen
- d CH₄-Methylcyclopentan (Kurve 3), CH₄-Toluol (Kurve 2'), CH₄-NH₃ (Kurve 2), He-CH₄ (Kurve 1'), He-Xe (Kurve 1; kein CH₄-System bekannt)

minimum durchläuft und nacheinander verschiedene Typen von Gas-Gas-Gleichgewichten zeigt. Typ 2 der Abb. 15d entsprechend einer Entmischung in der Gasphase 2. Art liegt z. B. bei NH₃-CH₄ ⁴⁶⁾ und den anderen in Tabelle 1 angegebenen Systemen vor. Der Zwischentyp 1' wurde bei He-CH₄ ⁵⁵⁾ gefunden. Für Gas-Gas-Gleichgewichte 1. Art wie bei Typ 1 in Abb. 15d ist bisher noch kein binäres CH₄-System bekannt; der Typ tritt bei He-Xe ¹⁶⁾ und den in Tabelle 1 genannten Systemen auf.

Mit *steigender* gegenseitiger Mischbarkeit verschiebt sich die kritische Kurve vom Typ 3 der Abb. 15d zu tieferen Drucken. Sie kann die Dreiphasenlinie LLG zweimal z. B. an den kritischen Endpunkten A und B in Abb. 15c schneiden wie z. B. bei 1-Hexen-CH₄ ^{14,58)}, 2,3-Dimethyl-1-buten-CH₄, 2-Methyl-1-penten-CH₄ und 3,3-Dimethylpentan-CH₄ ¹¹⁷⁾. Falls der bei A beginnende Ast der kritischen Kurve bei sehr tiefen Temperaturen oder unterhalb der Kristallisationsfläche liegt, tritt der bereits in Abschnitt II.2 (Abb. 4a) beschriebene Typ der Abb. 15b auf z. B. bei n-Hexan-CH₄, Isooctan-CH₄ ^{14,58)}. Mit weiter steigender gegenseitiger Löslichkeit wird schließlich der einfache Typ der Abb. 15a (vgl. Abb. 3) gefunden z. B. bei Propan-CH₄ ¹⁾, n-Heptan-Äthan ⁴⁰⁾ etc.

Ähnliche Übergänge zwischen sehr verschiedenen Typen des Phasenverhaltens lassen sich aus Abb. 12 auch für Mischungen von Edelgasen untereinander oder mit Inertgasen ablesen.

2. Thermodynamische Behandlung der Gas-Gas-Gleichgewichte

In Abschnitt IV.1 wurde gezeigt, daß kontinuierliche Übergänge zwischen allen Formen des Zweiphasengleichgewichtes in fluiden Mischungen existieren. Diese Kontinuität spiegelt sich auch in den thermodynami-

schen Bedingungen für die Phasenstabilität und die kritischen Erscheinungen wider, die für Gas-Flüssig-, Flüssig-Flüssig- und Gas-Gas-Gleichgewichte im wesentlichen dieselben sind. Eine strenge thermodynamische Behandlung würde weit über den Rahmen dieses Artikels hinausgehen. Daher sollen im folgenden nur einige wichtige Ergebnisse speziell für binäre Systeme zusammengestellt werden. Eine ausführliche Diskussion auch für Mehrstoffsysteme findet sich in der Literatur ^{5,27-29, 66,67,73,78}) u. a.

Die Diskussion der Phasenstabilität einer binären Mischung erfolgt am einfachsten anhand der Freien Enthalpie G pro Mol Mischung in Abhängigkeit vom Molenbruch x einer der beiden Komponenten, von der Temperatur T und vom Druck p . In Abb. 16a ist schematisch für einen gegebenen konstanten Druck p eine isotherme $G(x)$ -Kurve im Zweiphasenbereich für die Temperatur T_1 (Kurve 1) und die $G(x)$ -Kurve bei der kritischen Temperatur T_c (Kurve 2) wiedergegeben; dabei ist angenommen, daß die $G(x)$ -Kurven auch im Zweiphasengebiet und bei der kritischen Temperatur analytisch sind. Aus den Stabilitätsbedingungen folgt, daß in einem binären System der homogene Zustand gegenüber einem Zerfall in zwei Phasen stabil oder metastabil ist, wenn

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{T,p} > 0, \quad (1)$$

d. h., wenn die Krümmung der isotherm-isobaren $G(x)$ -Kurve positiv ist. Dies ist für Kurve 1 auf den Kurvenästen ABC und DEF der Fall. Im Konzentrationsbereich zwischen den Wendepunkten C und D ist der einphasige Zustand instabil gegenüber einem Zerfall in zwei Phasen. Die Verbindungslinie der Wendepunkte aller Isothermen im Zweiphasenbereich stellt die Stabilitätsgrenzkurve (oder Spinodalkurve) dar. Aus der thermodynamischen Bedingung, daß das chemische Potential μ_i einer Komponente i in allen Phasen gleich sein muß, ergeben sich die Konzentrationen der Gleichgewichtsphasen x' und x'' aus den Berührungspunkten B und E der Doppeltangente an die jeweilige isotherm-isobare $G(x)$ -Kurve. Die Verbindungslinie aller dieser Punkte heißt Koexistenzkurve (oder Konnodalkurve); ihre Projektion in die $T(x)$ -Ebene ist die isobare $T(x)$ -Gleichgewichtskurve des Phasendiagramms für den Druck p (Abb. 16b). Für die kritische $G(x)$ -Isotherme (Kurve 2 in Abb. 16a) fallen die Wendepunkte C und D und die Berührungspunkte der Doppeltangente B und E in einem Punkt zusammen, und es gilt

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_c = 0 \quad (2a)$$

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^3} \right)_c = 0 \quad (2b)$$

$$\left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^4} \right)_c > 0 \quad (2c)$$

Hier bedeutet der Index c , daß der Differentialquotient auf der isotherm-isobaren $G(x)$ -Kurve für $T = \text{const} = T_c$ beim gegebenen konstanten Druck p am zugehörigen Molenbruch x_c zu nehmen ist. Ist $(\partial^4 G / \partial x^4)_c = 0$, so muß die erste nicht ver-

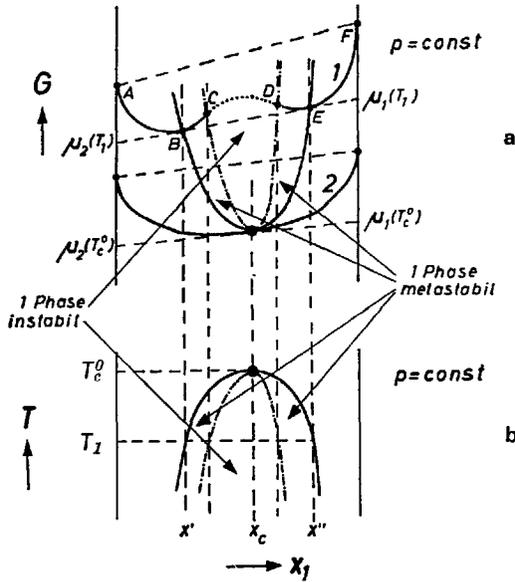


Abb. 16a u. b. Thermodynamische Bedingungen für Phasentrennung in binären Systemen (vgl. Text)

- a Isotherm-isobare $G(x)$ -Kurven für $T = \text{const} = T_c^0$ (Kurve 2) und $T_1 = \text{const}$ (mit $T_1 < T_c^0$) (Kurve 1)
- b Isobare $T(x)$ -Koexistenzkurve

schwindende Ableitung von G nach x gerader Ordnung und positiv sein. Man bezeichnet die Beziehung (1) als Kriterium der stofflichen Stabilität³⁾. Die Beziehungen (1) und (2a)–(2c) gelten sowohl für Gas-Flüssig-Gleichgewichte wie auch Flüssig-Flüssig- und Gas-Gas-Gleichgewichte. Sie sind von vielen Autoren abgeleitet und diskutiert worden.

Wie *Prigogine et al.*^{66,67)} zeigten, genügen für Phasengleichgewichte in binären fluiden Mischsystemen die Beziehungen (2) zur Definition eines kritischen Punktes; es ist nicht notwendig, die bei Einstoffsystemen allein maßgebliche Bedingung der mechanischen Stabilität

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \geq 0 \quad (3)$$

zusätzlich zu berücksichtigen; Ausnahmen sind Systeme, die Azeotropie bis zur kritischen Kurve zeigen (siehe z. B. *Rowlinson*⁷⁸⁾, S. 197 ff).

³⁾ Oft findet man auch die Bezeichnung „Diffusionsstabilität“, da aus Beziehung (1) folgt, daß der Diffusionskoeffizient D im stabilen und metastabilen homogenen Bereich größer als null sein muß.

Aus den Bedingungen (1) und (2) lassen sich leicht weitere Beziehungen ableiten speziell über die Krümmung der isotherm-isobaren $H(x)$ - und $V(x)$ -Kurven an kritischen Punkten. So sollte auf den steil zu wachsenden Drucken und Temperaturen ansteigenden Ästen der kritischen Kurven für Systeme mit Entmischung in der Gasphase 1. und 2. Art gelten ^{28,29,66,67,73,78,98} u. a.

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2}\right)_c < 0 \quad (4a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_c < 0 \quad (4b)$$

Beziehung (4b) konnte anhand von experimentell ermittelten PVT-Daten für einige Systeme (z. B. Ar-H₂O ⁵¹), Benzol-H₂O ³⁾) qualitativ bestätigt werden; für (4a) steht die Prüfung am Experiment wegen großer experimenteller Schwierigkeiten noch aus. Unter weitgehenden zusätzlichen Vereinfachungen lassen sich auch Vorzeichenvoraussagen über die Enthalpieänderungen ΔH und Volumenänderungen ΔV beim Mischungsvorgang erhalten (vgl. ^{84,85}).

Neue Messungen haben Zweifel aufkommen lassen, ob die Voraussetzung eines analytischen Verlaufes der isotherm-isobaren $G(x)$ -Kurve am kritischen Punkt zutrifft ^{78,81,58}). So ergab sich z. B. bei sehr genauen Messungen, daß isobare $T(x)$ -Gleichgewichtskurven für die Flüssig-Flüssig-Entmischung bei einigen Systemen in der Nähe der kritischen Entmischungstemperatur einen kubischen Verlauf zeigen, während die klassische thermodynamische Behandlung zu einer quadratischen Abhängigkeit führt. Zur Klärung dieses grundsätzlichen Problems, das in ähnlicher Form auch für den kritischen Punkt gasförmig-flüssig bei reinen Stoffen existiert ^{78,81,75,95,99}), sind weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen notwendig.

3. Theoretische Ansätze zur Beschreibung von Gas-Gas-Gleichgewichten

Der einfachste Ansatz für Gas-Gas-Gleichgewichte geht von dem von *Hildebrand* ³⁹⁾ zur Beschreibung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten eingeführten Löslichkeitsparameter D aus, der durch die Beziehung

$$D^2 = -E_{\text{pot}}/V \quad (5)$$

definiert ist; hier ist E_{pot} die potentielle Energie und V das Molvolumen. Mit der Näherung $E_{\text{pot}} = -3.R.T_c/2^k$ erhält man am kritischen Punkt

$$D^2 = \frac{3.R.T_c}{2.V_c} \quad (6)$$

Nach *Kreglewski* ⁴⁴⁾ ist in einem binären System die Tendenz zur Ausbildung eines Gas-Gas-Gleichgewichtes in der Nähe des kritischen Punktes der höhersiedenden Komponente um so größer, je größer die

^{k)} Dies ist z. B. für Argon eine gute Näherung.

Differenz ΔD zwischen den nach Beziehung (6) ermittelten D -Werten der reinen Substanzen ist. Diese Theorie wurde von *Kaplan*³⁷⁾ verfeinert. Er benutzte als Kriterium für die Phasentrennung die Differenz ΔD^2 zwischen den nach Beziehung (6) bestimmten D^2 -Werten der reinen Komponenten. Durch Vergleich der ΔD^2 -Werte für verschiedene binäre Systeme mit jeweils einer gemeinsamen Komponente waren unter Benutzung des noch spärlichen experimentellen Materials recht zuverlässige Vorhersagen möglich. So sagte *Kaplan* Entmischung in der Gasphase für die in Tabelle 2 angeführten Systeme, die bisher noch nicht untersucht wurden, voraus; unter gewissen Voraussetzungen sind auch Aussagen über den Typ des Gas-Gas-Gleichgewichtes (besonders bei Helium-Systemen) möglich. Untersuchungen von *Peter*⁶¹⁾ und *Alwani* und *Schneider*³⁾ zeigten, daß bei Kohlenwasserstoff-H₂O-Systemen befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment erst bei hohen Drucken (etwa oberhalb 1000 bar) erzielt wird. Offensichtlich ist das Kriterium von *Kreglewski* und *Kaplan* besonders gut zur Vorhersage von Phasentrennung in fluiden Mischungen hoher Dichte geeignet; darauf weist bereits die Herleitung aus der Theorie der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte hin.

Tabelle 2. Systeme, bei denen Gas-Gas-Gleichgewichte vorausgesagt aber noch nicht experimentell gefunden wurden (nach *Kaplan*³⁷⁾)

| System | | System | |
|------------------------------|----|----------------------|----|
| I | II | I | II |
| Helium — Sauerstoff | | Äthylen — Wasser | |
| Wasserstoff — Ammoniak | | n-Hexan — Wasser | |
| Wasserstoff — Methanol | | Methan — Wasser | |
| Wasserstoff — Schwefeldioxid | | n-Octan — Wasser | |
| Schwefeldioxid — n-Hexan | | Propan — Wasser | |
| Schwefeldioxid — n-Octan | | Sauerstoff — Wasser | |
| Stickstoff — Methanol | | Wasserstoff — Wasser | |
| Ammoniak — n-Octan | | Xenon — Wasser | |

Bei der theoretischen Beschreibung der Gas-Gas-Gleichgewichte gehen einige Autoren von den Bedingungen (1)–(2b) oder äquivalenten Beziehungen für die Freie Energie F aus. G bzw. F wird aus der Gleichung (7a) bzw. (7b)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,x} = V \tag{7a}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,x} = -p \tag{7b}$$

durch Integration unter der Verwendung einer geeigneten Zustandsgleichung für die Mischungen gewonnen. Unter Benutzung der *Van der Waalsschen* Gleichung $(p + a/V^2) \cdot (V - b) = R \cdot T$ und den üblichen Konzentrationsabhängigkeiten und Kombinationsregeln für die Parameter a und b leitete *Temkin* ¹⁰⁶⁾ als Bedingung für das Auftreten von Gas-Gas-Gleichgewichten 1. Art ab

$$b_{11} \geq 0,42 \cdot b_{22} \quad (8a)$$

$$a_{11} < 0,053 \cdot a_{22} \quad (8b)$$

Hier sind a_{ii} und b_{ii} die Parameter der *Van der Waalsschen* Gleichung der reinen Komponenten; die schwererflüchtige Komponente ist mit 1 bezeichnet. Bemerkenswert ist besonders Beziehung (8b), die für das Auftreten von Phasentrennung sehr große Unterschiede der Komponenten in den a -Werten d. h. in den anziehenden Kräften fordert. Dieses bereits 1959 angegebene Kriterium hat sich bei Voraussagen verschiedentlich bewährt (z. B. für He-Systeme); eine Diskussion der Anwendung auf KW-H₂O-Systeme findet sich bei *Alwani* ³⁾. Ebenfalls unter Verwendung der *Van der Waalsschen* Gleichung konnten *Van Konynenburg* und *Scott* ¹¹⁷⁾ bei Modellrechnungen durch Variation der Parameter a und b eine Vielzahl verschiedener Typen von kritischen Kurven (z. B. der Abb. 15) darstellen. Ein weiteres Kriterium für die Phasentrennung in fluiden Mischungen unter Druck wurde von *Schäfer* ⁸³⁾ angegeben; zur Bestimmung der Freien Enthalpie G durch Integration von Beziehung (7a) verwendete er als Zustandsgleichung eine Virialentwicklung bis zum 3. Virialkoeffizienten. Ähnliche Ansätze wurden bereits verschiedentlich für Gas-Flüssig-Gleichgewichte benutzt ^{10,35,65,72)}.

Zandbergen, Knaap und *Beenakker* ¹²⁰⁾ benutzten für die theoretische Berechnung von Gas-Gas-Gleichgewichten in binären Systemen mit einfachen Komponenten (speziell Edelgassystemen) ein auf *Prigogine* ⁶⁷⁾ und *Scott* ⁹⁴⁾ zurückgehendes Theorem der übereinstimmenden Zustände. Die Theorie benutzt Lennard-Jones-(6,12)-Potentiale mit den Parametern ϵ und σ für alle Paarwechselwirkungen und die üblichen Kombinationsregeln $\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11} \cdot \epsilon_{22}}$ und $\sigma_{12} = 0,5 \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22})$ für die Wechselwirkungen ungleicher Moleküle. Die Freie Enthalpie G der Mischung ergibt sich nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände aus den bekannten Werten für die Freie Enthalpie G_R einer Referenzsubstanz R unter der Verwendung reduzierter Parameter $\langle \epsilon \rangle / \epsilon_R$ und $\langle \sigma \rangle / \sigma_R$, wo $\langle \epsilon \rangle$ und $\langle \sigma \rangle$ gemittelte, konzentrationsabhängige Lennard-Jones-Parameter für die Mischungen sind und nach verschiedenen Näherungen (sogen. „single-liquid“, „two-liquid“ und „three-liquid“ Modell) berechnet werden können. Aus den so bestimmten Werten für die Freie Enthalpie G

der Mischung in Abhängigkeit von Konzentration, Druck und Temperatur können dann über die Bedingungen (2a) und (2b) die kritische Kurve und aus den Berührungspunkten der Doppeltangenten an die isotherm-isobaren $G(x)$ -Kurven die isobaren $T(x)$ -Gleichgewichtskurven bestimmt werden. Die Übereinstimmung der berechneten Werte für das System He-Xe mit Meßdaten von *De Swaan Arons* und *Diepen* ¹⁶⁾ ist qualitativ gut. Für Einzelheiten der Theorie und ihrer Anwendungen sei auf die Originalliteratur ¹²⁰⁾ und zusammenfassende Berichte ^{65,85)} verwiesen.

Aus der Theorie der Korrelationsfunktionen wurde von *Rott* ¹²⁸⁾ ein weiteres Kriterium für das Auftreten von Gas-Gas-Gleichgewichten 1. Art abgeleitet. *Rott* definiert einen Parameter β

$$\beta = \frac{3,31 \frac{\varepsilon}{k} \cdot \sigma^4}{T \cdot r_0^4}, \quad (9)$$

wo r_0 der Radius des Molekülvolumens $v = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3$, ε und σ die Parameter des Lennard-Jones-Potentials, k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur sind; bei der kritischen Temperatur ist für viele Substanzen $\beta \approx 4-5$. Für ein binäres System ist nach *Rott* im Nenner der Beziehung (9) T_c und r_0 der schwererflüchtigen Komponente und im Zähler ε und σ der leichterflüchtigen Komponente einzusetzen. Falls das so berechnete β größer ist als das der reinen schwererflüchtigen Komponente, sollte Entmischung in der Gasphase 1. Art möglich sein. Das Kriterium hat sich im Vergleich zu experimentellen Daten nicht bewährt und gibt z. B. falsche Voraussagen für KW-H₂O-Systeme ^{2,3)}, Ar-H₂O ⁵¹⁾ u. a. ¹⁾.

V. Experimentelle Ermittlung von Phasengleichgewichten in fluiden Mischsystemen bei hohem Druck

Die Bestimmung der Phasengleichgewichte von reinen Stoffen und Mischungen bildet ein wichtiges Arbeitsgebiet der experimentellen Thermodynamik. Speziell für die Ermittlung der besonders wichtigen Gas-Flüssig-Gleichgewichte existiert eine große Zahl von Apparaturen, die an verschiedenen Stellen zusammenfassend diskutiert sind (vgl. *Hala* u. a. ³⁰⁾). Bei Gleichgewichtsmessungen unter hohem Druck treten zusätzliche experimentelle und konstruktive Schwierigkeiten auf z. B. bei Autoklavenmaterialien, Dichtungen, Rührereinrichtung, Trennsystemen

¹⁾ Bei Mischungen von Helium mit Fluorkohlenwasserstoffen versagen alle Kriterien (vgl. *Ziklis* und *Rott* ^{128,125)}).

zwischen Meßsubstanz und druckerzeugendem Medium etc. Meßanordnungen für die Bestimmung von Phasengleichgewichten in fluiden Systemen bei hohem Druck müssen in ihrer Konstruktion jeweils dem Druck- und Temperaturbereich, der Meßmethode, dem Meßproblem und der gewünschten Genauigkeit angepaßt sein. Im wesentlichen werden drei Meßmethoden benutzt:

1) Die in den Autoklaven eingefüllte Mischung wird durch Variation der Temperatur und/oder des Druckes in den Zweiphasenbereich gebracht; nach der Gleichgewichtseinstellung, bei der gute Rührung unerlässlich ist, werden beiden Gleichgewichtsphasen Proben entnommen und quantitativ analysiert (sogen. *analytische Methode*). Dabei stößt die Entnahme und Analyse einer für die Gleichgewichtsverhältnisse charakteristischen Probe besonders bei Gas-Gas-Gleichgewichten auf beträchtliche Schwierigkeiten, da die Meßsubstanzen meistens sehr verschiedene Flüchtigkeit besitzen und die Probe klein sein muß, damit das Gleichgewicht bei der Entnahme nicht zu stark gestört wird. Die Methode versagt in unmittelbarer Nähe der kritischen Kurve und bei Vorliegen von Barotropie, da sich dann die Phasen nicht mehr gut absetzen. Die Methode wurde bei der Ermittlung von Gas-Gas-Gleichgewichten bereits verschiedentlich angewandt z.B. von *Ziklis* u. Mitarb. ¹²²⁾, *Tödheide* und *Franck* ¹¹¹⁾, *Michels* ⁵⁴⁾, *Trappeniérs* und *Schouten* ¹¹³⁾, *Streett* ^{100a)} u. a.

2) Eine Mischung bekannter Konzentration wird in den Meßautoklaven eingefüllt und bei Bedingungen von Druck und Temperatur im einphasigen Zustandsbereich homogenisiert; für jede eingefüllte Mischung wird die Temperatur, bei der neue Phasen auftreten, in Abhängigkeit vom Druck bestimmt (sogen. *synthetische Methode*). Dabei kann entweder bei konstanter Temperatur der Druck oder bei konstantem Druck die Temperatur variiert werden (Methode der Druck- bzw. Temperaturvariation). Das Auftreten einer neuen Phase wird meist durch direkte visuelle Beobachtung (z. B. einer Trübung oder eines Meniskus) in speziellen Fällen auch nach anderen Methoden festgestellt. Die Methode ist besonders für Messungen in der Nähe der kritischen Kurve sowie auch beim Auftreten von Barotropie anwendbar. Nach dieser Methode wurden Gas-Gas-Gleichgewichte in optischen Hochdruckmeßzellen von *De Swaan Arons* und *Diepen* ¹⁶⁾, *Ziklis* und *Wasiliew* ¹³⁰⁾, *Lentz* und *Franck* ⁵¹⁾, *Alwani* und *Schneider* ^{2,3)}, Abb. 17; *Oeder* und *Schneider* ⁵⁸⁾, *Schneider* ⁸⁸⁾ u. a. bestimmt.

3) Eine Mischung bekannter Konzentration wird in einem Autoklaven langsam aufgeheizt (oder seltener abgekühlt). Dabei wird bei konstantem Volumen der Druck oder bei konstantem Druck das Volumen in Funktion der Temperatur registriert. Beim Auftreten von Phasenumwandlungen ergeben sich Knicke in den resultierenden $p(T)$ -Kurven für $V = \text{const}$ bzw. $V(T)$ -Kurven für $p = \text{const}$. Die Methode versagt bei Mischungen nahe der kritischen Konzentration; auch sie wurde verschiedentlich benutzt z. B. von *Lentz* und *Franck* ⁵¹⁾, *Alwani* und *Schneider* ³⁾.

Im folgenden wird eine typische Apparatur zur Bestimmung von Gas-Gas-Gleichgewichten näher beschrieben. Einige Meßanordnungen, die von russischen Forschern zur Untersuchung dieser Gleichgewichte benutzt wurden, sind in einem Buch von *Ziklis* ¹²²⁾ zusammengestellt.

Abb. 17 zeigt die von *Alwani* und *Schneider* ³⁾ beschriebene optische Hochtemperatur-Hochdruck-Meßzelle, die für Untersuchungen an Kohlenwasserstoff-H₂O-Systemen bis ca. 400° C und 4000 bar entwickelt wurde. Der Zellkörper *Z* besteht aus einem zylindrischen Block mit konzentrischer Bohrung aus einem temperatur- und korrosionsfesten Edelstahl (Nimonic 90), der nicht ferromagnetisch ist. Der

Druck wird mit einer Spindelpresse in einem druckübertragenden Medium (z. B. H_2O) erzeugt und auf die flüssige Mischung in der Zelle (in Abb. 17 punktiert) über den Stempel *S* übertragen, der in der gehonten Bohrung des Anschlußrohres *AR* eingepaßt und zusätzlich mit o-Ringen aus Viton gedichtet ist. Die Phasenumwandlungen in der Zelle können durch ein Fenster aus synthetischem Saphir *SF* beobachtet werden, das mit einer aufschraubbaren Edelstahlkappe *K* auf die planpolierte Stirnseite des durchbohrten Verschlußstempels *VS* aus einem magnetischen Edelstahl (17-4-PH) gepreßt wird. Das zur Beobachtung notwendige Licht wird über

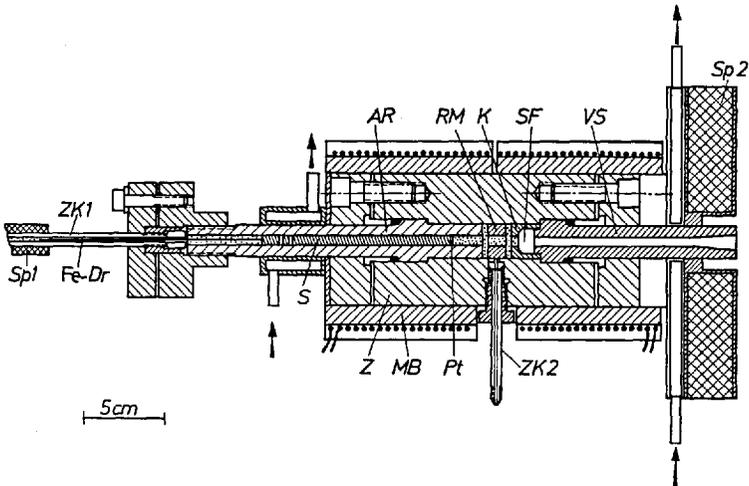


Abb. 17. Optische Meßzelle zur Bestimmung von Phasengleichgewichten in fluiden Mischungen bei hohen Temperaturen und hohen Drucken nach *Alwani* und *Schneider* ⁽³⁾; vgl. Text)

einen in Abb. 17 nicht wiedergegebenen Hohlspiegel in das Innere der Zelle fokussiert und an einem Platin-Spiegel *Pt*, der an der Vorderseite des druckübertragenden Stempels *S* befestigt ist, in das Auge des Beobachters reflektiert. Während der Messungen kann die flüssige Mischung in der Zelle mit einer magnetischen Rührereinrichtung wirkungsvoll durchmischt werden. Dazu wird ein Gleichstrom mit langsam wechselnder Polarität an die große wassergekühlte Spule *Sp2* um den Verschlußstempel *VS* gelegt. Am anderen Ende von *VS* in der Zelle entsteht dann abwechselnd ein magnetischer Nord- oder Südpol, wodurch ein ringförmiger, goldumkleideter Permanentmagnet *RM* im Inneren der Zelle abwechselnd weggestoßen oder angezogen wird; durch diese ruckartige Hin- und Herbewegung wird die Mischung in der Zelle intensiv durchmischt. Die Zelle kann über die Zuleitungskapillare *ZK2* entleert und gefüllt werden. Die Temperierung der Meßzelle erfolgt in einem großen Messingblock *MB* mit regelbarer elektrischer Heizung und Asbestisolation. Zur Ermittlung von PVT-Daten ist an dem druckübertragenden Stempel *S* ein Eisen draht *Fe-Dr* befestigt. Die Verschiebungen dieses Drahtes in der unmagnetischen Zuleitungskapillare *ZK1* und damit das Volumen der Meßsubstanz in der Zelle können über den induktiven Widerstand einer Meßspule *Sp1* um die Zuleitungskapillare *ZK1* gemessen werden.

VI. Ausblick

Ziel dieses Artikels war, die zwar schon 1894 vorhergesagten aber erst 1940 entdeckten und bisher nur wenig erforschten sogenannten Gas-Gas-Gleichgewichte in eine Systematik des Phasenverhaltens fluider Mischsysteme einzuordnen. Es zeigte sich, daß viele Phasentrennungspänomene nur verstanden werden können, wenn man kontinuierliche Übergänge zwischen allen Formen des Zweiphasengleichgewichtes in fluiden Mischungen, also zwischen Gas-Flüssig-, Flüssig-Flüssig- und Gas-Gas-Gleichgewichten, annimmt. Vereinfachend ausgedrückt stellen dabei die Gas-Gas-Gleichgewichte die bevorzugt bei hohen Temperaturen und Drucken vorkommende Form des Zweiphasengleichgewichtes dar, während Gas-Flüssig-Gleichgewichte bei hohen Temperaturen und tiefen Drucken und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte bei tiefen Temperaturen und hohen Drucken auftreten.

Damit treten die Gas-Gas-Gleichgewichte gleichberechtigt neben die Gas-Flüssig- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte und sind nicht — wie es vielleicht bis jetzt scheinen mag — auf wenige Sonderfälle beschränkt. Ihr Auftreten stellt vielmehr bei Mischsystemen, deren Komponenten sich in chemischer Konstitution, Größe, Gestalt und/oder Wechselwirkung stark unterscheiden, die Regel dar; so wurden Gas-Gas-Gleichgewichte nicht nur bei wäßrigen Lösungen von Kohlenwasserstoffen sondern auch bei Mischungen völlig unpolarer Stoffe (z. B. von Edelgasen) gefunden (vgl. Abschnitte III und IV). Zweifellos wird die Zahl der Systeme, bei denen Entmischung in der Gasphase gefunden wurde, bereits in nächster Zukunft stark steigen, wenn es durch die Verbesserung der experimentellen Technik (insbesondere der Autoklavenmaterialien und der Meßtechnik) gelingt, Mischsysteme aus immer unterschiedlicheren Komponenten über immer weitere Temperatur- und Druckbereiche zu untersuchen. Dabei ist anzunehmen, daß in den nächsten Jahren zunehmend auch Substanzen und Mischungen in diese Untersuchungen einbezogen werden können, die sich wegen experimenteller Schwierigkeiten heute noch weitgehend einer systematischen Erforschung entziehen z. B. überkritische Metalle ³¹⁾, Salze etc.; auch dürften zunehmend Mischsysteme mit mehr als zwei Komponenten berücksichtigt werden.

Um eine vollständige Beschreibung der Phänomene zu ermöglichen, muß die Erforschung des Phasenverhaltens durch systematische Untersuchungen zur Temperatur-, Druck- und Konzentrationsabhängigkeit der Dichte und der thermodynamischen Funktionen (besonders der Enthalpie und Entropie) sowohl für die Gleichgewichtsphasen als auch für die homogenen überkritischen Lösungen ergänzt werden. Hier öffnet sich ein weites Betätigungsfeld für die experimentelle und theoretische Mischphasenthermodynamik.

Es ist anzunehmen, daß Gas-Gas-Gleichgewichte und überkritische hochverdichtete Lösungen auf vielen Gebieten steigende Bedeutung erlangen werden. So sind diese und verwandte Phänomene von Interesse in der Mineralogie und Geologie (z.B. für die Hydrothermalsynthese, die Bildung und Wanderung von Mineralien, Erdöl, Erdgas etc.), in der Astronomie und Weltraumforschung (z.B. für die Zusammensetzung verschiedener Sternatmosphären^{m)}, in der Hochdruckchemie (z. B. für die Verwendung dieser überkritischen Mischungen als Reaktionsmedien mit kontinuierlich abstufbarer Dichte, Dielektrizitätskonstanten und Lösungsfähigkeit) oder auch für technische Zwecke wie z. B. für Hochdrucksynthesenⁿ⁾, Naßverbrennung^{53,105} etc. Eine direkte Anwendung zeigt sich bereits bei einigen Trennverfahren speziell bei extraktionsähnlichen Verfahren^{o)} und verteilungschromatographischen Trennmethoden^{26,93}, bei denen in den letzten Jahren verschiedentlich hochkomprimierte überkritische Gase als mobile Phasen benutzt wurden, um schwer flüchtige und/oder thermisch instabile Substanzen (speziell biochemische Stoffe) zu trennen. Sicherlich werden in der Zukunft weitere Anwendungen hinzukommen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. E. U. Franck für sein stetes förderndes Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Unterstützung der in diesem Artikel zitierten eigenen Arbeiten.

VII. Literatur

- 1) Akers, W. W., J. F. Burns, and W. R. Fairchild: *Ind. Eng. Chem.* **46**, 2531 (1954).
- 2) Alwani, Z., u. G. Schneider: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **71**, 633 (1967).
- 3) —, u. G. M. Schneider: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **73**, 294 (1969). — Alwani, Z.: Dissertation, Universität Karlsruhe 1969.
- 4) Battino, R., and H. L. Clever: *Chem. Rev.* **66**, 395 (1966).
- 5) Boberg, T. C., and R. R. White: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals* **1**, 40 (1962).
- 6) Bradley, R. S.: In R. S. Bradley, ed., *High Pressure Physics and Chemistry*, S. 265. London–New York: Academic Press 1963. — Bradley, R. S., and D. C. Munro: *High Pressure Chemistry*. Pergamon Press 1965.
- 6a) Bröllos, K.: Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1969.
- 7) Büchner, E.: In H. W. Roozeboom, *Die heterogenen Gleichgewichte*, Heft II, Teil 2. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1918.
- 7a) Bundy, F. P.: *J. Chem. Phys.* **38**, 631 (1963).
- 8) Caubel, F.: *Z. Physik. Chem.* **49**, 101 (1904).
- 9) Chang, H. L., and R. Kobayashi: *J. Chem. Eng. Data* **12**, 517, 520 (1967).
- 10) Chueh, P. L., and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem.* **60**, 34 (1968).

^{m)} So werden für die Oberflächen von Jupiter und Saturn „Meere“ aus entmischem H₂ und He diskutiert^{100a)}.

ⁿ⁾ Es sei daran erinnert, daß das erste Beispiel für Entmischung in der Gasphase das für die Ammoniaksynthese wichtige Mischsystem NH₃-N₂ war (siehe Abschnitt III).

^{o)} Für ein extraktionsähnliches Trennverfahren unter Ausnutzung von Gas-Gas-Gleichgewichten wurde bereits ein Patent erteilt¹⁰⁷⁾. Es handelt sich dabei um die Gewinnung von Frischwasser aus Salzwasser unter der Verwendung von Cumol.

- 11) *Connolly, J. F.*: J. Chem. Eng. Data 11, 13 (1966).
- 12) *Danneil, A., K. Tödheide u. E. U. Franck*: Chem.-Ingr.-Tech. 39, 816 (1967).
- 13) *Davenport, A. J., and J. S. Rowlinson*: Trans. Faraday Soc. 59, 78 (1963).
- 14) —, and *G. Saville*: Trans. Faraday Soc. 62, 322 (1966).
- 15) *Deffet, L.*: Bull. Soc. Chim. Belges 44, 41, 97 (1935).
- 16) *De Swaan Arons, J., and G. A. M. Diepen*: J. Chem. Phys. 44, 2322 (1966).
- 17) *Donnelly, H. G., and D. L. Katz*: Ind. Eng. Chem. 46, 511 (1954).
- 18) —, and *A. S. Schwartz*: Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 64, No. 88, 44, 51 (1968).
- 19) *Engels, P.*: Dissertation, Universität Karlsruhe 1969.
- 20) *Findlay, A.*: Die Phasenregel und ihre Anwendungen, 9. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie 1958.
- 21) *Francis, A. W.*: Ind. Eng. Chem. 45, 2789 (1953).
- 22) *Franck, E. U.*: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 70, 944 (1966).
- 23) — *Angew. Chem.* 73, 309 (1961).
- 24) *Freeman, P. J., and J. S. Rowlinson*: Polymer 1, 20 (1960).
- 25) *Gaw, W. J., and F. L. Swinton*: Trans. Faraday Soc. 64, 2023 (1968).
- 26) *Giddings, J. C.*: Separat. Sci. 1, 73 (1966). — *McLaren, L., M. N. Myers, and J. C. Giddings*: Science 159, 197 (1968).
- 27) *Guggenheim, E. A.*: Mixtures. Oxford: Clarendon Press 1952.
- 28) *Haase, R.*: Thermodynamik der Mischphasen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.
- 29) — *Z. Naturforsch.* 5A, 109 (1950).
- 30) *Hala, E., J. Pich, V. Fried u. O. Vilim*: Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf. Berlin: Akademie-Verlag 1960.
- 31) *Hensel, F., u. E. U. Franck*: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 70, 1154 (1966); *Rev. Mod. Phys.* 40, 697 (1968).
- 32) *Hildebrand, J. H., B. J. Alder, J. W. Beams, and H. M. Dixon*: J. Phys. Chem. 58, 577 (1954).
- 33) —, and *R. L. Scott*: The Solubility of Non-Electrolytes. New York: Dover Publ. Inc. 1964. — *Hildebrand, J. H., and R. L. Scott*: Regular Solutions. Englewood Cliffs: Prentice Hall 1962.
- 34) *Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss, and R. B. Bird*: The Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: J. Wiley & Sons 1954.
- 34a) *Jayaraman, A.*: Phys. Rev. 137, A 179 (1965).
- 35) *Joffe, J., and D. Zudkevitch*: Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 63, No. 81, 43 (1967).
- 36) *Kamerlingh Onnes, H., and W. H. Keesom*: Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, Suppl. No. 15 (1907); *Proc. Roy. Acad. Sci. Amst.* 9, 786 (1907); 10, 231 (1907).
- 37) *Kaplan, R.*: Am. Inst. Chem. Eng. J. a) 13, 186 (1967); b) 14, 821 (1968).
- 38) *Kay, W. B.*: Accounts Chem. Res. 1, 344 (1968).
- 39) —, and *D. Hisson*: Paper presented at the 32nd Midyear Meeting of the Am. Petrol. Inst., Los Angeles, May 1967.
- 40) — a) *Ind. Eng. Chem.* 30, 459 (1938); b) *J. Phys. Chem.* 68, 827 (1964).
- 41) *Kennedy, G. C.*: *Econ. Geol.* 45, 629 (1950). — *Kennedy, G. C., G. J. Wasserburg, H. C. Heard, and R. C. Newton*: Publ. No. 150, Institute of Geophysics, University of California, Los Angeles, California 1960.
- 42) *Klement Jr., W., and A. Jayaraman*: Phase Relations and Structures at High Pressures. In *H. Reiss*, ed., Progress in Solid State Chemistry, S. 289. Pergamon Press 1967.
- 43) *Kohn, J. P.*: *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 7, 514 (1961). — *Shim, J., and J. P. Kohn*: *J. Chem. Eng. Data* 7, 3 (1962). — *Kohn, J. P., and W. F. Bradish*:

- J. Chem. Eng. Data *9*, 5 (1964). — *Shipman, L. M.*, and *J. P. Kohn*: J. Chem. Eng. Data *11*, 176 (1966). — *Beaudoin, J. M.*, and *J. P. Kohn*: J. Chem. Eng. Data *12*, 189 (1967).
- 44) *Kreglewski, A.*: Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, *5*, 667 (1957).
- 45) *Kritschewski, I. R.*: Phasengleichgewichte in Lösungen bei hohen Drucken (russ.), Moskau: Goskhimizdat 1946, 1952. — *Kritschewski, I. R.*, and *P. Bolshakow*: Acta Phys.-Chem. URSS *14*, 353 (1941). — *Ziklis, D. S.*: Dokl. Akad. Nauk SSSR *86*, 993 (1952).
- 46) —, u. *D. S. Ziklis*: Zh. Fiz. Khim. *17*, 126 (1943).
- 47) *Kuennen, J. P.*: Die Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen. Leipzig: J. A. Barth 1902.
- 48) — Z. Physik. Chem. *37*, 485 (1901).
- 49) — Z. Physik. Chem. *24*, 667 (1897).
- 50) —, u. *W. G. Robson*: Z. Physik. Chem. *28*, 342 (1899).
- 51) *Lentz, H.*, u. *E. U. Franck*: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. *73*, 28 (1969). — *Lentz, H.*: Dissertation, Universität Karlsruhe 1967.
- 52) *Lindroos, A. E.*, and *B. F. Dodge*: Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. *48*, 10 (1952).
- 53) *Lohmann, U.*, u. *A. Tilly*: Chem.-Ingr.-Tech. *37*, 913 (1965).
- 54) *Michels, A.*, *G. Skelton*, and *E. Dumoulin*: Physica *16*, 831 (1950). — *Michels, A.*, *E. Dumoulin*, and *J. J. Th. Van Dijk*: Physica *25*, 840 (1959); *27*, 886 (1961).
- 55) *Mullins, J. C.*, and *W. T. Ziegler*: International Advances in Cryogenic Engineering *10*, 171 (1965).
- 56) *Myers, D. H.*, *R. A. Smith*, *J. Katz*, and *R. L. Scott*: J. Phys. Chem. *70*, 3341 (1966).
- 57) *Novak, J. P.*, u. *G. M. Schneider*: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. *72*, 791 (1968).
- 58) *Oeder, D.*, u. *G. M. Schneider*: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. *73*, 229 (1969).
- 59) *O'Grady, T. M.*: J. Chem. Eng. Data *12*, 9 (1967).
- 60) *Ostrovski, I. A.*: Russ. J. Phys. Chem. *37*, 501, 503 (1963).
- 61) *Peter, K.*: Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1968.
- 62) *Pistorius, C. W. F. T.*, *M. C. Pistorius*, *J. P. Blackey*, and *L. J. Admiraal*: J. Chem. Phys. *38*, 600 (1963).
- 63) *Poettmann, F. H.*, and *D. L. Katz*: Ind. Eng. Chem. *37*, 847 (1945).
- 64) *Poppe, G.*: Bull. Soc. Chim. Belges *44*, 640 (1935).
- 65) *Prausnitz, J. M.*: Adv. Chem. Eng. *7*, 139 (1968). — *Prausnitz, J. M.*: Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall Inc. 1969.
- 66) *Prigogine, I.*, u. *R. Defay*: Chemische Thermodynamik. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1962.
- 67) —, *A. Bellemans*, and *V. Mathot*: The Theory of Solutions. Amsterdam: North Holland Publ. Comp. 1957.
- 68) *Puschin, N. A.*, u. *J. V. Grebenschtschikow*: Z. Physik. Chem. *124*, 270 (1926).
- 69) *Reamer, H. H.*, *B. H. Sage*, and *W. N. Lacey*: Ind. Eng. Chem. *43*, 2515 (1951).
- 70) *Rebert, C. J.*, and *K. E. Hayworth*: Am. Inst. Chem. Eng. J. *13*, 118 (1967).
- 71) —, and *W. B. Kay*: Am. Inst. Chem. Eng. J. *5*, 285 (1959).
- 72) *Redlich, O.*, and *A. T. Kister*: J. Chem. Phys. *36*, 2002 (1962).
- 73) *Rehage, G.*: Z. Naturforsch. *10a*, 300 (1955).
- 74) *Ricci, J. E.*: The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium. Toronto-New York-London: D. van Nostrand Comp. 1951.
- 75) *Richtering, H.*: Naturwissenschaften *54*, 481 (1967).
- 76) *Robberecht, J.*: Bull. Soc. Chim. Belges *47*, 597 (1938).
- 77) *Roth, K.*, *G. Schneider* u. *E. U. Franck*: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. *70*, 5 (1966).

- 78) Rowlinson, J. S.: Liquids and Liquid Mixtures. Second edition. London: Butterworths Publ., Ltd. 1969.
- 79) — In: The Physics and Chemistry of High Pressures, S. 5. London: Soc. Chem. Ind. 1963.
- 80) —, and P. J. Freeman: Pure Appl. Chem. 2, 329 (1961).
- 81) — In: M. S. Green and J. V. Sengers, eds, Critical Phenomena, Proceed. of a Conf. held in Washington D. C., April 1965. NBS Miscellaneous Publ. 273, 1966.
- 82) —, and M. J. Richardson: Adv. Chem. Phys. 2, 85 (1959).
- 83) Schäfer, K.: Statistische Theorie der Materie, Band 1. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht 1960.
- 84) Schneider, G.: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 70, 497 (1966).
- 85) Schneider, G. M.: Adv. Chem. Phys. (im Druck).
- 86) Schneider, G.: Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 64, No. 88, 9 (1968).
- 87) — Z. Physik. Chem. (Frankfurt) a) 37, 333 (1963); b) 39, 187 (1963); c) 41, 327 (1964); d) 41, 110 (1964); e) 46, 375 (1965).
- 88) — Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 70, 10 (1966).
- 89) —, Z. Alwani, W. Heim, E. Horvath u. E. U. Franck: Chem.-Ingr.-Tech. 39, 649 (1967).
- 90) Schneider, G. M., Z. Alwani, D. Oeder, and K. Peter: Paper pres. at the First International Confer. on Calorimetry and Thermodynamics. Warschau, 31. Aug.—4. Sept. 1969.
- 91) Schneider, G., and M. Kuballa: Paper pres. at a IUPAC Sympos. on Thermodynamics and Transport Properties. Heidelberg, Sept. 1967. — Kuballa, M.: Dissertation, Universität Karlsruhe 1969.
- 92) —, u. C. Russo: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 70, 1008 (1966).
- 93) Schneider, G. M., u. D. Bartmann: Vortrag bei der 68. Hauptversammlung der Deutschen Bunsenges. für Physik. Chem. Frankfurt/Main, 15.—18. Mai 1969.
- 94) Scott, R. L.: J. Chem. Phys. 25, 193 (1956).
- 95) Sengers, J. V., and A. L. Sengers: Chem. Eng. News 46, No. 25, 104 (1968).
- 96) Sinor, J. E., and F. Kurata: J. Chem. Eng. Data 11, 537 (1966). — Sinor, J. E., D. D. Schindler, and F. Kurata: Am. Inst. Chem. Eng. J. 12, 353 (1966).
- 97) Sourirajan, S., and G. C. Kennedy: Nuclear Explosions-Peaceful Applic. UC 35, TID-4500, Report UCRL-6175 (1960).
- 97^a) Steiner, R., u. E. Schadow: Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 63, 297 (1969).
- 98) Storonkin, A. V.: Thermodynamik heterogener Systeme (russ.). Leningrad 1967.
- 99) Straub, J.: Chem.-Ingr.-Tech. 39, 291 (1967).
- 100) Streelt, W. B.: a) Trans. Faraday Soc. 65, 696 (1969); b) Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 63, No. 81, 37 (1967).
- 101) —, R. E. Sonntag, and G. J. Van Wylene: J. Chem. Phys. 40, 1390 (1964).
- 102) — J. Chem. Phys. 46, 3282 (1967).
- 102^a) Swietoslawski, W., and A. Kreglewski: Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III, 2, 77 (1954).
- 103) Takenouchi, S., and G. C. Kennedy: Am. J. Sci. 262, 1055 (1964).
- 104) Tammann, G.: Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig: J. A. Barth 1903.
- 105) Teletzke, G. H.: Chem. Eng. Progr. 60, 33 (1964).
- 106) Temkin, M. I.: Russ. J. Phys. Chem. 33, 275 (1959).
- 107) Texaco Inc., New York, N. Y., US Patent 3.318.805; patentiert am 9. Mai 1967.
- 108) Thompson, D. R., and O. K. Rice: J. Am. Chem. Soc. 86, 3547 (1964).
- 109) Timmermans, J.: J. Chim. Phys. 20, 491 (1923).
- 110) — Les Solutions Concentrées. Paris: Masson 1936.
- 111) Tödheide, K., u. E. U. Franck: Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 37, 387 (1963).

G. M. Schneider

- 112) — Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 70, 1022 (1966).
- 113) *Trappeniens, N. J.*, and *J. A. Schouten*: Phys. Letters 27a, 340 (1968).
- 114) *Urbach, W. Yu.*: Zh. Fiz. Khim. 32, 1163, 1407 (1958).
- 115) *Van der Waals, J. D.*: Zittinsversl. Kon. Acad. v. Wetensch. Amsterdam 133 (1894).
- 116) —, u. *Ph. Kohnstamm*: Lehrbuch der Thermodynamik, Band II. Leipzig: J. A. Barth 1912.
- 117) *Van Konyenburg, P.*: Ph. D. thesis, UCLA, Los Angeles, California 1968.
- 118) *Vogel, R.*: Die heterogenen Gleichgewichte, 2. Aufl. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1959.
- 119) *Weale, K. E.*: Chemical Reactions at High Pressure. London: Spon's Chem. Eng. Ser. 1967.
- 120) *Zandbergen, P.*, *H. F. P. Knaap*, and *J. J. M. Beenakker*: Physica 33, 379 (1967).
- 121) *Zernike, J.*: Chemical Phase Theory. Deventer-Antwerp-Djakarta: Verl. N. V. Uitgevers, A. E. Kluwer 1955.
- 122) *Ziklis, D. S. (Tsiklis D. S.)*: Handbook of Techniques in High Pressure Research and Engineering. New York: Plenum Press 1968.
- 123) — Dokl. Akad. Nauk SSSR 86, 1159 (1952).
- 124) — Dokl. Akad. Nauk SSSR 97, 1361 (1953).
- 125) *Maslennikowa, W. J.*, *N. P. Gorjunowa* u. *D. S. Ziklis*: Dokl. Akad. Nauk SSSR 178, 886 (1968). — *Ziklis, D. S.*, *W. J. Maslennikowa* u. *N. P. Gorjunowa*: Zh. Fiz. Khim. 41, 1804 (1967).
- 126) —, *L. R. Linschitz* u. *N. P. Gorjunowa*: Zh. Fiz. Khim. 39, 2978 (1965).
- 127) — (*Tsiklis D. S.*), and *W. J. Maslennikowa*: Dokl. Akad. Nauk SSSR a) 161, 645 (1965); b) 157, 426 (1964).
- 128) — (*Tsiklis D. S.*), and *L. A. Rott*: Russ. Chem. Rev. 36, 351 (1967).
- 129) —, u. *Yu. N. Wasiliew*: Zh. Fiz. Khim. 29, 1530 (1955).
- 130) — (*Tsiklis D. S.*), and *Y. N. Vasiliev*: Russ. J. Phys. Chem. 37, 720 (1963).

Eingegangen am 6. Mai 1969

Reaktionsabläufe unter nicht-isothermen Bedingungen

Priv.-Doz. Dr. rer. nat. H. Jüntgen und Dr. rer. nat. K. H. van Heek

Bergbau-Forschung GmbH, Essen-Kray, Forschungsinstitut des
Steinkohlenbergbauvereins, Essen

Inhalt

| | | |
|------|---|-----|
| 1. | Einführung | 603 |
| 2. | Zum Wesen des nicht-isothermen Reaktionsablaufes | 604 |
| 3. | Experimentelle Methoden | 607 |
| 3.1. | Meßprinzip | 607 |
| 3.2. | Verfolgung der Reaktion durch <i>eine</i> Meßgröße | 608 |
| 3.3. | Verfolgung der Reaktion durch <i>mehrere</i> Meßgrößen | 609 |
| 3.4. | Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit der einzelnen Methoden | 609 |
| 4. | Mathematische Behandlung des Reaktionsablaufes bei zeitproportionaler Temperaturänderung | 611 |
| 4.1. | Chemische Reaktionen | 611 |
| 4.2. | Aktivierte physikalische Prozesse | 622 |
| 5. | Methoden zur reaktionskinetischen Auswertung von gemessenen Reaktionsverläufen bei zeitlinearer Aufheizung | 625 |
| 5.1. | Bestimmung der Anfangskonzentration | 625 |
| 5.2. | Ermittlung der Reaktionsordnung | 625 |
| 5.3. | Berechnung von Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor aus einzelnen Kurvenkenngrößen | 628 |
| 5.4. | Abschätzung der Aktivierungsenergie aus dem Anfangsverlauf | 630 |
| 5.5. | Methoden unter Berücksichtigung des gesamten Kurvenverlaufes ... | 630 |
| 5.6. | Reaktionskinetische Parameter aus Messungen bei verschiedener Aufheizgeschwindigkeit | 632 |
| 6. | Spezielle Probleme | 633 |
| 6.1. | Überlagerung mehrerer Parallelreaktionen | 633 |
| 6.2. | Nicht-linearer Temperaturanstieg | 636 |
| 6.3. | Instationäres Temperaturprofil in der Probe | 637 |
| 6.4. | Berücksichtigung der Rückreaktion reversibler Prozesse bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit | 640 |
| 7. | Zum experimentellen Studium von Gas/Feststoff-Reaktionen | 642 |
| 8. | Reaktionen anorganischer Feststoffe | 644 |
| 8.1. | Entwässerung von Salzen und Hydroxiden | 644 |
| 8.2. | Zersetzung von Carbonaten | 649 |
| 8.3. | Zersetzung von Oxalaten | 657 |

| | |
|---|-----|
| 8.4. Umsatz von Oxiden und Carbonaten mit Schwefeldioxid | 660 |
| 8.5. Reaktionen an Kohlenstoffoberflächen | 663 |
| 9. Zersetzung organischer Feststoffe | 666 |
| 9.1. Abspaltung von Wasser und Kohlendioxid aus Carbonsäuren | 666 |
| 9.2. Thermischer Abbau von Kunststoffen | 667 |
| 9.3. Pyrolyse von Steinkohlen | 669 |
| 10. Reaktionen in flüssiger Phase | 678 |
| 11. Sonstige aktivierte Vorgänge | 682 |
| 11.1. Desorption von Gasen | 682 |
| 11.2. Ausheilung von Gitterfehlstellen und Emission von Exoelektronen | 686 |
| 12. Schlußbemerkung | 689 |
| 13. Verzeichnis der verwendeten mathematischen Symbole und Abkürzungen | 689 |
| 14. Literatur | 691 |

Taking as a basis a comprehensive system of the fundamental equations which describe the course of chemical reactions and of physical processes at varying temperatures, the authors explain the methods of analyses and calculation used for determining the order of reaction, the activation energy and the frequency factor, and examine the possibilities and limitations of the well-known experimental methods for the determination of the kinetic parameters.

The survey of the investigations and results covers the release of water from salts and hydroxides, the calcination of carbonates and oxalates, the reactions of metallic oxides and carbonates with SO_2 , and reactions on the surface of carbon. The application of the non-isothermal method to the thermal decomposition of carboxylic acids and polymeric plastics as well as to the pyrolyses of natural substances, in particular bituminous coal, is explained. Finally, chemical reactions in a liquid phase, the desorption of gases from solids, annihilation processes in disturbed crystal lattices and the emission of exo-electrons from metallic surfaces are discussed.

Ausgehend von einer umfassenden Formulierung der Grundgleichungen für den Ablauf chemischer Reaktionen und physikalischer Prozesse unter variabler Temperatur, werden die Auswertemethoden zur Bestimmung von Reaktionsordnung, Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor dargelegt und die Leistungsfähigkeit der bekannten experimentellen Methoden im Hinblick auf eine Bestimmung der kinetischen Parameter diskutiert.

Die Zusammenstellung der Ergebnisse enthält die Wasserabspaltung aus Salzen und Hydroxiden, die Calcinierung von Carbonaten und Oxalaten, den Umsatz von Metalloxiden und Carbonaten mit Schwefeldioxid und Reaktionen an Kohlenstoffoberflächen. Des weiteren wird die Anwendung der nicht-isothermen Methode auf den thermischen Abbau von Carbonsäuren und polymeren Kunststoffen sowie auf die Pyrolyse von Naturstoffen, insbesondere von Steinkohlen, behandelt. Abschließend werden chemische Reaktionen in flüssiger Phase, die Desorption von Gasen aus Festkörpern, die Ausheilung von Gitterfehlstellen in Kristallen und die Emission von Exoelektronen von Metalloberflächen besprochen.

1. Einführung

Der zeitliche Ablauf chemischer Reaktionen ist besonders von zwei Größen abhängig: von der *Reaktionstemperatur* und der *Konzentration der Reaktanden*. In der „klassischen“ Reaktionskinetik studiert man zunächst die Wirkung der Konzentration bei konstanter Temperatur, um dann später in getrennten Versuchen dem Einfluß der Temperatur nachzugehen. In Natur und Technik gibt es aber zahlreiche Fälle, bei denen sich die Temperatur gleichzeitig mit dem Reaktionsablauf ändert. Es sei an Reaktionen beim Brennen und Verschwelen von Materialien ¹⁻³⁾ sowie an die Prozesse der Erzreduktion im Hochofen erinnert. Örtliche bzw. zeitliche Temperaturprofile sind z. B. für folgende Verfahren veröffentlicht worden:

Kalkbrennen ¹⁾ und Zementbrennen ²⁾ im Schachtofen,
Kokserzeugung im diskontinuierlich betriebenen Kammerofen ⁴⁾,
Eisenerzeugung im Hochofen ⁵⁾.

Auch andere chemische Reaktionen, z. B. der Umsatz von CaC_2 mit Stickstoff im Drehrohrofen ⁶⁾ können bei steigender Temperatur ablaufen. Als geochemischer Prozeß ist die Steinkohlengengese in absinkenden oder aufsteigenden Erdschollen zu nennen ⁷⁾. Stark exotherme Reaktionen — wie die Autoxydation kohlenstoffhaltiger Materialien, die zur Selbstentzündung ⁸⁾ führen kann, oder Staub- ⁹⁾ bzw. Gas- ¹⁰⁾ Explosionen — laufen ebenfalls nicht isotherm ab. Ganz allgemein treten in der chemischen Technik Phasen nicht-isothermer Reaktionsführung beim Aufheizen und Kühlen auf, deren Auswirkung auf den Reaktionsablauf sich nicht immer vernachlässigen läßt. Der gleichzeitige Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit spielt auch dann eine Rolle, wenn das bei hohen Temperaturen eingestellte Gleichgewicht eines Reaktionsgemisches untersucht werden soll und abzuschätzen ist, welche Fehler durch die endliche Zeit der Abkühlung auf die Untersuchungstemperatur entstehen ¹¹⁾. Diese und andere Beispiele rechtfertigen ein systematisches Studium des Ablaufs chemischer Reaktionen unter nicht-isothermen Bedingungen.

In einem Reaktionssystem lassen sich hinsichtlich der Temperaturkonstanz folgende Fälle unterscheiden:

- a) zeitliche und räumliche Konstanz der Temperatur,
- b) zeitlich konstante, aber räumlich verschiedene Temperaturen,
- c) zeitlich veränderliche Temperatur bei räumlicher Konstanz,
- d) simultane zeitliche und räumliche Veränderung der Temperatur.

Während die „klassische“ Reaktionskinetik bei den unter a) aufgeführten Bedingungen arbeitet, behandeln wir im folgenden Reaktions-

systeme, in denen hinsichtlich der Temperatur die unter c) oder d) genannten Bedingungen herrschen. Dabei beschränken wir uns auf Arbeiten, die sich mit reaktionskinetischen Fragestellungen befassen. Experimentelle Anordnungen werden nur dann ausführlicher besprochen, wenn sie über die bekannten Methoden der Differentialthermoanalyse¹²⁻²²⁾ und der Thermoanalyse durch Erfassung von Gewichtsänderungen²³⁻²⁵⁾ hinausgehen. Auf Grund des Vordringens von elektronischen Rechenmaschinen auch in den Bereich der chemischen Forschung liegt der Schwerpunkt der neueren Entwicklung auf den Fortschritten in der praktischen mathematischen Behandlung der reaktionskinetischen Ansätze bei gleichzeitiger zeitlicher Temperaturänderung. Durch diese Fortschritte wird eine erfolgversprechende Behandlung der anstehenden Probleme erst möglich. Daher liegt ein Schwerpunkt dieser Arbeit in einer zusammenfassenden und kritischen Diskussion der bisher vorgeschlagenen Ansätze und Auswertemethoden.

Abschließend werden die bisher erzielten Ergebnisse — soweit sie uns bekannt geworden sind — zusammengestellt. Bisher sind vorwiegend Reaktionen in und an Festkörpern untersucht worden, insbesondere

thermische Zersetzung von Festkörpern, z.B. die Wasserentbindung aus Hydroxiden, die Calcinierung von Carbonaten und Oxalaten sowie die thermische Zersetzung von organischen Kunst- und Naturstoffen,

Platzwechselforgänge, z.B. die aktivierte Diffusion von Gasen in Festkörpern und die Ausheilung von Gitterfehlstellen.

Für das Studium heterogener Gas-Feststoff-Reaktionen unter nicht-isothermen Bedingungen, z.B. die Oxydation und Vergasung von Kohlenstoff oder die Reaktion von Carbonaten mit SO_2 , lassen sich erste Ansätze verfolgen. Ebenfalls ist die Anwendung dieser Methode auf in flüssiger Phase ablaufende Reaktionen bisher noch auf wenige Fälle beschränkt.

2. Zum Wesen des nicht-isothermen Reaktionsablaufes

Zur Beantwortung der Frage, ob die nicht-isotherme Reaktionsführung zum Studium der Kinetik spezieller Umsetzungen anwendbar ist, müssen zunächst ihre Vor- und Nachteile gegenüber einer isothermen Versuchstechnik abgewogen werden. Daher seien zunächst die Vorteile kurz zusammengestellt:

a) Bei einfachen Reaktionen führt bereits *ein* Versuch, der sich in relativ kurzer Zeit ausführen läßt, zur Bestimmung von Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor.

b) Änderungen der Kinetik im untersuchten Temperaturbereich sind schnell an der Abweichung der gemessenen Kurven von den für einfache Reaktionen theoretisch ableitbaren zu erkennen.

c) Parallel ablaufende Reaktionen können unterschieden und unter Umständen bei Modifizierung der Versuchsbedingungen — Änderung der Aufheizgeschwindigkeit — auch quantitativ getrennt werden.

d) Im Gegensatz zur isothermen Methode kann von Versuchsbeginn bis Versuchsende unter konstanten Temperaturbedingungen, z. B. bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit, gearbeitet werden.

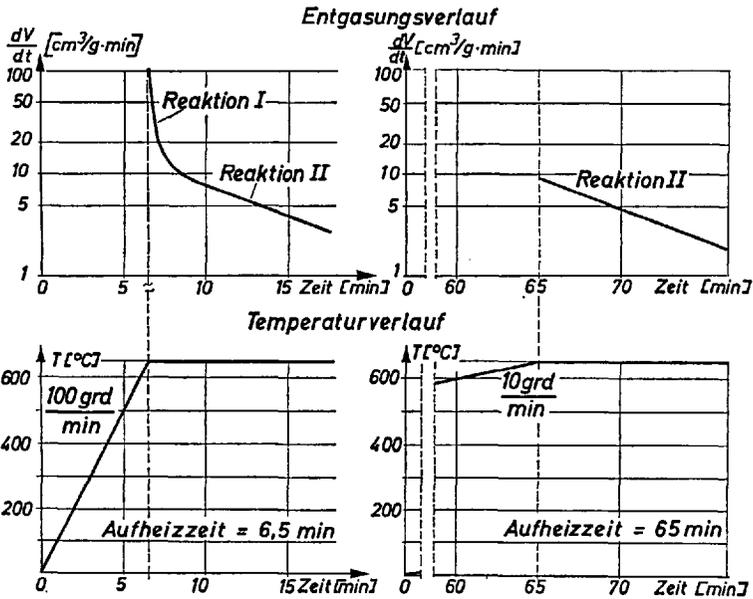


Abb. 1. Bei isothermen Messungen von Parallelreaktionen (I und II) hängt das Ergebnis (obere Bildhälfte) von den Aufheizbedingungen (untere Bildhälfte) vor dem Meßbeginn ab

$$\begin{aligned} \text{Reaktion I} \quad E &= 40 \text{ kcal/mol} \\ & k_0 = 10^{10} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Reaktion II} \quad E &= 50 \text{ kcal/mol} \\ & k_0 = 10^{10} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

Der unter d) genannte Gesichtspunkt läßt das Wesen der nicht-isothermen Methode klar hervortreten und soll deshalb an einem Beispiel erläutert werden: Gegeben sei ein Gemisch von zwei Substanzen, die sich in der Geschwindigkeit der irreversiblen Gasabspaltung merklich unterscheiden. Für die Substanz I seien für diesen Vorgang eine Aktivierungsenergie von 40 kcal/mol und ein Frequenzfaktor von 10^{11} min^{-1} , für die Substanz II seien entsprechende Werte von 50 kcal/mol

bzw. 10^{10} min^{-1} angenommen. Betrachten wir zunächst ein isothermes Studium der Zersetzung eines Gemisches dieser Substanzen im Verhältnis 1:1 bei 650°C . In diesem Fall sind Versuchsbeginn (Beginn des Erhitzens bei Zimmertemperatur) und Beginn der Messung (Erreichen von 650°C) nicht identisch. Daher ist zu erwarten, daß das Meßergebnis stark von der Zeit, die zwischen Versuchs- und Meßbeginn verstrichen ist, abhängt. Abb. 1 bestätigt, daß dieser Vermutung zutrifft. Hierin sind oben die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten in logarithmischer Ordinatoreinteilung vom Beginn der Messung an als Funktion der Zeit bei zwei verschiedenen Aufheizcharakteristiken auf die konstante Versuchstemperatur dargestellt. Den entsprechenden Temperaturverlauf entnimmt man dem unteren Teil der Abbildung. Wählt man die langsame Aufheizgeschwindigkeit von 10 grd/min (rechte Darstellung), so ist bei Meßbeginn die Zersetzung der Substanz I bereits abgeschlossen, und die gefundene Gerade bezieht sich lediglich auf die Zersetzung der Substanz II. Heißt man dagegen vor Beginn der isothermen Messung schnell auf (Aufheizgeschwindigkeit 100 grd/min — linke Darstellung), so ist bei Erreichen der Meßtemperatur die Zersetzung der Substanz I noch im Gange, kenntlich an der steilen Geraden, die dann allmählich in die durch die Zersetzung der Substanz II verursachten Gerade übergeht. Man gelangt also ohne Kenntnis der nicht-isothermen Anlaufvorganges zu keiner fundierten Vorstellung über das Zusammenspiel der ablaufenden Reaktionen. Sehr viel klarer und einfacher läßt sich dagegen das Nebeneinander der beiden Vorgänge erkennen und deuten, wenn man von vornherein die reaktionskinetischen Messungen in dem gesamten Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und 800°C bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit studiert. Eine derartige Behandlung desselben Beispiels wird in Kapitel 4.1 (Abb. 5) gezeigt.

Diesen erheblichen Vorteilen des nicht-isothermen Studiums von Reaktionen steht der Nachteil gegenüber, daß der mathematische Aufwand zur Bestimmung von Reaktionsordnung und reaktionskinetischen Konstanten relativ groß ist. Eine Vereinfachung der Rechnungen läßt sich im Prinzip durch ein einfaches Zeitgesetz für die Temperaturänderung, z. B. die Annahme einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit, erreichen. Dennoch bietet es heute noch große Schwierigkeiten, komplexe Reaktionen, für deren Ablauf mehrere kinetische Konstanten mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit ineinandergreifen, nach dieser Methode erschöpfend auszuwerten. Vielmehr hat man sich bisher vorwiegend auf die Behandlung irreversibler Zersetzungsreaktionen von Feststoffen konzentriert, deren Geschwindigkeit nur von der Konzentration der reaktionsfähigen Moleküle im Festkörper abhängt. Bereits die Berechnung reversibler Zersetzungsreaktionen, die zusätzlich noch vom Partialdruck der Zersetzungsprodukte in der Gasphase beeinflusst werden, wird aufwendig, wenn man nicht den Druckeinfluß durch isobaren Reaktionsablauf zunächst ausschaltet.

Das Studium der Reaktionskinetik bei zeitlich veränderlicher Temperatur ist aber nicht nur eine im Laboratorium erfolgversprechend anwendbare Untersuchungsmethode. Vielmehr gibt eine weitgehende Erkenntnis des Reaktionsablaufs bei gleichzeitiger Temperatur- und Konzentrationsänderung dem Chemie-Ingenieur zusätzliche Möglichkeiten, einen *Prozeß in die gewünschte Richtung zu steuern*. Die bei nicht-

isothermer Reaktionsführung neu in Erscheinung tretende Funktion, die Temperatur und Zeit verknüpft — im einfachsten Falle der zeitlinearen Temperaturänderung die konstante Aufheizgeschwindigkeit —, kann nämlich das kinetische Geschehen wesentlich beeinflussen. Ein Beispiel dafür ist die unterschiedliche Temperaturverschiebung von Parallelreaktionen durch eine Veränderung der Aufheizgeschwindigkeit, die in Kapitel 4.1 näher diskutiert ist. Über dieses steuerbare Ineinandergreifen von Reaktionen läßt sich im allgemeinen durch ein bloßes isothermes Studium nichts aussagen. Damit wird der erhebliche mathematische Aufwand für ein systematisches Studium nicht-isotherm verlaufender Reaktionen gerechtfertigt. Im allgemeinen geht man dazu so vor, daß man wegen der leichteren mathematischen Behandlung zunächst die Reaktionen bei erzwungener konstanter Aufheizgeschwindigkeit studiert, um die Reaktionsordnung und die anderen reaktionskinetischen Parameter bestimmen zu können. Anschließend macht es weniger Schwierigkeiten, den Reaktionsablauf auf beliebige Temperatur-Zeit-Funktionen zu übertragen.

3. Experimentelle Methoden

3.1. Meßprinzip

Im Prinzip besteht jede Apparatur zur Untersuchung thermisch bedingter Phänomene bei veränderlicher Temperatur aus drei Teilen. Herzstück ist eine *beheizbare Reaktionskammer*, in der die Temperaturänderung der Probe vorgenommen wird. Die Reaktion kann unter *verschiedenen Bedingungen* bezüglich der umgebenden Gasatmosphäre ablaufen, wobei ein weiter Spielraum vom Vakuum über Spül- und Schutzgas bis zu Reaktionsgasen bei unterschiedlichen Drücken besteht. Weiter gehört dazu eine Einrichtung zur *Steuerung* der Temperatur. Bei den modernen Geräten ist das Aufheizprogramm wählbar, und im allgemeinen verwendet man einen linearen Zusammenhang zwischen Temperatur und Zeit.

Für die Beherrschung des Aufheizvorganges sind die Meßwerte für die Regelung unmittelbar an der Heizvorrichtung abzunehmen. Die Temperatur der Probe sollte außerdem direkt gemessen werden, da sie für die Auswertung relevant ist. Die Aufheizcharakteristik der Probe fällt um so genauer mit der der Heizvorrichtung zusammen, je geringer die Wärmetönung der Reaktion und je besser der Wärmefluß im Reaktionsraum ist. Die dritte Elementengruppe der Apparatur besteht aus *Meßgeräten* zur Erfassung der Versuchsdaten, wie z. B. der Temperatur und der während der Aufheizung sich ändernden physikalischen oder chemischen Eigenschaften der untersuchten Probe. Man kann die in der Literatur beschrie-

benen Versuchsanordnungen nach dem Gesichtspunkt charakterisieren, ob eine oder gleichzeitig mehrere die Reaktion kennzeichnende Größen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden.

3.2. Verfolgung der Reaktion durch *eine* Meßgröße

Wärme: Viele physikalische und chemische Reaktionen sind mit einer Wärmetönung verbunden. Es liegt daher nahe, den Umsatz über die Wärmeentwicklung messend zu verfolgen. Das Prinzip der *Differentialthermoanalyse* besteht darin, die Temperaturdifferenz der zu untersuchenden Probe gegenüber einer inerten Vergleichssubstanz zu bestimmen. Dieses Verfahren ist vielfach benutzt und beschrieben worden ²⁶⁻⁴⁰). Eine reaktionskinetische Auswertung liegt allerdings nur bei einem kleinen Teil der Arbeiten vor. In denjenigen Fällen, in denen eine quantitative Berechnung der Wärmetönung versucht wird ⁴¹⁻⁴⁴), z. B. im flüssigen Reaktionsmedium ⁴⁵⁻⁴⁸), spricht man auch von *Differentialcalorimetrie*.

Gewicht: In einigen Fällen läßt sich der Reaktionsfortschritt über die Gewichtsänderung der eingesetzten Substanz verfolgen. Die nach diesem Prinzip arbeitende Methode der *Thermogravimetrie* ^{20,23-25,49-52}) ist ebenfalls bekannt und unter den verschiedensten Aspekten beleuchtet worden.

Gasvolumen: Die *Thermovolumetrie*, die Erfassung des bei der Erwärmung des Materials frei werdenden Gasvolumens, hat von dort Eingang in die Meßtechnik gefunden, wo die entstehenden Gase einen Wertstoff bilden. Diese Methode ist vor allem zur Charakterisierung des Entgasungsverhaltens von Steinkohlen im Hinblick auf die Verkokung benutzt worden. Nach einer älteren Anordnung ^{53,54}) befindet sich die Probe in einer gasdichten Stahlretorte. Das während der Aufheizung entstehende Gas wird nach einer Abscheidung der mitgeführten flüssigen Pyrolyse-Produkte direkt in einer Gasuhr gemessen. Eine Automatisierung läßt sich erreichen, indem man den Zeiger der Gasuhr durch eine Lochscheibe ersetzt und diese durch eine Fozelle ⁵⁵) abtastet. Durch Zählung der in der Zeiteinheit anfallenden Impulse erhält man unmittelbar die differentielle Entgasungskurve. Eine andere Methode zur Erfassung von brennbaren Reaktionsgasen besteht in der Registrierung einer von ihnen gespeisten Flamme mit Hilfe einer Filmkamera. Aus der Flammhöhe läßt sich dann die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen ⁵⁶).

Eine Neuentwicklung auf dem Gebiet der Thermovolumetrie beruht auf folgendem Prinzip ⁵⁷): Der Reaktionsraum ist über ein Abscheidegefäß für flüssige Produkte mit einem Kupferrohr verbunden, das zu einer Spule aufgewickelt ist. Die Apparatur wird vor Beginn des Versuches mit Inertgas, z. B. Stickstoff, gefüllt. Ein durch Pyrolyse gebildetes Gas tritt in das Rohr ein und verdrängt eine äquivalente Menge Stickstoff. Der am anderen Ende des Rohres ausströmende Stickstoff kühlt zwei Drahtwendel eines thermoelektrischen Strömungsmessers unterschiedlich ab und führt zu einer der Strömung entsprechenden Spannung in einer Wheatstoneschen Brücke. Länge und Querschnitt der Rohrschlange sind so bemessen, daß das während des Versuches gebildete Gas weder durch Strömung noch durch Diffusion den Strömungsmesser erreicht. Er mißt daher immer nur die Strömung des verdrängten Stickstoffs, unabhängig von der sich während des Versuches unter Umständen stark ändernden Zusammensetzung des entwickelten Gases.

Sonstige Verfahren: Zum Studium thermisch bedingter Vorgänge in Festkörpern können auch elektrische und andere physikalische Phänomene herangezogen werden. So kann z. B. die Ausheilung von Gitterfehlstellen in einem Kristall bei Erwärmung durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit ⁵⁸) oder durch Messung der Lumineszenz ⁵⁹) verfolgt werden.

3.3. Verfolgung der Reaktion durch *mehrere* Meßgrößen

Gaskonzentrationen in einem Spülgas ⁶⁰⁾

Durch die Entwicklung physikalischer Gasanalysengeräte ist es möglich geworden, auf relativ bequeme Weise den Umsatz durch Erfassung der Konzentrationen einzelner gasförmiger Reaktionsprodukte in einem Schutz- oder Spülgasvolumen zu messen. Als Analysengeräte sind Gaschromatographen ^{61,62)}, Massenspektrometer ⁶³⁻⁶⁵⁾ und andere, z. B. auf der Basis der Ultrarotabsorption arbeitende Einrichtungen ⁶⁶⁻⁶⁹⁾ benutzt worden.

Die Probe befindet sich z. B. in einem nach einem Temperaturprogramm aufheizbaren Differentialreaktor, der von einem Spülgas durchströmt wird. Ein Teilstrom des Gases wird von einem Massenspektrometer angesaugt, in dem mit Hilfe eines „peakselectors“ die Konzentrationen von sechs wählbaren Massen in einem sich wiederholenden Cyclus gemessen werden. Diese Werte sowie die jeweilige Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Zeit läßt man von einer elektronischen Datenerfassungsanlage unmittelbar auf Lochstreifen stanzen. Eine Rechenmaschine erstellt aus den Massen- die Gaskonzentrationen und weiterhin unter Berücksichtigung der Spülgasmenge die Bildungsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der Temperatur sowie weitere interessierende Versuchsdaten, wie Gesamtmenge und Mengenverhältnisse der Produkte ⁶⁴⁾. Eine reaktionskinetische Auswertung nach den in Kapitel 5 beschriebenen Methoden läßt sich unmittelbar anschließen.

Gaskonzentrationen unter vermindertem Gesamtdruck

Zur Messung von Gaskonzentrationen, die bei Reaktionen im Fein- und Hochvakuum entstehen, kann man im Prinzip die oben beschriebenen Gasanalytoren unter Verwendung einer Gassammelpumpe ^{70,71)} benutzen. Einige Analysengeräte, wie Massenspektrometer ⁷²⁾, lassen sich auch direkt mit dem Reaktionsraum verbinden ^{73,74)}. In einer Apparatur zur Verfolgung schneller Vorgänge ⁷⁵⁻⁷⁷⁾ wird die Probe im Hochvakuum ($\sim 10^{-4}$ Torr) auf einem Drahtnetz elektrisch erhitzt, wobei die Wärme unmittelbar vom Metall auf die zwischen den Maschen befindliche feinkörnige Substanz übergeht. Das bei der Temperaturerhöhung abgespaltene Gas wird schnell abgesaugt und gelangt zum Teil in die Ionenquelle eines Flugzeitmassenspektrometers. Die Ionisierung der Moleküle geschieht im Impulsbetrieb von 10 kHz. Man erhält so 10000 Spektren pro Sekunde, die auf einem Oszillographenschirm ein stehendes Bild vom Gesamtmassenspektrum ergeben. Mit Hilfe von zusätzlichen Steuer- und Verstärkereinheiten lassen sich auch einzelne Massen auswählen. Auf diese Weise kann man die Konzentrationen von maximal sechs verschiedenen Gasen gleichzeitig und kontinuierlich messen.

Kombination mehrerer Meßverfahren

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß es natürlich möglich ist, einige der bisher aufgeführten Meßverfahren miteinander zu kombinieren. Am bekanntesten ist die Vereinigung von Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse ^{34,78-80)}. Daneben sind z. B. Apparaturen zur Verfolgung von Reaktionen durch Wägung und gleichzeitige Volumenmessung oder Analyse der flüchtigen Produkte vorgeschlagen und verwirklicht worden ⁸¹⁻⁸⁴⁾.

3.4. Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit der einzelnen Methoden

Die Aussagekraft der einzelnen Meßverfahren für die Kinetik der untersuchten Prozesse ist sehr unterschiedlich. Sie ist bei einigen Methoden schon hinsichtlich der Erfäßbarkeit der Umsätze beschränkt. So sind

Thermogravimetrie und *Thermovolumetrie* nur auf einfache Zersetzungs- und Anlagerungsreaktionen anzuwenden, z. B. auf die Calcinierung eines Carbonats, auf die Vergasung von Kohlenstoff oder auf die Bildung von Carbonaten und Sulfaten aus Oxiden. Bei komplizierten Reaktionen, z. B. beim thermischen Zerfall von Hochpolymeren oder der Kohlenpyrolyse, wird mit diesen Methoden nur die Bruttoreaktion erfaßt. Die durch Überlagerung der einzelnen Prozesse entstehenden Kurven lassen im allgemeinen keine tiefergehenden kinetischen Deutungen zu. Die daraus bestimmten kinetischen Konstanten geben allenfalls eine formale Beschreibung der Bruttoreaktion. Dabei spricht die Thermovolumetrie naturgemäß empfindlicher auf die Gasbildung, die Thermogravimetrie besser auf die Abspaltung hochmolekularer Stoffe, z. B. Teere, an. Für gewisse heterogene Reaktionen, bei denen sich Anlagerungs- und Abspaltungsprozesse überlagern, z. B. für die Oxydation von Steinkohle oder für den Umsatz von Carbonat mit Schwefeldioxid, sind diese Methoden nicht aussagekräftig.

Die *Differentialthermoanalyse* ist bei Festkörperreaktionen im allgemeinen nur mit Vorbehalt anzuwenden, da wegen der Änderung von spezifischen Wärmen und Wärmeübergangszahlen in der Probe eine quantitative Bestimmung der Reaktionswärmen und damit des Umsatzes erschwert ist. Günstiger liegen die Verhältnisse bei der Anwendung dieser Methode auf Reaktionssysteme in flüssiger Phase, wenn die Reaktanden in verdünnter Lösung vorliegen. Sie ist in diesem Fall universell einsetzbar, während hier die anderen hauptsächlich beschriebenen Methoden nicht in Frage kommen.

Vielseitig verwendbar für Gas/Feststoff-Reaktionen sind die unter 3.3 aufgeführten differenzierter arbeitenden Meßverfahren. Sie sind auch dann zu gebrauchen, wenn sich Anlagerungs- und Abspaltungsreaktionen überlagern und geben darüber hinaus auch bei sich überschneidenden Parallelreaktionen die Möglichkeit, die Einzelvorgänge zu erfassen. Die aus den Meßdaten ermittelten kinetischen Parameter haben dann über die formale Beschreibung der Reaktion hinaus eine Aussagekraft auf die Natur des Vorganges.

Ein weiterer Gesichtspunkt für die Auswahl der Meßmethode ergibt sich aus der zu erwartenden *Geschwindigkeit* der Reaktion. Für schnelle Reaktionen dürften Thermogravimetrie und Thermovolumetrie in ihrer normalen Ausführung zu langsam sein. Die erwähnte Bestimmung der Entgasungsgeschwindigkeit aus der Flammenhöhe ist dagegen speziell für schnelle Reaktionen entwickelt worden (Aufheizgeschwindigkeit 10^4 grd/min). Zum detaillierten Studium von Kurzzeitvorgängen eignet sich besonders die beschriebene direkte Kopplung von Reaktionsraum und *Flugzeitmassenspektrometer*. Die zeitliche Auflösung hängt davon ab, wie schnell die Moleküle vom Ort der Reaktion in die Ionenquelle gelangen.

Der Grenzwert der Methode ergibt sich aus dem Auflösungsvermögen der modernen Flugzeitmassenspektrometer von unter 100 μsec .

Einen Einfluß auf das Meßergebnis hat unter Umständen auch die Geometrie der Probenanordnung im Hinblick auf den Stoffaustausch mit der umgebenden Atmosphäre. Spülgasreaktoren lassen sich so auslegen, daß Transportphänomene in der Schüttung für den Reaktionsablauf keine Rolle spielen. Bei allen Vorrichtungen dagegen, in denen die Probe in einer nicht durchströmten Schüttung vorliegt, wie z.B. bei der Thermowaage, läßt sich die Beeinflussung der studierten chemischen Reaktionen durch Transportvorgänge nicht ausschließen.

4. Mathematische Behandlung des Reaktionsablaufes bei zeitproportionaler Temperaturänderung

4.1. Chemische Reaktionen

Der kinetische Ablauf von chemischen Prozessen kann allgemein folgendermaßen formuliert werden:

$$\frac{dx}{dt} = f(T) \cdot g(c_t) \quad (1)$$

x = Meßgröße

t = Zeit

T = Temperatur

c_t = Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Partner

Die in Gl. (1) definierte Reaktionsgeschwindigkeit dx/dt läßt sich durch die verschiedenen Meßgrößen x , z.B. Gewicht, Gasvolumen, Gaskonzentration und Temperaturdifferenz, ausdrücken, deren experimentelle Erfassung in Kapitel 3 dargelegt worden ist. Sie ist gleichzeitig eine Funktion f der Temperatur T und eine Funktion g der Konzentrationen c_t der an der Reaktion beteiligten Partner. Im isothermen Fall sind nur die Konzentrationen c_t zeitabhängig, bei nicht-isothermer Betrachtungsweise wird darüber hinaus die Temperatur eine Funktion der Zeit. Wir setzen:

$$T = h(t) \quad (2)$$

Die Ableitung der Aufheizfunktion

$$\frac{dT}{dt} = h'(t) = m(t) \quad (3)$$

ergibt die Aufheizgeschwindigkeit m zu jedem Zeitpunkt t . Bei der in diesem Kapitel als linear vorausgesetzten Temperatur-Zeit-Funktion

ist m konstant. f und g sind von der untersuchten Reaktion und h bzw. m von der Versuchsführung abhängig.

Im einfachsten Fall werden die experimentellen Befunde durch folgenden Ansatz für die Konzentrationsfunktion wiedergegeben:

$$g(c) = c^n \quad (4)$$

n = Reaktionsordnung

Vielfach ist die Reaktionsordnung nur eine formale Größe, mit der man die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration richtig beschreiben kann. In einigen Fällen läßt jedoch diese Größe eine physikalisch-chemisch sinnvolle Deutung zu. So findet man $n=0$, d. h. Konzentrationsunabhängigkeit, bei Systemen, in denen die Menge des Reaktanden so schnell nachgeliefert wird, daß sich die Konzentration nicht ändert. Das trifft z. B. bei einer Oberflächenreaktion zu, bei der die reagierenden Moleküle aus einer adsorbierten Phase fast unbegrenzt zur Verfügung stehen. Reaktionsordnungen $n=1/2$ und $n=2/3$ treten vornehmlich bei Festkörperreaktionen auf. Für Oberflächenreaktionen, die in zwei Dimensionen fortschreiten, gilt $n=1/2$, entsprechend für einen Fortschritt in drei Dimensionen $n=2/3$. Für Prozesse, bei denen statistische Ereignisse im gesamten Volumen bestimmend sind, wird bekanntlich $n=1$ ^{85,86}). Diese Bedingung trifft auf Gase und Flüssigkeiten fast immer und auf Festkörper dann zu, wenn der Reaktionsablauf nicht an Grenzflächen gebunden ist, Voraussetzungen, wie sie z. B. bei der irreversiblen Zersetzung von kompliziert aufgebauten Kunst- und Naturstoffen gegeben sind.

Die Geschwindigkeit reversibler Reaktionen ist im allgemeinen von den Konzentrationen der Reaktanden und der Reaktionsprodukte abhängig. Wegen des Beitrags von Hin- und Rückreaktion wird aus (1):

$$\frac{dx}{dt} = f_{\text{hin}}(T) \cdot g_{\text{hin}}(c_i) - f_{\text{rück}}(T) \cdot g_{\text{rück}}(c_k) \quad (5)$$

Ein einfaches Beispiel ist die *Carbonat-Zersetzung*, deren Geschwindigkeit sowohl von der Konzentration des unzersetzten Carbonates in der festen Phase als auch vom Partialdruck des gebildeten Kohlendioxids abhängt ^{87,88}). Um eine allzu große Komplikation der Rechnung zu vermeiden, empfiehlt es sich, bei Versuchen unter variabler Temperatur die Konzentrationen c_k der Reaktionsprodukte durch geeignete Versuchsbedingungen so klein zu halten, daß der zweite Term in Gl. (5) vernachlässigt werden kann.

Die Temperaturfunktion wird durch die Arrhenius-Gleichung gegeben:

$$f(T) = k(T) = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (6)$$

k_0 = Frequenzfaktor (1/min für $n = 1$)

E = Aktivierungsenergie (kcal/mol)

R = Allgemeine Gaskonstante (kcal/mol·grad)

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (1/min für $n = 1$)

Der Frequenzfaktor für bimolekulare Prozesse läßt sich bekanntlich aus der Stoßzahl der reagierenden Moleküle ableiten ⁸⁹⁾. Bei monomolekularen Reaktionen ^{90,91)}, die in dieser Arbeit vorwiegend behandelt werden, hat er die Bedeutung einer mittleren Schwingungsfrequenz der Atome und liegt in der Größenordnung von 10^{15} min^{-1} ⁹²⁾. Eine Erklärung höherer Werte bis 10^{19} min^{-1} ist durch die Annahme, daß bestimmte Molekülgruppen im aktivierten Komplex frei rotieren können, möglich ⁹³⁾. Die Aktivierungsenergie für die Spaltung homöopolarer Bindungen ist in grober Näherung proportional zur Stärke der gespaltenen Bindung, liegt aber unterhalb der Trennungsenergie ⁹⁴⁾. Für chemische Reaktionen findet man Werte zwischen 25 und 70 kcal/mol. Auf Grund thermodynamischer Überlegungen bestehen für reversible Reaktionen folgende Beziehungen zwischen den Aktivierungsenergien von Hin- und Rückreaktionen einerseits und der Wärmetönung der Reaktion andererseits bzw. zwischen den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Gleichgewichtskonstanten:

$$E_{\text{hin}} - E_{\text{rück}} = W \quad (6a)$$

E_{hin} = Aktivierungsenergie für die Hinreaktion

$E_{\text{rück}}$ = Aktivierungsenergie für die Rückreaktion

W = Wärmetönung

$$\frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = k_{\text{gl}} \quad (6b)$$

k_{hin} = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion

$k_{\text{rück}}$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion

k_{gl} = Gleichgewichtskonstante

Für die folgende Ableitung sei eine Reaktion n -ter Ordnung vorausgesetzt, die von der Konzentration einer Komponente abhängt. Die gewonnenen Gleichungen sind anwendbar auf Systeme, in denen die Rückreaktion keine Rolle spielt, z. B. auf irreversible Reaktionen oder auf Versuchsbedingungen, in denen die Produkte abge-

führt werden. Mit diesen Annahmen ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit aus Gl. (1), (4) und (6):

$$-\frac{dc}{dt} = k_0 \cdot e^{-E/RT} c^n \quad (7)$$

Im nicht-isothermen Fall gilt nach Gl. (3):

$$-\frac{dc}{dt} = m(t) \frac{dc}{dT} \quad (8)$$

Für ein lineares Zeit-Temperatur-Gesetz, d. h. $m = \text{const}$, gilt dann:

$$-\frac{dc}{dT} = \frac{k_0}{m} e^{-E/RT} c^n \quad (9)$$

Durch Integration erhält man:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^n} = \frac{k_0}{m} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad (10)$$

Die Lösung des linken Integrals in (10) ergibt mit

$$I(T) = \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad (11)$$

$$c^n = \left[c_0^{1-n} + (n-1) \frac{k_0}{m} I(T) \right]^{\frac{n}{1-n}} \quad (12)$$

für $n \neq 1$

und

$$c = c_0 \exp \left(-\frac{k_0}{m} I(T) \right) \quad (13)$$

für $n = 1$

für die Reaktionsgeschwindigkeit erhält man durch Einsetzen von (13) in (9):

$$-\frac{dc}{dT} = \frac{k_0}{m} e^{-E/RT} \left[c_0^{1-n} + (n-1) \frac{k_0}{m} I(T) \right]^{\frac{n}{1-n}} \quad (14)$$

für $n \neq 1$

und

$$-\frac{dc}{dT} = \frac{k_0 c_0}{m} \exp \left[-\frac{E}{RT} - \frac{k_0}{m} I(T) \right] \quad (15)$$

für $n = 1$

Reaktionsabläufe unter nicht-isothermen Bedingungen

Zur Lösung des durch (11) definierten Integrals I ergeben sich mehrere Möglichkeiten. Bei der Benutzung eines Computers empfiehlt es sich, mit numerischen Methoden, die bei vielen Maschinen als Unterprogramme vorliegen, zu arbeiten.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Beziehung (16), die man durch partielle Integration mit der Substitution $y = E/RT$ erhält:

$$I(T) = T e^{-E/RT} + \frac{E}{R} \cdot E_i \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (16)$$

Für das Exponentialintegral $E_i(-y)$ bestehen verschiedene Näherungen ⁹⁵⁾. Eine handliche Form für die Endgleichung erreicht man durch ⁹⁶⁾:

$$E_i(-y) = -\frac{e^{-y}}{y} \left(1 - \frac{1!}{y} + \frac{2!}{y^2} - \dots \right) \quad (17)$$

Für große Werte von y kann diese nämlich nach dem ersten Glied abgebrochen werden und man erhält:

$$E_i(-y) = -\frac{e^{-y}}{y} \left(1 - \frac{1}{y} \right) \quad (18)$$

und damit

$$I(T) = \frac{RT^2}{E} e^{-E/RT} \quad (19)$$

Für Reaktionen, bei denen Gase aus Festkörpern abgespalten werden, kann man davon ausgehen, daß die Anfangskonzentration der vorhandenen reaktionsfähigen Gruppen im Festkörper c_0 dem insgesamt freiwerdenden Gasvolumen proportional ist.

$$c_0 = a \cdot V_0 \quad (20)$$

Weiterhin besteht zwischen der Konzentration der gasabspaltenden Gruppen, die bei der Temperatur T noch vorhanden sind, und dem bis dahin gebildeten Volumen V bei $n = 1$ folgende Beziehung:

$$c = a \cdot (V_0 - V) \quad (21)$$

V = bis zur Temperatur T entwickeltes Gasvolumen (cm³)

V_0 = Endvolumen, d.h. insgesamt bei Ende der Reaktion entwickeltes Volumen (cm³)

a = Proportionalitätsfaktor

Dieser Ansatz liefert durch Einsetzen von (21) in (9) für $n = 1$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_0}{m} e^{-E/RT} (V_0 - V) \quad (22)$$

Bei einer Verallgemeinerung für $n \neq 1$ hat c_0 die Bedeutung des geometrischen Mittels aus den Anfangskonzentrationen der verschiedenen Reaktanden im Festkörper:

$$c_0 = \sqrt[n]{\prod_{c=1}^n c_{0c}} \quad (23)$$

Führt deren Reaktion zur Bildung eines einheitlichen gasförmigen Reaktionsproduktes, so läßt sich, wie prinzipiell für den Fall $n = 1$ durchgeführt, zeigen, daß für dV/dT gilt:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_0}{m} e^{-E/RT} (V_0 - V)^n \quad (24)$$

Bei Meßverfahren, die ohne schwierige Eichung keine Ansage über den Absolutwert von Konzentrationen zulassen, z. B. der DTA, rechnet man häufig mit relativen Größen, d. h. man setzt:

$$V' = \frac{V}{V_0} \quad (25)$$

für $n = 1$ ergibt sich dann der Ansatz:

$$\frac{dV'}{dT} = \frac{k_0}{m} e^{-E/RT} (1 - V') \quad (26)$$

Für $n \neq 1$ ist eine solche Normierung unzulässig (vergl. Abb. 2 und 3).

Wendet man auf (22), (24) und (26) den oben beschriebenen Rechengang an und setzt in (24) für n die Werte 0, 1/2, 3/2 und 2 ein, so erhält man:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_0}{m} e^{-E/RT} \quad n = 0 \quad (27)$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_0}{m} e^{-E/RT} \left(\sqrt{V_0} - \frac{1}{2} \frac{k_0}{m} I(T) \right) \quad n = 1/2 \quad (28)$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_0}{m} e^{-E/RT} V_0 e^{-k_0/m I(T)} \quad n = 1 \quad (29)$$

$$\frac{dV'}{dT} = \frac{k_0}{m} e^{-E/RT} e^{-k_0/m I(T)} \quad n = 1, \text{ normiert } V_0 = 1 \quad (30)$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_0}{m} e^{-E/RT} \frac{1}{\left(\frac{1}{\sqrt{V_0}} + \frac{1}{2} \frac{k_0}{m} I(T) \right)^3} \quad n = 3/2 \quad (31)$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_0}{m} e^{-E/RT} \frac{1}{\left(\frac{1}{V_0} + \frac{k_0}{m} I(T) \right)^2} \quad n = 2 \quad (32)$$

Die Gl. (28) bis (32) bestehen im Prinzip aus zwei multiplikativen Termen, wovon der erste $(k_0/m) e^{-E/RT}$ dem Temperatureinfluß nach dem Arrhenius-Gesetz Rechnung trägt. Er steigt mit der Temperatur von Null bis zum Grenzwert k_0/m für $T \rightarrow \infty$ an. Der zweite Ausdruck gibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration wieder. Seine mathematische Gestalt wird naturgemäß von der Reaktionsordnung n bestimmt. Wegen $\lim I(T) = \infty$ für $T \rightarrow \infty$ geht er mit wachsender Temperatur T gegen Null, und zwar um so langsamer, je größer n ist. Der letztere Befund stimmt mit dem isothermen Ablauf von chemischen Reaktionen überein. Im ganzen muß also die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, außer für $n=0$, ein Maximum durchlaufen.

Einzelheiten über den Einfluß der kinetischen Parameter, Reaktionsordnung, Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor, auf die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur seien an Hand einiger mit dem Computer berechneter Beispiele von *Entgasungsreaktionen* mitgeteilt. In Abb. 2 ist der Einfluß der Reaktionsordnung einmal

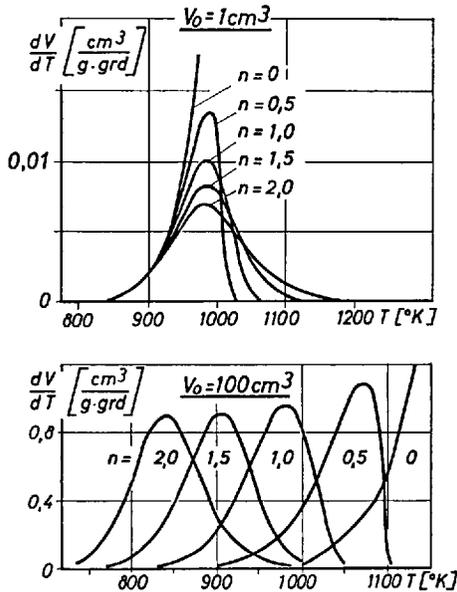


Abb. 2. Die Reaktionsordnung beeinflusst die Form der Entgasungskurven (oben) und für $V_0 \neq 1$ auch ihre Temperaturlage (unten) (vgl. auch Abb. 3). Berechnet mit

$$\begin{aligned}
 E &= 50 \text{ kcal/mol} \\
 k_0 &= 10^{10} \text{ min}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot (1-n) \\
 m &= 3 \text{ grd/min}
 \end{aligned}$$

bei einem Wert für das Endvolumen von 1 cm^3 (oben) und zum anderen bei $V_0 = 100 \text{ cm}^3$ (unten) dargestellt. Die Aktivierungsenergie der angenommenen Zersetzungsreaktion beträgt 50 kcal/mol , der Frequenzfaktor $10^{10} \text{ cm}^3(1-n) \text{ min}^{-1}$, die Aufheizgeschwindigkeit 3 grd/min . Allgemein fällt auf, daß der Anstieg aller Kurven gleichartig verläuft. Dieses Verhalten führt bei isothermer Arbeitsweise bisweilen fälschlicherweise zu dem Schluß, daß die Reaktionsordnung bei Beginn des Prozesses Null ist und erst mit fortlaufender Reaktion größere Werte annimmt. Bei nicht-isothermer Reaktionsführung unter ansteigender Temperatur läuft jedoch die Reaktion während des Versuches so weitgehend ab, daß exakte Aussagen über die Reaktionsordnung möglich sind. In der linken Darstellung liegt das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit der Kurven für $n = 0,5; 1; 1,5$ und 2 bei der gleichen Temperatur, der sich anschließende Abfall fällt, wie zu erwarten, um so steiler aus, je kleiner die Reaktionsordnung n ist. Es wird später noch gezeigt werden, wie das unterschiedliche Ausmaß der Asymmetrie der Kurven zur Bestimmung der Reaktionsordnung herangezogen werden kann (Kapitel 5.2). Die Kurve für $n = 0$ weist naturgemäß kein Maximum auf. Für die untere Darstellung ist neben der unverändert von der Reaktionsordnung abhängigen Asymmetrie charakteristisch, daß die Temperaturbereiche der Reaktionsabläufe auseinanderfallen, wobei jedoch die Kurven für $n = 0$ und für $n = 1$ ihre früheren Temperaturlagen behalten haben und die für $n = 0$ darüber hinaus völlig unbeeinflusst bleibt. Im letzteren Fall wird eine Verschiebung durch den veränderten Ordinatenmaßstab nur vorgetäuscht. Offenbar hängt die Verschiebung der übrigen Kurven mit dem geänderten Wert für V_0 zusammen. Im einzelnen ist der Einfluß des Endvolumens (entsprechend der Anfangskonzentration der reaktionsfähigen Gruppen im Festkörper) auf die Temperatur der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit T_M in Abb. 3 gezeigt. Daraus ist zu entnehmen, daß für $n = 1$ keine Abhängigkeit besteht. Das ist auch aus Gl. (29) sehr leicht zu entnehmen, da V_0 nur als Proportionalitätsfaktor eingeht und daher die Entgasungskurve parallel zur Temperaturachse verschiebt. Physikalisch-chemisch gesehen hängt dieser Effekt wohl damit zusammen, daß bei monomolekularen Reaktionen die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall eines Moleküls von der Gesamtmenge der vorhandenen Moleküle unabhängig ist. Für $n > 1$ wird T_M mit steigender Anfangskonzentration kleiner, für $n < 1$ besteht der umgekehrte Zusammenhang. Darin kommt zum Ausdruck, daß z.B. eine bimolekulare Reaktion mit einer erhöhten Zahl der anfangs vorhandenen Gruppen reaktionsfähiger Moleküle schneller abläuft, während der Zeitbedarf für eine Reaktion mit gebrochener Reaktionsordnung, die im allgemeinen an einer Grenzfläche stattfindet, mit steigender Anfangskonzentration größer wird.

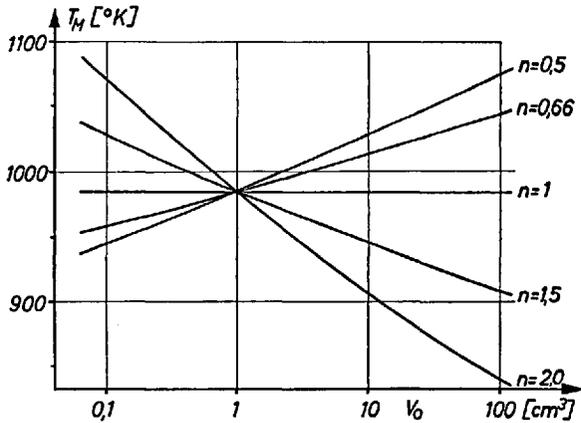


Abb. 3. Die Temperaturlage des Reaktionsmaximums hängt für $n \neq 1$ vom Endvolumen V_0 bzw. von der Anfangskonzentration c_0 ab, falls diese von eins verschieden sind. Berechnet mit:

$$\begin{aligned} E &= 50 \text{ kcal/mol} \\ k_0 &= 1 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^3 \cdot (1-n) \\ m &= 3 \text{ grad/min} \end{aligned}$$

Die Abhängigkeit der berechneten Reaktionsverläufe von der Aktivierungsenergie im Bereich von 10–100 kcal/mol bei konstantem Frequenzfaktor ist in Abb. 4, oben, dargestellt. Man entnimmt daraus, daß sich die Kurven mit steigender Aktivierungsenergie zu höherer Temperatur hin verschieben. Der Einfluß des Frequenzfaktors auf die Reaktionsabläufe bei konstanter Aktivierungsenergie kann der unteren Bildhälfte entnommen werden. Es zeigt sich, daß die Reaktionen mit wachsendem Frequenzfaktor bei niedrigen Temperaturen ablaufen. Beide Befunde sind nach dem Arrhenius-Gesetz ohne weiteres verständlich. Diese Berechnungen beziehen sich auf Reaktionen 1. Ordnung, lassen sich im Prinzip aber auch für andere Werte von n übertragen.

Bemerkenswert ist noch der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf den Reaktionsablauf. Einen Zusammenhang zwischen der Temperatur des Maximums der Entgasungsgeschwindigkeit T_M und der Aufheizgeschwindigkeit m gewinnt man durch Differenzieren von (14) bzw. (15) und Nullsetzen der Ableitung. Unter Verwendung von (19) folgt für $n = 1$:

$$\frac{m}{RT_M^2} = \frac{k_0}{E} e^{-E/RT_M} \quad (33)$$

Für $n \neq 1$ ergibt sich entsprechend:

$$\frac{m}{RT_M^2} = \frac{k_0 c_0^{n-1}}{E} e^{-E/RT_M} \quad (34)$$

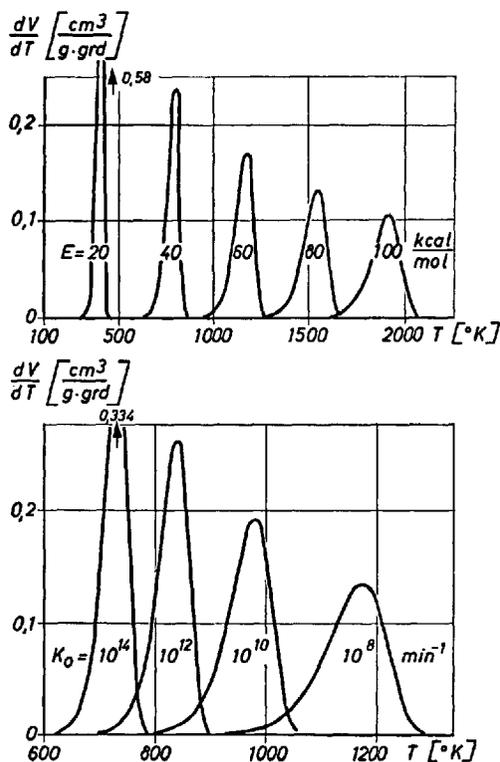


Abb. 4. Die Entgasungskurven erster Ordnung verschieben sich mit wachsender Aktivierungsenergie zu höheren, mit wachsendem Frequenzfaktor zu niedrigeren Temperaturen. Berechnet mit

$$\begin{aligned}
 n &= 1 \\
 m &= 3 \text{ grd/min} \\
 V_0 &= 20 \text{ cm}^3 \\
 \text{oben, } k_0 &= 10^{10} \text{ min}^{-1} \\
 \text{unten, } E &= 50 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$

Gl. (34) schließt Gl. (33) ein. Benutzt man (28) bis (32) als Ausgangsgleichung für die Rechnung, so ist c_0 durch V_0 zu ersetzen. Auf die Verwendung der Gl. (33) und (34) zur Bestimmung von Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor wird in Kapitel 5.6 eingegangen.

Wie aus dem oberen Teil von Abb. 5 zu ersehen ist, verschiebt sich der Bereich, in dem eine chemische Reaktion ($n = 1$, $E = 50 \text{ kcal/mol}$, $k_0 = 10^{10} \text{ min}^{-1}$, $V_0 = 100 \text{ cm}^3$) abläuft, mit steigender Aufheizgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen. Dieser Sachverhalt läßt sich durch eine von der Aufheizgeschwindigkeit gesteuerte Überlagerung von Kon-

zentrationsabnahme und Temperaturanstieg erklären. Bei niedriger Aufheizgeschwindigkeit ist die Reaktionszeit sehr lang. Bei $m = 10^{-2}$ grad/min ist die in Abb. 5 (oben) aufgeführte Reaktion z.B. erst nach etwa 17000 min abgelaufen. Damit ist die Konzentrationsabnahme bei Erreichen höherer Temperatur bereits so weit fortgeschritten, daß die Reaktion praktisch abgeklungen ist. Bei großer Aufheizgeschwindigkeit werden dagegen die hohen Temperaturbereiche so schnell erreicht — für $m = 10^3$ grad/min beträgt die Reaktionszeit 0,3 min —, daß bis dahin noch kein merklicher Konzentrationsabfall stattgefunden hat und die Hauptmenge der Moleküle zwangsläufig bei hoher Temperatur zerfallen muß. Voraussetzung für diese Berechnungen ist, daß durch die verschiedenen Temperaturbereiche kein Wechsel des Reaktionsmechanismus auftritt und daß außerdem die Reaktionswärme den linearen Aufheizevorgang nicht wesentlich stört.

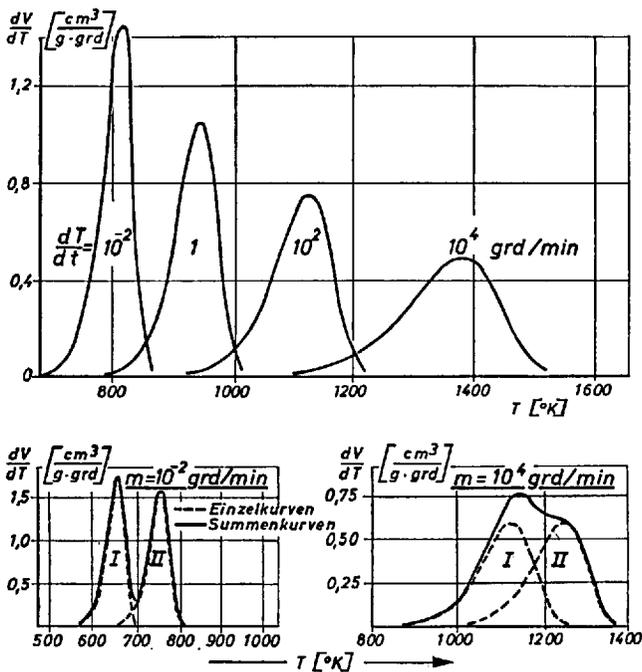


Abb. 5. Mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit m rücken die Entgasungsverläufe unter Verbreiterung in einen Bereich höherer Temperatur (oben, berechnet mit: $k_0 = 10^{10} \text{ min}^{-1}$, $V_0 = 100 \text{ cm}^3$, $E = 50 \text{ kcal/mol}$); bei Parallelreaktionen ergibt sich dadurch eine vermehrte Überlagerung (unterer Bildteil, berechnet mit $E_I = 40 \text{ kcal/mol}$, $k_{0I} = 10^{11} \text{ min}^{-1}$, $E_{II} = 50 \text{ kcal/mol}$, $k_{0II} = 10^{10} \text{ min}^{-1}$)

Die Verschiebung und gleichzeitige Verbreiterung der Entgasungskurve hat zur Folge, daß sich mehrere, im benachbarten Temperaturbereich liegende Einzelreaktionen mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit überlagern. Abb. 5 unten zeigt den berechneten Ablauf zweier paralleler Einzelreaktionen als Funktion der Aufheizgeschwindigkeit. Hieraus entnimmt man vor allem, daß die Zunahme der Halbwertsbreite mit steigender Aufheizgeschwindigkeit zu einer immer weitergehenden Überlappung der Reaktionsbereiche führt. Die beiden Einzelreaktionen, die sich bei Aufheizgeschwindigkeiten von 10^{-2} grad/min noch sehr gut erkennen lassen, führen bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10^4 grad/min bereits zu einer gemeinsamen breiten Entgasungskurve, bei der nur noch die Schulter an den gleichzeitigen Ablauf zweier Einzelreaktionen erinnert. Die größere Überlappung der Temperaturbereiche mehrerer Parallelreaktionen führt zu einer zunehmenden Wahrscheinlichkeit für Sekundärreaktionen durch die Wechselwirkung der Reaktionsprodukte untereinander.

4.2. Aktivierte physikalische Prozesse

Desorptionsprozesse verlaufen stets aktiviert, im einfachsten Fall entspricht die Aktivierungsenergie der Adsorptionswärme ¹⁴³⁾. Für diesen Fall und unter der weiteren Voraussetzung, daß die Rückreaktion keine Bedeutung hat, läßt sich der einfache Ansatz ¹⁴⁴⁾ machen:

$$\frac{d\Theta}{dT} = -\frac{k_{0a}}{m} \Theta e^{-E_a/RT} \quad (9a)$$

Θ = Bedeckungsgrad der Oberfläche

E_a = Aktivierungsenergie der Desorption = Adsorptionswärme

k_{0a} = Frequenzfaktor der Desorption

k_{0a} liegt in der Größenordnung von 10^{28} cm⁻² sec⁻¹, eine empirische, quantenmechanische oder statistische Berechnung ist vielfach versucht worden ¹⁴³⁾. Die Lösung von Gl. (9a) entspricht der von Gl. (9) mit $n = 1$. Der Einfluß der Rückreaktion auf den Desorptionsverlauf wird später (Abschnitt 6.4) erläutert. Schwieriger gestaltet sich die Behandlung der nicht-isothermen Desorption von heterogenen Oberflächen, bei denen die Aktivierungsenergie der Desorption vom Bedeckungsgrad abhängt. Hierfür existieren Ansätze unter einfachen Annahmen ¹⁴⁵⁾.

Die Kinetik von Desorptionsprozessen in porösen Medien kann auch durch die Diffusion der Gase im Porensystem bestimmt sein; spielen dabei sehr enge Spalte, durch die sich die Stoffe hindurchzwängen müssen, eine Rolle, so verläuft die Diffusion aktiviert. Die Geschwindigkeitsgleichung

für diese Vorgänge läßt sich wie Gl. (1) in einen Konzentrationsterm und in einen Temperaturterm zerlegen. Die Konzentrationsfunktion $g(c_t)$ ist in erster Linie durch die Geometrie der Probe, d. h. durch die örtlichen Koordinaten, bestimmt. Zu ihrer Berechnung verwendet man die *Fickschen* Gesetze:

$$g_1(c) = \text{grad } c \quad 1. \text{ Ficksches Gesetz} \quad (\text{stationär}) \quad (35)$$

$$g_2(c) = \Delta c \quad 2. \text{ Ficksches Gesetz} \quad (\text{instationär}) \quad (36)$$

$\Delta = \text{Laplace-Operator}$

Für die Temperaturfunktion gilt ein analoger Ansatz wie Gl. (6) 97,98):

$$f(T) = D(T) = D_0 e^{-E/RT} \quad (37)$$

$D_0 = \text{Diffusionskoeffizient für } T \rightarrow \infty \text{ (cm}^2/\text{min)}$

$E = \text{Aktivierungsenergie (kcal/mol)}$

$D = \text{Diffusionskoeffizient (cm}^2/\text{min)}$

D_0 ist der Diffusionskoeffizient für den Transport ohne Hemmung. Für den Transport von Molekülen und Ionen in Festkörpern liegt D bei Raumtemperatur in der Größenordnung von 10^{-8} bis 10^{-12} cm^2/min . Die physikalische Deutung der Aktivierungsenergie ergibt sich aus der Tatsache, daß das Molekül beim Platzwechsel die Potentialschwellen der Moleküle in einer Festkörperoberfläche zu überwinden hat. E ist abhängig von der Stärke der Wechselwirkung zwischen diffundierenden und fest gebundenen Molekülen und nimmt Werte bis zu 20 kcal/mol an.

Die Behandlung instationärer Diffusionsprobleme ist für alle denkbaren Geometrien ausführlich in der Literatur beschrieben worden⁹⁹⁻¹⁰²). Am Beispiel eines aus einer Kugel herausdiffundierenden Gases sei die Ableitung einer Gleichung zur Beschreibung von Transportvorgängen bei gleichzeitiger zeitlich linearer Aufheizung des Systems demonstriert. Für die aus der Kugel in der Temperatureinheit herausdiffundierende Gasmenge dV/dT folgt aus dem 1. *Fickschen* Gesetz unter Verwendung von Gl. (8) mit konstantem m :

$$-\frac{dV}{dT} = \frac{D_0}{m} e^{-E/RT} \circ \left(\frac{\delta c}{\delta r} \right)_{r=d/2} \quad (38)$$

$c = c(r, t)$ Gaskonzentration (Ncm³ Gas/cm³ Feststoff)

r = laufender Radius (cm)

d = Kugeldurchmesser (cm)

$O = \pi d^2$ = Kugeloberfläche (cm²)

D_0 = Diffusionskoeffizient (cm²/min)

Bei instationären Diffusionsprozessen ist an der Stelle $r = d/2$ das Konzentrationsprofil $(\delta c / \delta r)_{d/2}$ von der Zeit bzw. der Temperatur abhängig. Man erhält es als Funktion dieser Größen durch Lösung des 2. Fickschen Gesetzes in Kugelkoordinaten:

$$\frac{d(c, r)}{dT} = \frac{D_0}{m} e^{-E/RT} \frac{\delta(c, r)}{\delta r^2} \quad (39)$$

mit der Anfangsbedingung

$$c = 0 \text{ für } 0 \leq r \leq \frac{d}{2} \quad T = T_0$$

und der Randbedingung

$$c = 0 \text{ für } T = T_0 \quad r = \frac{d}{2}$$

Durch Einsetzen der erhaltenen Lösung in die Gl. (38) ergibt sich für die auf die Temperatureinheit bezogene Ausgangsgeschwindigkeit ^{61,62}:

$$\frac{dV}{dT} = 24 V_0 p e^{-E/RT} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-4n^2\pi^2 p I(T)) \quad (40)$$

mit

$$p = \frac{D_0}{m d^2} \quad (41)$$

Für die nicht-isotherme physikalische Desorption von Gasen aus einem kugelförmigen Festkörper ergeben sich analoge Abhängigkeiten der Entgasungsgeschwindigkeit von der Aktivierungsenergie E und vom Diffusionskoeffizienten D_0 zu den chemischen Prozessen. Als neue Variable geht aber der Kugeldurchmesser ein. In Abb. 6 sind die nach Gl. (40) berechneten Entgasungsverläufe für verschiedene

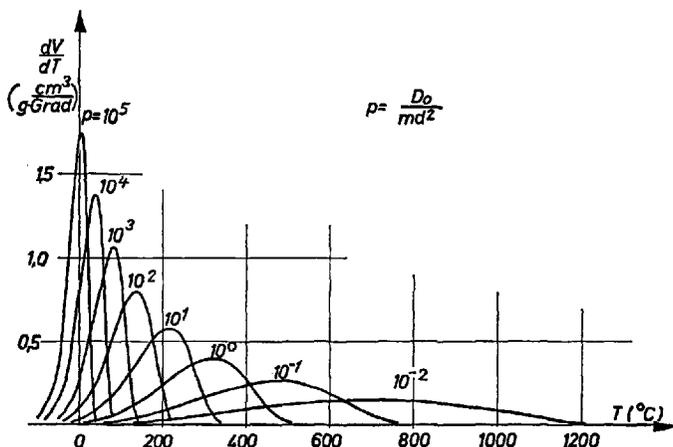


Abb. 6. Die durch Diffusion beherrschte Desorptionsgeschwindigkeiten aus einem kugeligen Festkörper verschieben sich mit fallendem Diffusionskoeffizienten, wachsendem Korndurchmesser und zunehmender Aufheizgeschwindigkeit (vgl. Gl. (41)) zu höheren Temperaturen ⁶²

$$E = 10 \text{ kcal/mol}$$

$$V_0 = 100 \text{ cm}^3/\text{g}$$

p -Werte bei konstanter Aktivierungsenergie wiedergegeben. Die Kurven ähneln den in Abb. 4 aufgeführten Entgasungsverläufen für $n=1$; sie durchlaufen ein Maximum, und ihr Anstieg ist steiler als ihr Abfall. Mit fallenden Werten für den Kurvenparameter p verschiebt sich die durch Diffusion bedingte Gasbildungsgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen hin, gleichzeitig wird die Kurve breiter. Unter Berücksichtigung der Definitionsgleichung (41) für p ergibt sich daraus die plausible Tatsache, daß sich der Ausgasungsvorgang mit größer werdendem Korn und wachsender Aufheizgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen verschiebt. Es sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß der Korndurchmesser, der in p eingesetzt werden muß, nicht immer mit dem geometrischen übereinstimmt.

5. Methoden zur reaktionskinetischen Auswertung von gemessenen Reaktionsverläufen bei zeitlinearer Aufheizung

Die Vielzahl der aus den mathematischen Beziehungen des vorigen Abschnitts ableitbaren Auswertemethoden ist kürzlich zusammenfassend diskutiert worden ¹⁰³). Die gebräuchlichsten Methoden sind im folgenden daher nur kurz zusammengestellt und durch einige Einzelheiten ergänzt worden. Auf andere Verfahren, bei denen der Reaktionsablauf nicht geschlossen dargestellt, sondern durch stufenweises Aneinanderfügen kleiner isothermer Abschnitte angenähert wird ^{120,121}), soll nicht eingegangen werden.

5.1. Bestimmung der Anfangskonzentration

Die Anfangskonzentration c_0 bzw. das Endvolumen V_0 ergibt sich bei integralen Messungen aus der Differenz von Anfangs- und Endwert der Kurve und bei den hier vorzugsweise behandelten differentiell gemessenen Reaktionsverläufen aus der Fläche unter der Kurve. Zur Bestimmung des absoluten Wertes ist eine Eichung der Versuchsanordnung notwendig. In den Fällen, in denen diese schwierig durchzuführen ist, beschränkt man sich häufig auf eine relative Angabe, wie in Kapitel 4.1 (Gl. (25), (26) und (30)) diskutiert wurde.

5.2. Ermittlung der Reaktionsordnung

Da sich der Ablauf der Reaktionen mit der Reaktionsordnung ändert (Gl. (27) bis (32)), läßt sich eine sichere Aussage über Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor nur machen, wenn die Reaktionsordnung bekannt ist. Zur Abschätzung dieser Größe aus der Asymmetrie der Kurven ist ein „Formindex“ S eingeführt worden ¹⁰⁴):

$$S = \frac{(d^2x/dT^2)_2}{(d^2x/dT^2)_1} \quad (42)$$

der das Verhältnis der Neigung der beiden Tangenten in den Wendepunkten an der Vorderflanke 1 und der Rückflanke 2 der Reaktionskurven darstellt. Wie Abb. 7 (oben) verdeutlicht, gewinnt man S aus dem Verhältnis der beiden Strecken a und b . Durch Einsetzen von Gl. (14) in (42) ist näherungsweise die Beziehung

$$S = 0,63 n^2 \quad (42)$$

gewonnen worden ¹⁰⁴), die in Abb. 7 als durchgezogene Kurve dargestellt ist. Durch Vergleich mit den bekannten Reaktionsordnungen der in Abb. 2 dargestellten berechneten Kurven (eingetragen als Kreuze) zeigt sich, daß ein nach dieser Methode gewonnenes Ergebnis für $n \leq 1$ als Näherung angesehen werden kann, während das Verfahren für Werte $n > 1$ völlig versagt. Im übrigen scheint es nach Abb. 7 so, als ob der in Gl. (43) gegebene Zusammenhang besser durch den folgenden

$$S = 0,6 n \quad (43a)$$

ersetzt werden könnte (gestrichelte Gerade).

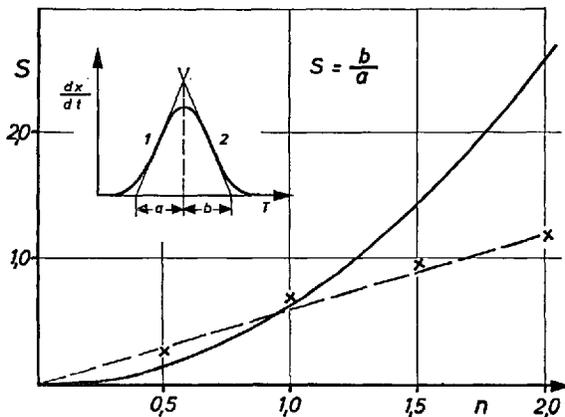


Abb. 7. Aus dem Formfaktor kann die Reaktionsordnung für Werte $n < 1$ näherungsweise bestimmt werden ¹⁰⁴)

x = Testwerte aus berechneten Kurven

Eine weitere Bestimmungsart für n folgt aus der Überlegung, daß die beim Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit noch vorhandene Konzentration der reaktionsfähigen Gruppen von der Reaktionsordnung

n abhängt ¹⁰⁵). Der Ansatz (24) läßt sich durch Integration auf die Form bringen:

$$\frac{\left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right)^{1-n} - 1}{n-1} = \frac{k_0}{m} V_0^{n-1} I(T) \quad (44)$$

Für $T = T_M$ gilt außerdem Gl. (34), wobei c_0 durch V_0 zu ersetzen ist. Durch Einsetzen der so erhaltenen Gleichung in (44) unter Verwendung von Gl. (19) für $I(T_M)$ erhält man

$$\left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right)_{T_M} = n^{\frac{1}{1-n}} \quad (45)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abb. 8 dargestellt und mit Werten für $[(V_0 - V)/V_0]_{T_M}$ aus den in Abb. 2 dargestellten Verläufen verglichen. Erwartungsgemäß ist die Übereinstimmung gut, die Abweichungen lassen sich durch Fehler bei der planimetrischen Bestimmung von $[(V_0 - V)/V_0]_{T_M}$ erklären. Zusätzliche Möglichkeiten zur Bestimmung von n ergeben sich aus einigen der im folgenden zu diskutierenden Methoden zur Bestimmung von E und k_0 durch den direkten Vergleich von gemessenen und berechneten Kurven.

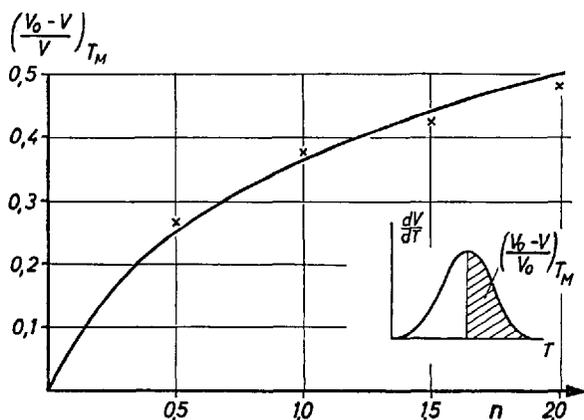


Abb. 8. Die Bestimmung des Anteils der zur Zeit des Reaktionsmaximums noch nicht zersetzten reaktionsfähigen Gruppen ergibt ein brauchbares Verfahren zur Ermittlung der Reaktionsordnung ¹⁰⁵)

x = Testwerte aus berechneten Kurven

5.3. Berechnung von Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor aus einzelnen Kurvenkenngrößen

Aus den in 4.1 und 4.2 abgeleiteten Gleichungen lassen sich Zusammenhänge der Reaktionsparameter mit mehreren einfach erfaßbaren Kenngrößen der gemessenen Kurve ableiten ¹⁰⁶⁾. Aus dem Gesamtvolumen V_0 , der Temperaturlage T_M und der absoluten Größe der Reaktionsgeschwindigkeit im Maximum läßt sich die Aktivierungsenergie für $n = 1$ durch Einsetzen von (33) in (29) unter Verwendung von (19) folgendermaßen berechnen ¹⁰⁷⁾:

$$E = \left[\frac{dV}{dT} \right]_{T_M} \frac{RT_M^2}{V_0} e \quad (46)$$

Für $n \neq 1$ findet man unter Benutzung von (14), (19) und (34):

$$E = \left[\frac{dV}{dT} \right]_{T_M} \frac{RT_M^2}{n \cdot V_0} \quad (47)$$

Nach der Bestimmung von E läßt sich k_0 aus Gl. (33) bzw. (34) errechnen.

Bei einer anderen Methode verwendet man die Temperaturen im Maximum und jeweils in halber Höhe von $(dV/dT)_{T_M}$ als Kurvenkenngrößen. Bezeichnet man diese, wie in Abb. 9, mit T_1 bzw. T_2 , so folgt nach (29) unter Berücksichtigung von (19):

$$\frac{1}{2} \left[\frac{dV}{dT} \right]_M = \frac{k_0 V_0}{m} e^{-E/RT_1} e^{-\frac{k_0}{m} \cdot \frac{RT_1^2}{E}} e^{-E/RT_1} \quad (48)$$

Setzt man nun $(dV/dT)_M$ noch in (46) ein und macht von (33) Gebrauch, so wird für $n = 1$

$$\begin{aligned} & \log \left[\ln 2 + 1 + \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{2RT_M}{E} \right] \\ & = \log \left[\frac{T_1^3}{T_M^2} \left(1 - \frac{2RT_1}{E} \right) \right] + 0,434 \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned} \quad (49)$$

Aus dieser transzendenten Gleichung läßt sich E errechnen. Berechnete Kurvenscharen für E als Funktion von T_M und $\Delta T = T_M - T_1$ für $m = 3$ grad/min finden sich in ¹⁰⁷⁾.

Man kann neben T_M aber auch die nach Abb. 9 wie folgt definierte Halbwertbreite ΔT aus den gemessenen Kurven entnehmen:

$$\Delta T = T_2 - T_1 \quad (50)$$

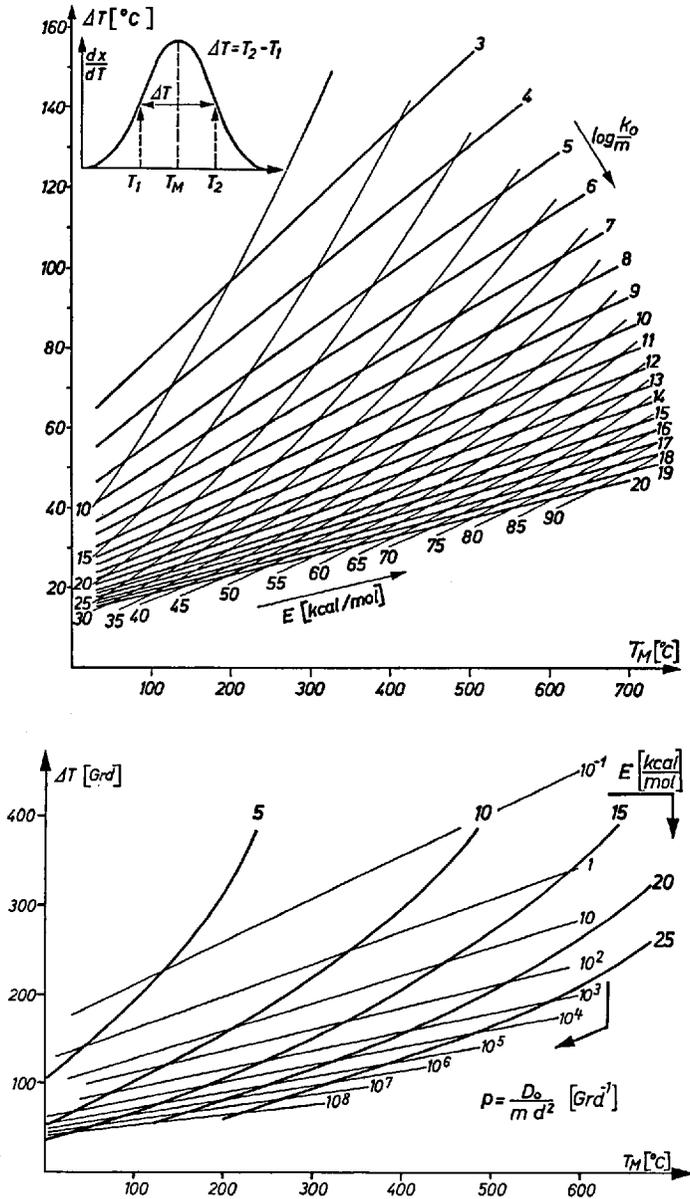


Abb. 9. Man entnimmt den Diagrammen die Werte der kinetischen Parameter E und k_0 für chemische Reaktionen erster Ordnung (oben) bzw. E und p für aktivierte Diffusionsprozesse (unten), indem man den durch T_M und ΔT der Meßkurve gegebenen Punkt bestimmt und das durch ihn gehende Kurvenpaar durch lineare Interpolation aus den Nachbarkurven ermittelt

Dann lassen sich E und k_0 mit einer für die Praxis hinreichenden Genauigkeit und sehr bequem Kennlinienfeldern entnehmen, wie sie in Abb. 9 für eine chemische Reaktion erster Ordnung ¹⁰⁸⁾ und für die Desorption von Gasen aus einer Kugel ⁶²⁾ aufgeführt sind.

Eine weitere ähnliche Methode besteht darin, E und k_0 aus dem Wendepunkt und der Steigung im Wendepunkt integraler Gewichtsverlustkurven zu bestimmen ¹⁰⁹⁾. Das entspricht bei differentiellen Meßkurven einer Bestimmung aus der Temperaturlage und der Höhe des Reaktionsmaximums.

Diese Methoden, die in ihrer Handhabung sehr praktisch sind, haben den Nachteil, daß nicht der gesamte Informationsgehalt der Kurve verwendet wird, was eine größere Fehlermöglichkeit mit sich bringt. Darüber hinaus müssen genaue Vorstellungen über die Reaktionsordnung vorliegen. Über die Höhe der Fehler unter der Voraussetzung einer falschen Reaktionsordnung gibt Tabelle 1 in ¹⁰³⁾ Auskunft. Auf jeden Fall sollte man nachträglich die unter Verwendung der auf die hier beschriebene Weise gefundenen Parameter berechnete Kurve mit der gemessenen vergleichen.

5.4. Abschätzung der Aktivierungsenergie aus dem Anfangsverlauf

Wie in Kapitel 4.1 bereits erwähnt, wird der Anfangsverlauf der Reaktion fast ausschließlich durch die Temperaturfunktion bestimmt. Daraus ergibt sich eine Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergie ^{59, 110)}. Durch Logarithmieren von Gl. (9) erhält man:

$$\ln(\dot{d}c/dT) = \ln(k_0/m) + n \cdot \ln c - \frac{E}{RT} \quad (51)$$

Bei Beginn der Reaktion ist der zweite Summand der rechten Seite nahezu von der Temperatur unabhängig. Trägt man daher $\ln(\dot{d}c/dT)$ über $1/T$ auf, so ergibt sich für den Anfangsverlauf ein Geradenstück, aus dessen Steigung man den Wert für E berechnen kann. Über die dabei möglichen Fehler in Abhängigkeit von der Reaktionsordnung unterrichtet Arbeit ¹⁰³⁾. Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, daß man die Aktivierungsenergie *ohne* eine spezielle Annahme über die Reaktionsordnung bestimmen kann. Außerdem ist sie günstig, wenn z. B. durch die Überlappung mehrerer Reaktionen nur der Anfangsverlauf bekannt ist.

5.5 Methoden unter Berücksichtigung des gesamten Kurvenverlaufes

Eine Möglichkeit, den gesamten Kurvenverlauf in die Berechnung der reaktionskinetischen Konstanten einzubeziehen, besteht darin, die Reaktionsgleichungen umzuformen. Im einzelnen soll auf die dazu benutzten

Rechenvorgänge nicht eingegangen werden. Vielmehr seien einige der gemachten Vorschläge lediglich aufgezählt. So ergibt eine Auftragung von

$$\ln(-\ln c) \text{ gegen } \frac{1}{T} \text{ mit } c = \frac{c(T)}{c_0} \quad (52)$$

für $n=1$ eine Gerade, aus deren Neigung die Aktivierungsenergie bestimmt werden kann ¹¹¹). Eine Auftragung, die zusätzlich zur Bestimmung der Reaktionsordnung n benutzt werden kann, ist für $n=0$; 0,5 und 0,67

$$-\log \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] \text{ gegen } \frac{1}{T} \quad (53a)$$

und für $n=1$

$$-\log \left[\frac{-\log(1 - \alpha)}{T^2} \right] \text{ gegen } \frac{1}{T} \quad (53b)$$

mit α = Bruchteil der zersetzten Moleküle zur Zeit t bzw. der entsprechenden Temperatur ⁸⁶).

Man kann nun probieren, welcher der Zusammenhänge eine Gerade ergibt und aus deren Neigung die Aktivierungsenergie bestimmen.

Speziell für thermogravimetrische Untersuchungen sind die beiden folgenden Auswertemethoden bestimmt: Trägt man

$$\ln \ln \frac{W_0 - W_E}{W - W_E} \text{ gegen } \Theta \text{ auf} \quad (54)$$

mit W_0 = Anfangsgewicht

W_E = Endgewicht

W = Gewicht zur Zeit t

$\Theta = T - T_s$

wobei T_s so definiert ist, daß

$$\frac{W_{T_s} - W_E}{W_0 - W} = \frac{1}{e} \text{ ist,} \quad (55)$$

so erhält man in der Nähe von T_s ebenfalls eine Gerade, deren Neigung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie geeignet ist ¹⁰⁵). Schließlich läßt sich auch dann eine Gerade erzielen, wenn

$$\frac{\Delta \log \frac{dw(t)}{dt}}{\Delta \log W_r} \text{ gegen } \frac{\Delta(T^{-1})}{\Delta \log W_r} \text{ mit } W_r = W_E - W(t) \quad (56)$$

aufgetragen wird ¹¹²).

Bei Verwendung elektronischer Rechenmaschinen bietet sich eine iterative Regressionsanalyse der gesamten Meßkurve an, die im folgenden für $n = 1$ besprochen wird ^{64,114}). Analog läßt sich die angewandte Methode auch auf höhere Ordnungen übertragen. Durch Logarithmieren bringt man Gl. (29) in die Form:

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 e^{a_1 x_1} \quad (57)$$

mit $y = \ln(dc/dT)$

$$a_1 = -E/R$$

$$x_1 = 1/T$$

$$a_0 = \ln(k_0 \cdot c_0/m)$$

$$a_2 = -k_0 R/(m \cdot E)$$

$$x_2 = T^2$$

Mit Hilfe wiederholter Regressionsanalyse nach den Variablen x_1 und x_2 lassen sich die Unbekannten a_0 , a_1 , a_2 aus den Meßpunkten y bestimmen. Im einzelnen geht man dabei iterativ vor, indem im ersten Schritt die e -Funktion gleich 1 gesetzt wird. Gl. (57) hat dann die Gestalt:

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 \quad (58)$$

Nach dieser Gleichung werden mit Hilfe der Regressionsanalyse in bekannter Weise die Konstanten a_0 , a_1 , a_2 und zur Kontrolle der Güte der Näherung das Bestimmtheitsmaß und die Reststreuung berechnet. In den folgenden Schritten wird ein korrigiertes x_2 eingesetzt, und zwar:

$$x_2' = x_2 e^{a_1 x_1} \quad (59)$$

wobei a_1 der im jeweils vorhergehenden Schritt gefundene Wert ist. Ist die Näherung gut genug, so wird der Iterationsprozeß gestoppt. Mit den gefundenen Werten für E , k_0 und V_0 läßt sich der Reaktionsverlauf berechnen und mit dem gemessenen unmittelbar vergleichen, womit eine Überprüfung der angenommenen Reaktionsordnung möglich ist. Zahlreiche Beispiele für die Anwendung dieser Methode sind in den folgenden Kapiteln 7 bis 11 aufgeführt.

5.6. Reaktionskinetische Parameter aus Messungen bei verschiedener Aufheizgeschwindigkeit

Die in Abb. 5 und durch die Gl. (33) und (34) beschriebene Verschiebung der Reaktionen mit der Aufheizgeschwindigkeit gibt ebenfalls eine Möglichkeit zur Bestimmung von E und k_0 bei bekanntem n ^{115,116}). Im

Gegensatz zu den bisher behandelten Methoden muß man naturgemäß mindestens zwei Versuche bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten durchführen. Trägt man $\ln m/T_M^2$ gegen $1/T_M$ auf, so kann man aus der sich ergebenden Geraden E/R und k_0 bestimmen. Bei $n \neq 1$ muß zur Errechnung von k_0 aus dem Ordinatenabschnitt V_0 bzw. c_0 bekannt sein. Ein Vorteil der Methode ist dann offenbar, wenn das Reaktionsmaximum gut gemessen werden kann und sich andere Verfahren wegen eines gestörten weiteren Verlaufs der Reaktion nicht anwenden lassen. Gewisse Nachteile bestehen darin, daß man zwei oder möglichst noch mehr Versuche machen muß. Außerdem müssen hohe Anforderungen an die Meßgenauigkeit für die Temperaturlage T_M des Maximums gestellt werden. Da wegen des Wärmetransportes bei DTA-Messungen das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit und das der DTA-Kurve nicht exakt zusammenfallen¹¹⁷⁻¹¹⁹), ist die Anwendung bei dieser Meßmethode problematisch. Im allgemeinen ist diese Methode nur dann zu empfehlen, wenn durch sehr unterschiedliche Aufheizgeschwindigkeiten eine große Verschiebung von T_M vorliegt, so daß die Fehler bei der Bestimmung von T_M relativ klein werden.

6. Spezielle Probleme

6.1. Überlagerung mehrerer Parallelreaktionen

Die chemisch-physikalische Auswertung von Reaktionsabläufen ist bei der Überlagerung mehrerer parallel ablaufender Einzelreaktionen erschwert. Die Kurven lassen sich um so besser zerlegen, je weniger die Einzelreaktionen sich überlappen. Auf die Bedeutung der Aufheizgeschwindigkeit für die Trennung überlappter Reaktionen ist an Hand von Abb. 5 bereits hingewiesen worden. Es besteht u. U. die Möglichkeit, zunächst die Zahl der Reaktionen festzulegen und dann zu versuchen, durch Anpassen der gemessenen und berechneten Summenkurven zu einer guten Bestimmung der Einzelkurven zu kommen, aus denen sich wieder nach den in Kapitel 5 angegebenen Methoden Werte für E und k_0 der einzelnen Reaktionen ergeben¹²⁰). Zur Lösung eines solchen Problems würden sich Analogrechner eignen.

Es sind aber auch numerische Verfahren zur Minimierung der Fehlerquadratsummen angewendet worden. Dabei geht man zweckmäßigerweise von der Differentialgleichung, z. B. Gl. (7) oder (24) aus und löst diese durch numerische Integration. Dazu kann man zunächst ein Gradientenverfahren verwenden, was in jedem Fall eine Verbesserung eingegebener Schätzwerte bewirkt. Ein anschließendes numerisches Verfahren liefert die genügende Genauigkeit bei schneller Konvergenz¹²¹).

Ein Vorteil von numerischen Methoden besteht darin, daß die Rechnung auch bei beliebiger Aufheizfunktion ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden kann.

Generell ist jedoch zu allen Verfahren der Auswertung sich überlappender Reaktionen zu sagen, daß man in jedem Fall zunächst nur eine formale Ausgleichung der Summenkurve erhält und daß die so gewonnenen Reaktionsparameter nur in seltenen Fällen eine physikalisch-chemisch sinnvolle Interpretation zulassen. Besonders aufschlußreich erscheint in diesem Zusammenhang ein konstruiertes Beispiel, das in Abb. 10 wiedergegeben ist ⁶¹⁾. Darin werden 8 Einzelreaktionen ange-

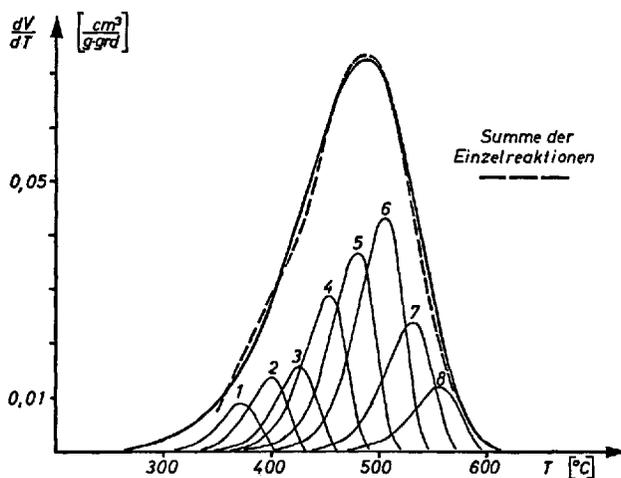


Abb. 10. Die durch Überlagerung von Einzelreaktionen gebildete Gesamtreaktion ähnelt in dem hier konstruierten Beispiel einer Einzelreaktion erster Ordnung, für die sich formal wesentlich niedrigere Reaktionsparameter ergeben als für die ursprünglichen Einzelprozesse ⁶¹⁾

Einzelreaktionen 1–8, $E = 48$ bis 62 kcal/mol, $k_0 = 1 \cdot 10^{15} \text{ min}^{-1}$, $\Sigma V_0 = 9,6 \text{ cm}^3/\text{g}$
 Gesamtreaktion ———, $E = 20$ kcal/mol, $k_0 = 1 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$, $V_0 = 10 \text{ cm}^3/\text{g}$, $m = 1$ g/dm³

nommen mit Werten für E zwischen 48 und 62 kcal/mol bei einem konstanten Frequenzfaktor von 10^{15} min^{-1} , deren V_0 -Werte so angesetzt sind, daß die Summenkurve die Form einer Einzelreaktion hat. Diese „Einzelreaktion“ läßt sich mit folgenden „scheinbaren“ Werten beschreiben: $E = 20$ kcal/mol, $k_0 = 10^4 \text{ min}^{-1}$ und $V_0 = 10 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dieses Beispiel zeigt, daß in manchen Fällen eine eindeutige Lösung des Pro-

blems der Zerlegung einer Summenkurve in einzelne sich überlagernde Reaktionen nicht gegeben werden kann. Bemerkenswert ist, daß die scheinbaren Reaktionsparameter der Summenkurve bedeutend kleiner als die wahren Reaktionsparameter der Einzelkurven sind.

Man kann in der Überlappung von Parallelreaktionen noch einen Schritt weiter gehen und die Annahme machen, daß Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor in einem bestimmten Bereich statistisch verteilt sind. Die Temperaturfunktion in Gl. (1) wird dann formuliert ¹⁰⁸⁾:

$$f(T) = k(T) = k_0 f_1(k_0) d k_0 e^{-E/RT} f_2(E) dE$$

wobei unter f_1 und f_2 die entsprechenden Verteilungsfunktionen zu verstehen sind.

Bei Annahme einer Gaußverteilung für die Aktivierungsenergie und den Logarithmus des Frequenzfaktors ergeben sich folgende Verteilungsfunktionen:

$$f_1(k_0) = a \cdot e^{-\frac{(\log k_0 - \log k_{00})^2}{\Delta \log k_0} \cdot 4 \cdot \ln 2} \quad (60)$$

$\log k_{00}$ = Mittelwert der $\log k_0$ -Verteilung
 $\Delta \log k_0$ = Halbwertsbreite der $\log k_0$ -Verteilung
 a = Normierungsfaktor für $f(k_0) \cdot d k_0 = 1$

$$f_2(E) = \frac{2 \sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \Delta E} \exp \left[-\left(\frac{E - E_0}{\Delta E} \right)^2 4 \ln 2 \right] \quad (61)$$

E_0 = Mittelwert der Aktivierungsenergie-Verteilung
 ΔE = Halbwertsbreite der Aktivierungsenergie-Verteilung

Unter dieser Voraussetzung läßt sich die Entgasungsgeschwindigkeit durch Umformung von (29) wie folgt berechnen: Für den Entgasungsverlauf von Reaktionen mit einer Aktivierungsenergie im Bereich E bis $E + dE$ und Frequenzfaktoren zwischen k_0 und $k_0 + dk_0$ erhält man:

$$d \left(\frac{dV}{dT} \right) = \frac{V_0 k_0}{m} \exp \left[-\frac{f_2(E)}{RT} - \frac{f_1(k_0)}{m} I(T) \right] f_2(E) f_1(k_0) dE dk_0 \quad (62)$$

Die Integration liefert den Entgasungsverlauf:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{V_0}{m} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} k_0 \exp \left[-\frac{f_2(E)}{RT} - \frac{f_1(k_0)}{m} I(T) \right] f_2(E) f_1(k_0) dE dk_0 \quad (63)$$

Für den Fall einer Gaußverteilung sind für die Funktion f_1 und f_2 die Gl. (60) und (61) einzusetzen. Für die Berechnung der Entgasungsgeschwindigkeit nach (63) empfiehlt sich die Verwendung einer elektronischen Rechenmaschine, wobei die auftretenden Integrale zweckmäßigerweise numerisch gelöst werden. Die Versuchsauswertung wird jetzt komplizierter, da die Verteilungsbreiten ΔE und $\Delta \log k_0$

als neue Unbekannte zu den bisherigen E_0 , k_{00} und V_0 hinzukommen. Dazu sind zwei neue Bestimmungsgleichungen notwendig. Eine ergibt sich durch zusätzliche Messungen unter Variation der Aufheizgeschwindigkeit, die zweite läßt sich durch die sinnvolle Annahme finden, daß das Verhältnis $\Delta E/\Delta \log k_0$ konstant bleibt. Im einzelnen ist zur Bestimmung der unbekanntenen Reaktionsparameter so vorgegangen worden, daß man zunächst den Reaktionsverlauf bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten gemessen und, wie in Kapitel 5.6 beschrieben, E_0 und k_{00} durch Auftragen von $\ln(m/T_M^2)$ gegen $1/T_M$ bestimmt hat. Anschließend schätzt man ΔE und $\Delta \log k_0$ ab und kann dann durch den direkten Vergleich der gemessenen und berechneten Kurve diejenigen Werte finden, die eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung ergeben ¹⁰⁸⁾. Beispiele für diese Auswertungsmethode sind im Kapitel 9.3 angeführt.

6.2. Nicht-linearer Temperaturanstieg

Die Aufheizfunktion ist von der Versuchsführung abhängig und läßt sich grundsätzlich auf zwei Arten festlegen: Einmal kann man durch eine geeignete Regeleinrichtung einen programmierten Temperaturverlauf nach einer bekannten kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Funktion erzwingen. Die zweite Möglichkeit besteht darin, einen durch eine spezielle Versuchsführung gegebenen Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit zu messen und diesen dann durch eine Funktion darzustellen oder unter Anwendung der Regressionsanalyse zu approximieren. Bekanntlich läßt sich die Aufheizung einer Probe beim Einführen in einen Reaktionsraum konstanter Temperatur T_E folgendermaßen darstellen, wenn die Wärmetönung der Reaktion vernachlässigt wird:

$$T(t) = T_E(1 - e^{-At}) \quad (64)$$

T_E = Temperatur des Reaktionsraumes (°C)
 A = Koeffizient (1/min)

Durch Differentiation nach t erhält man daraus die Aufheizgeschwindigkeit:

$$m(t) = \frac{dT}{dt} = A T_E e^{-At} \quad (65)$$

Unter Verwendung von (64) ergibt sich diese in Abhängigkeit von der Temperatur zu:

$$m(T) = A(T_E - T) \quad (66)$$

Für die Entgasungsgeschwindigkeit einer Reaktion erster Ordnung folgt in Analogie zu (24):

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_0}{A(T_E - T)} e^{-E/RT} (V_0 - V) \quad (67)$$

Daraus gewinnt man nach dem in 4.1 durchgeführten Rechengang folgende Endgleichung:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{V_0 k_0}{A(T_E - T)} e^{-E/RT} e^{-k_0/A} I_1(T) \quad (68)$$

mit

$$I_1(T) = \int_0^T \frac{1}{T_E - T} e^{-E/RT} dT \quad (69)$$

wobei $I_1(T)$ zweckmäßigerweise unter Benutzung einer Rechenmaschine numerisch gelöst wird.

Es liegt natürlich nahe, für diesen und ähnliche Fälle auf die bekannten, für konstante Aufheizgeschwindigkeit vorhandenen Auswerteverfahren zurückzugreifen, um Rechenarbeit zu sparen. Für den bei chemischen Einzelreaktionen häufigen Fall, daß sich die Reaktion in einem relativ engen Temperaturbereich abspielt, kann man mit einer konstanten mittleren Aufheizgeschwindigkeit in diesem Bereich rechnen. Kürzlich ist dieses Verfahren für den Zusammenhang (64) sowie auch für die Aufheizfunktionen

$$T(t) = \sum_{n=0}^3 A_n t^n \quad (70)$$

A_n = Regressionskoeffizienten

$$T(t) = \sum_{n=0}^5 A_n t^n \quad (71)$$

A_n = Regressionskoeffizienten

die für exotherme Reaktionen gelten, angewendet worden ^{76,77}). Der Fehler für ein durchgerechnetes Beispiel mit $E = 50$ kcal/mol und $h_0 = 10^{11}$ 1/min beträgt bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie nur einige Prozent.

Abschließend sei ergänzend darauf hingewiesen, daß auch für unstetige, z. B. für linear und hyperbolisch isochrone Temperaturverläufe Gleichungen für den Ablauf von Diffusionsprozessen ¹²⁴) und einer Reaktion erster Ordnung ¹²⁵) abgeleitet worden sind.

6.3. Instationäres Temperaturprofil in der Probe

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde vorausgesetzt, daß die Temperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der gesamten Probe örtlich konstant ist. Wie weit diese Forderung erfüllt ist, hängt u. a. von der Wärmeleitfähigkeit und der geometrischen Größe der Probe sowie von der Aufheizgeschwindigkeit ab. Bei Gas/Feststoff-Reaktionen wird diese Bedingung um so besser erfüllt sein, je kleiner der Korndurchmesser der Feststoffteilchen und die Aufheizgeschwindigkeit sind. Mit

einer Zunahme dieser Größen gewinnt der Wärmetransport mehr und mehr Einfluß auf das Reaktionsgeschehen. Bei endothermen Zersetzungsreaktionen wird im Extremfall nach Erreichen der Reaktionstemperatur die von außen zugeführte Wärme sofort durch die ablaufende Reaktion verbraucht, so daß sich zunächst nur am Kornrand eine Reaktionszone ausbildet, die allmählich zum Kornmittelpunkt hin wandert.

Eine mathematische Behandlung auf Grund der abgeleiteten Gleichungen ist im Prinzip dadurch möglich, daß man in (22) ein zeitabhängiges V_0 einführt. Für kugelförmige Körper kann man setzen:

$$V_0(t) = \frac{\pi}{6} (d_0^3 - d^3(t)) \quad (72)$$

wobei d_0 der Korndurchmesser und d der Durchmesser der von außen nach innen wandernden Reaktionszone ist. Das Zeitgesetz läßt sich empirisch bestimmen. So findet man z. B. für die Verdampfung oder Verbrennung feiner Tröpfchen sowie für die Entgasung von Kohlekörnern im Prinzip folgenden Zusammenhang für die Abnahme des Korndurchmessers mit der Reaktionszeit ¹²⁶⁾:

$$d^2(t) = d_0^2 - K_A t \quad (73)$$

d = Korndurchmesser zur Zeit t

d_0 = Korndurchmesser zur Zeit $t = 0$

K_A = Konstante

Daraus folgt

$$V_0(t) = \frac{\pi}{6} [d_0^3 - (d_0^2 - K_A t)^{3/2}] \quad (74)$$

Nach (22) und (3) ergibt sich dann für die auf die Zeiteinheit bezogene Entgasungsgeschwindigkeit ¹²⁷⁾:

$$\frac{dV}{dt} = k_0 e^{-E/R \cdot (T_A + mt)} \left\{ \frac{\pi}{6} [d_0^3 - (d_0^2 - K_A t)^{3/2}] - V(t) \right\} \quad (75)$$

wenn man noch

$$T = T_A + mt \quad (76)$$

mit T_A = Temperatur des Reaktionsbeginns

setzt.

Die numerische Berechnung der Entgasungsverläufe nach (75) läßt sich am besten schrittweise mit einer elektronischen Rechenmaschine durchführen, wobei sich die erhaltenen Kurven nicht mehr ändern, wenn die Schrittweite Δt kleiner als $\Delta T/m$ gewählt wird.

Berechnungen sind für d_0 -Werte zwischen 0,1 und 1 mm bei Annahme folgender konstanter Daten durchgeführt worden ¹²⁷⁾: $m = 10^5$ grd/min , $T_A = 673$ $^\circ\text{K}$, $E = 36$ kcal/mol , $k_0 = 10^{11}$ min^{-1} , $K_A = 0,01$ cm^2/sec . Die berechneten Entgasungskurven sind Abb. 11 zu entnehmen, in denen die Entgasungsgeschwindigkeit auf gleiche Volumina Ausgangssubstanz bezogen sind. Für Korndurchmesser $d_0 < 0,5$ mm entsprechen die berechneten Kurven der nach Gl. (29) berechneten Reaktion bei örtlich konstanter Proben temperatur. Mit ansteigendem Korndurchmesser macht sich der Einfluß des Wärmetransportes auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch zunehmende Reaktionszeiten bemerkbar. Der zunächst scharfe Peak schwächt sich ab, gleichzeitig tritt ein Bereich konstanter Reaktionsgeschwindigkeit von zunehmender Länge auf. Die Volumenreaktion mit der Reaktionsordnung 1 geht offenbar immer mehr in eine Grenzflächenreaktion mit der Reaktionsordnung 0 über. Weitere Ergebnisse und Folgerungen werden im experimentellen Teil (Kapitel 9.3) behandelt.

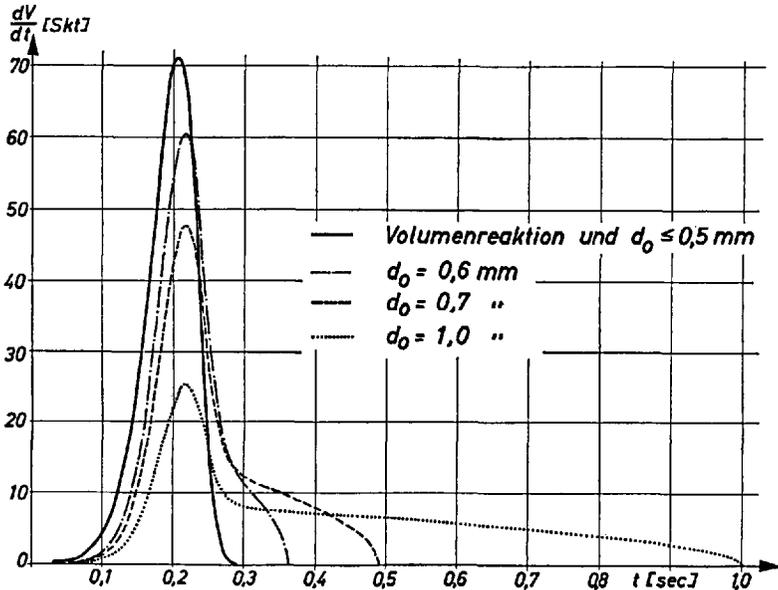


Abb. 11. Die mit $E = 36$ kcal/mol , $k_0 = 10^{11}$ min^{-1} und $m = 10^5$ grd/min nach Gl. (75) berechneten Entgasungsverläufe ⁷⁶⁾ zeigen, wie sich bei instationärem Temperaturprofil innerhalb der Probe die Entgasungskurven mit dem Korndurchmesser ändern

6.4. Berücksichtigung der Rückreaktion reversibler Prozesse bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit

Für den speziellen Fall einer reversiblen gasbildenden Zersetzungsreaktion in einem Differentialreaktor läßt sich der allgemeine Ansatz (Gl. (5)) folgendermaßen formulieren:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_1}{m} (V_0 - V) - \frac{k_2}{m} V (\rho_0 + \rho(T)) \quad (77)$$

| | |
|--|-----------------|
| k_1 = Geschwindigkeitskonstante der gasbildenden Hinreaktion | (1/min) |
| k_2 = Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion | (1/(min · atm)) |
| ρ_0 = vorgegebener konstanter Partialdruckanteil der entstehenden Gasart in der umgebenden Gasphase | (atm) |
| $\rho(T)$ = durch die Reaktion bedingter Partialdruckanteil der entstehenden Gasart zur Temperatur T | (atm) |

Gl. (77) gilt unter der Voraussetzung, daß die Hinreaktion von erster Ordnung bezüglich der in der festen Phase vorhandenen reaktionsfähigen Gruppen und die Rückreaktion von erster Ordnung bezüglich der zersetzten Gruppen und bezüglich des Partialdruckes des entstehenden Gases $\rho_0 + \rho(T)$ in der umgebenden Gasphase ist. Falls sich zu jedem Zeitpunkt t bzw. jeder entsprechenden Temperatur T das Gleichgewicht der Zersetzungsreaktion einstellt, gilt nach (6b):

$$\frac{k_1}{k_2} = k_{g1}(T) = \frac{V}{V_0 - V} \rho_{g1}(T) \quad (78)$$

| | |
|------------------------------------|-------|
| k_{g1} = Gleichgewichtskonstante | (atm) |
| ρ_{g1} = Gleichgewichtsdruck | (atm) |

wie man unter Berücksichtigung der Beziehungen (20) und (21) leicht ableitet. Für den Gleichgewichtsdruck gilt:

$$\rho_{g1} = A e^{-W/RT} \quad (79)$$

| | |
|--|------------|
| A = Gleichgewichtsdruck für $T \rightarrow \infty$ | (atm) |
| W = Wärmetönung der Gesamtreaktion | (kcal/mol) |

Aus (77) wird unter Verwendung von (78)

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_1}{m} \left(1 - \frac{\rho_0 + \rho(T)}{\rho_{g1}(T)} \right) (V_0 - V) \quad (80)$$

Gl. (80) gibt die physikalischen und chemischen Zusammenhänge bei reversiblen Zersetzungsreaktionen richtig wieder. Ist nämlich der Gesamtpartialdruck $p_0 + p(T)$ gleich dem Gleichgewichtsdruck $p_{g1}(T)$, so wird der erste Klammerausdruck und damit dV/dT gleich Null; es findet also kein Reaktionsfortschritt statt. Die Substanz entgast, wenn $p_{g1}(T) > p_0 + p(T)$ ist. Wird dagegen $p_{g1}(T) < p_0 + p(T)$, so läuft die Reaktion in die umgekehrte Richtung unter der Voraussetzung, daß reaktionsfähige Gruppen vorhanden sind. Diese Bedingung ist allerdings nur beim Einsatz einer teilweise zersetzten Probe erfüllt.

Der sich im Verlaufe der Reaktion ändernde Partialdruck $p(T)$ hängt von der Menge des gebildeten Gases und seiner Verdünnung im Reaktionsraum ab und muß je nach Versuchsführung gesondert berücksichtigt werden. Für $p(T) \ll p_0$, also unter der Voraussetzung eines konstanten äußeren Partialdrucks während des gesamten Aufheizvorgangs erhält man

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_1}{m} \left(1 - \frac{p_0}{p_{g1}(T)} \right) (V_0 - V) \quad (81)$$

Durch eine dem Rechengang in Kapitel 4.1 analoge Ableitung ergibt sich als Endgleichung unter Berücksichtigung von (78):

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_{01}}{m} V_0 \left[\exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) - \frac{p_0}{A} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \right] \exp\left[-\frac{k_{01}}{m} \left(I_1 - \frac{p_0}{A} I_2\right)\right] \quad (82)$$

$$E_1 = E_{\text{hin}}; \quad E_2 = E_{\text{rück}} = E_1 - W; \quad k_{01} = k_0 \text{ hin}$$

mit

$$I_i = \int_{T_a}^T e^{-E_i/RT} dT \quad (83)$$

$$T_a: p_{g1}(T_a) = p_0$$

Die in (83) gesetzten Integrationsgrenzen tragen dem Umstand Rechnung, daß die Integration erst dort beginnen darf, wo die Entgasung einsetzt, also für Werte $T > T_a$.

Die nach (83) berechneten Kurven (Abb. 12) zeigen eine Verschiebung der Entgasungsreaktion mit wachsenden Partialdrücken zu höheren Temperaturen hin. Gleichzeitig wird die Halbwertsbreite der Kurven kleiner und die Kurvenform ändert sich in der Weise, daß eine höhere Reaktionsordnung vorgetauscht wird (vgl. Abb. 2).

In einem mit inertem Spülgas ($p_0 \rightarrow 0$) betriebenen Differentialreaktor ist der Partialdruck in der Gasphase durch die konstante Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases und die durch die Reaktion pro Zeiteinheit freierwerdende Gasmenge gegeben. Es gilt also:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{F}{m} \frac{p(T)}{p_{\text{ges}}} \quad (84)$$

$$F = \text{Spülgasgeschwindigkeit} \quad (\text{Ncm}^3/\text{min})$$

$$p_{\text{ges}} = \text{Gesamtgasdruck} \quad (\text{atm})$$

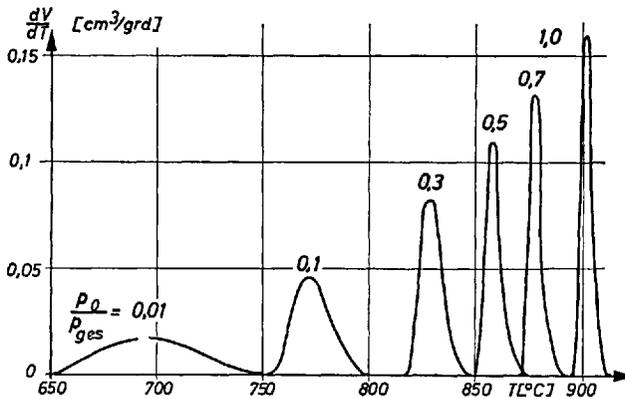


Abb. 12. Mit wachsendem im Versuch konstanten äußeren Partialdruck des bei einer reversiblen Reaktion entstehenden Gases verschiebt sich die Entgasung zu höheren Temperaturen und verändert die Kurvenform, wie die mit den Werten $E = 50 \text{ kcal/mol}$, $k_0 = 10^{11} \text{ min}^{-1}$, $m = 10 \text{ grad/min}$ und $V_0 = 1 \text{ Ncm}^3$ und unter der Annahme $\ln p_{g1} = -19734/T + 17,08$ (in Anlehnung an die CaCO_3 -Zersetzung) nach Gl. (82) berechneten Beispiele zeigen

Unter Verwendung von (84) erhält man aus (80) für $p_0 = 0$:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{k_1/m(V_0 - V)}{1 + (k_1 p_{ges}/F p_{g1}(T))(V_0 - V)} \quad (85)$$

Für große Werte von F geht (85) in die Gl. (22) für eine Einzelreaktion erster Ordnung über. Die Differentialgleichung (85) ist in geschlossener Form nicht lösbar. Man müßte zur Berechnung der Entgasungskurven numerische Methoden anwenden, was im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden soll.

Ähnliche Überlegungen sind zur Beschreibung von reversiblen Sorptionsvorgängen¹⁴⁴ angestellt worden. Dort wird Gl. (85) für kleine Werte von F behandelt, eine Voraussetzung, die allerdings dem im Experiment zu verwendenden mit Spülgas durchströmten Differentialreaktor nicht entspricht.

7. Zum experimentellen Studium von Gas/Feststoff-Reaktionen

Die Reaktionsgeschwindigkeit von Gas/Feststoff-Reaktionen kann grundsätzlich entweder durch die chemische Reaktion oder durch Transportphänomene, wie Diffusion und Wärmeaustausch, bestimmt werden^{97,128,129}. Im allgemeinen wird man bei nicht-isothermen Untersuchungen im Laboratorium die Versuchsbedingungen so wählen, daß entweder der eine oder der andere Vorgang geschwindigkeitsbestimmend ist. Für endotherme Reaktionen, bei denen der Wärmeübergang den Ablauf des Prozesses bestimmen kann, läßt sich die in Kapitel

6.3 durchgeführte mathematische Behandlung für eine geeignete Auswahl von Korngröße und Aufheizgeschwindigkeit unmittelbar heranziehen (s. Kapitel 9.3).

Das Zusammenspiel von chemischer Reaktion und Diffusion in porösen Medien wird durch die *Katalysator Kennzahl* beschrieben, in die das Verhältnis von Porenlänge und Porenweite sowie das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Diffusionskoeffizienten eingeht. Letzteres ist stark von der Reaktionstemperatur abhängig. Bekanntlich gibt es daher eine Temperatur, oberhalb der die zunächst durch den chemischen Prozeß bestimmte Reaktion in eine durch Diffusion kontrollierte übergeht. Da bei nicht-isothermer Reaktionsführung die Aufheizgeschwindigkeit den Temperaturbereich des Reaktionsablaufes stark beeinflußt (Gl. (33) und (34)), wird dieser Versuchsparameter auch hier bedeutsam. Eine ähnliche Rolle spielt die Korngröße, da von ihr die Porenlänge abhängt. Wie beim Wärmeübergang kann man daher auch bei der Diffusion als konkurrierendem Prozeß durch die Wahl kleiner Aufheizgeschwindigkeiten und Korngrößen sicherstellen, daß die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Anorganische Gas/Feststoff-Reaktionen verlaufen meist reversibel. Die Geschwindigkeit einer solchen Reaktion ergibt sich als Differenz von Hin- und Rückreaktion. Wegen der Zunahme der Geschwindigkeit der Rückreaktion mit steigendem Partialdruck in der Gasphase verschiebt sich bei einer nicht-isothermen Reaktionsführung — wie gezeigt — die Entgasungskurve mit steigendem Partialdruck zu höheren Temperaturen (Abb. 9). Ein ähnlicher Effekt wird jedoch auch durch eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit bei konstantem Partialdruck erreicht. Da sich bei einer Änderung der Aufheizgeschwindigkeit bei sonst gleichen Versuchsbedingungen auch die Partialdrücke der abgespaltenen Produkte verschieben können, ist eine zusätzliche Auswirkung der Aufheizgeschwindigkeit möglich. Daher wird die Vernachlässigung des Partialdruckeinflusses bei der Versuchsauswertung besonders dann problematisch, wenn man Versuche mit unterschiedlichen Bedingungen vergleicht. Aus diesem Grunde finden sich in der Literatur oft verschiedene Werte für die reaktionskinetischen Konstanten einer Reaktion. Diese Schwankungen sind nach dem oben Gesagten weniger Meßfehlern zuzuschreiben, sondern den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Im allgemeinen empfiehlt es sich, Reaktionsparameter reversibler Reaktionen, die unter Vernachlässigung der Rückreaktion bestimmt worden sind, als scheinbare Größen zu bezeichnen.

Diese Fragen spielen bei organischen Gas/Feststoff-Reaktionen eine untergeordnete Rolle, da diese durchweg irreversibel ablaufen. Dagegen ist der Chemismus der ablaufenden Reaktionen oft wesentlich komplizierter als bei entsprechenden anorganischen Reaktionen. Das ist durch

die größere Mannigfaltigkeit der organischen Strukturen sowie durch eine größere Wahrscheinlichkeit für den Ablauf von Sekundärreaktionen der abgespaltenen Stoffe untereinander oder mit dem zurückbleibenden Feststoff bedingt.

Diese Überlegungen haben unmittelbare Konsequenzen auf die Konstruktion der *zu verwendenden Reaktoren* und die Untersuchungsmethoden. Zum Studium der sich an einem Einzelkorn abspielenden Vorgänge eignet sich besonders der in Kapitel 3.3 beschriebene, mit Spülgas beaufschlagte Differentialreaktor. Hierin wird nämlich eine schnelle Abführung der Reaktionsprodukte aus der heißen Reaktionszone und damit eine nahezu konstante Konzentration in der Schüttung sowie eine Herabsetzung der Wahrscheinlichkeit für Sekundärprozesse erreicht. Bei der Verwendung der Thermowaage und der Differentialthermoanalyse liegt die Probe dagegen in einer nicht durchströmten Schicht vor. Das sich hierin einstellende Konzentrationsprofil läßt sich sowohl theoretisch als auch praktisch schlecht beherrschen, da es von schwer erfaßbaren Einflußgrößen, wie Körnungsaufbau und Dichte der Schüttung, abhängt. In diesen Versuchsanordnungen kann man allenfalls dann Zersetzungsreaktionen studieren, wenn man durch Anlegen von Vakuum den Stoffaustausch zwischen einer dünnen Probenschicht und dem Gasraum beschleunigt. Das Studium der Reaktionskinetik von Anlagerungsreaktionen erscheint dagegen mit diesen Techniken problematisch.

8. Reaktionen anorganischer Feststoffe

8.1. Entwässerung von Salzen und Hydroxiden

Eine Abspaltung von Wasser aus anorganischen Verbindungen tritt bei einer Entwässerung von Hydraten sowie bei der Zersetzung von Hydroxiden zu Oxiden auf. Der erste Vorgang läßt sich besonders bequem mit den Methoden der Differentialthermoanalyse und der Thermogravimetrie untersuchen. Einige Verbindungen, z. B. das *Calciumoxalat·Monohydrat*, dienen als Testsubstanzen zur Prüfung von experimentellen Anordnungen und Auswertemethoden. Deshalb liegen für die Dehydratisierung von $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vergleichende Untersuchungen vor, deren Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Die angewandten Meßanordnungen sowie die benutzten Auswertemethoden führen zu Aktivierungsenergien zwischen 20 und 22 kcal/mol. Als Reaktionsordnung ist $n = 1$ angenommen bzw. vorausgesetzt worden, lediglich ein Autor kommt zu einer kleineren Reaktionsordnung $n = 2/3$. Werte in ähnlicher Größenordnung dürften auch für die Zersetzung anderer Hydrate zu erwarten sein, z. B. werden für $\text{CaSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 17,9 kcal/mol¹¹⁰⁾ beobachtet.

Tabelle 1. Werte für die Aktivierungsenergie und die Reaktionsordnung der thermischen Zersetzung von Calciumoxalat · Monohydrat in das wasserfreie Salz. (Der Frequenzfaktor ist in der aufgeführten Literatur nicht angegeben)

| Meßmethode | m grd/min | Auswertung | n | E kcal/mol | Lit. | Jahr |
|---|----------------|------------|-----------------|-----------------|------|------|
| Thermogravimetrie in Luft | 10 | Gl. (56) | 1 | 22 | 112) | 1958 |
| Thermogravimetrie in Luft ¹⁾ | 10 | Gl. (54) | 1 ²⁾ | 20,2 | 105) | 1963 |
| Thermogravimetrie | 3,5 | Gl. (53a) | 0,67 | 21,4 | 80) | 1964 |
| Thermogravimetrie im Vakuum, kombiniert mit Druckmessung | 2 | Gl. (54) | 1 ²⁾ | 20,6 | 137) | 1965 |
| Differential- Thermoanalyse | 3) | Gl. (51) | 1 ²⁾ | 21,0 | 110) | 1966 |

1) Auswertung der in ¹¹²⁾ ausgeführten Messung; 2) vorausgesetzt; 3) nicht angegeben

Wegen der technischen Bedeutung der Wasserabspaltung aus Hydroxiden, z. B. bei der Herstellung von keramischen Werkstoffen, Porzellan, Adsorbentien und Katalysatoren auf der Basis von Beryllium-, Magnesium-, Aluminium- und Silicium-Verbindungen liegen zwar zahlreiche technologische Untersuchungen zur Wasserentbindung aus Hydroxiden, aber nur vereinzelt reaktionskinetische Studien vor. Angesichts des komplexen Mechanismus dieser Reaktion ¹³⁰⁾, ist es nicht verwunderlich, daß abschließende Ergebnisse über deren Kinetik noch nicht erarbeitet worden sind.

Für die sowohl isotherm ^{115,131,132)} als auch nicht-isotherm ^{115,133)} untersuchte Wasserabspaltung bei der thermischen Behandlung von *Kaolinit* $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sind die Ergebnisse beider Methoden an identischen Proben verglichen worden. Übereinstimmend beobachtet man zunächst nach beiden Untersuchungsverfahren, daß die Aktivierungsenergien und die Frequenzfaktoren der Reaktion vom Kristallisationszustand der untersuchten Proben abhängen. So findet man für die Zersetzung der gut kristallisierten Kaolinite bei isothermer Messung Werte zwischen 38 und 45 kcal/mol, für die Wasserentbindung aus weniger kristallisierten Arten Aktivierungsenergien bis herunter zu 30 kcal/mol. Nach isothermen gravimetrischen Untersuchungen ¹¹⁵⁾ verläuft die Zersetzungsreaktion bei den meisten Kaoliniten nach erster Ordnung. Das ermöglicht eine Auswertung der nicht-

isotherm durch Differentialthermoanalyse bei Aufheizgeschwindigkeiten zwischen 3 und 20 grd/min gemessenen Kurven nach Gl. (33) ¹¹⁵⁾.

Ein Vergleich der nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Ergebnisse (Tabelle 2) zeigt, daß die nicht-isotherm gewonnenen Werte etwas niedriger liegen als die isotherm gefundenen. Erstere hängen auch noch von der Geometrie der Probe ab, was darauf hindeutet, daß unterschiedliche Konzentrations- oder Temperaturprofile das Meßergebnis beeinflussen. Schließlich ist auch noch zu berücksichtigen, daß die angewandte Auswertemethode aus den in 5.6 gesagten Gründen gerade bei thermogravimetrischer Messung problematisch ist. Unter Berücksichtigung dieser Punkte erscheint die Übereinstimmung zwischen den Werten in Spalten 1 und 2 gegenüber den in Spalten 5 und 6 doch recht befriedigend.

Tabelle 2. Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren aus isothermen und nicht-isothermen Messungen der Wasserentbindung aus Kaolinen nach ¹¹⁵⁾

| Meßmethode | Isotherm (TG) | | Nicht-isotherm (DTA) | | | |
|------------|----------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| | | | Probenhalter 3/8 in. Ø | | Probenhalter 1/8 in. Ø | |
| | <i>E</i> kcal/mol | log <i>k</i> ₀ | <i>E</i> kcal/mol | <i>k</i> ₀ ¹⁾ | <i>E</i> kcal/mol | <i>k</i> ₀ ¹⁾ |
| Kaolin A | 42,1 | 8,66 | 38,8 | 1,1 · 10 ⁷ | 40,9 | 3,5 · 10 ⁸ |
| Kaolin B | 37,2 | 6,86 | 36,0 | 1,9 · 10 ⁶ | 36,0 | 1,4 · 10 ⁷ |
| Kaolin C | 38,8 | 7,10 | 35,0 | 1,3 · 10 ⁶ | 35,8 | 2,2 · 10 ⁷ |

1) Maßeinheit nicht angegeben.

Größere Unterschiede zwischen den Ergebnissen isothermer und nicht-isothermer Messungen werden in einer anderen Studie ¹³²⁾ beobachtet. Abb. 13 zeigt eine der Arbeit ¹³³⁾ entnommene mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 8,4 grd/min gemessene Gewichtsverlustkurve für „supreme Kaolin“ (ausgezogene Kurve). Eine von uns ausgeführte Auswertung mit der Regressionsanalyse (Gl. (57) bis (59)) ergibt, daß sich diese gut durch eine Reaktion erster Ordnung, bezogen auf die im Kristall vorhandenen Hydroxylgruppen, mit *E* = 32,9 kcal/mol und *k*₀ = 10⁷ min⁻¹ darstellen läßt (gestrichelte Kurve). Die von den Autoren ¹³³⁾ aus parallel durchgeführten *isothermen* Messungen, ebenfalls unter der Voraussetzung von *n* = 1, bestimmten Reaktionsparameter *E* = 44,8 kcal/mol und *k*₀ = 10⁹ min⁻¹ liegen jedoch erheblich höher. Daß die

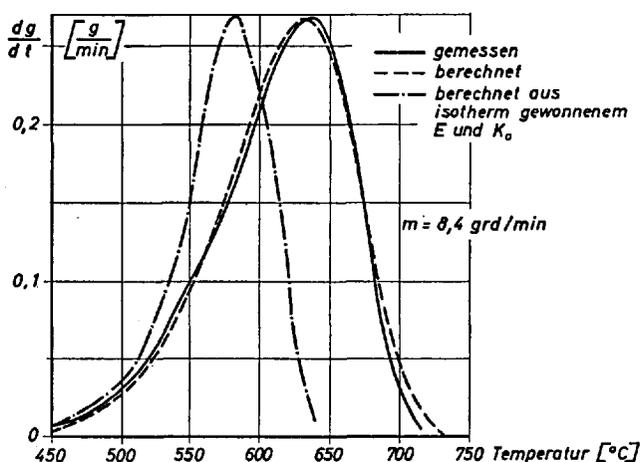


Abb. 13. Für die Entwässerung von Kaolinit¹³³⁾ liefern isotherme und nicht-isotherme Untersuchungen verschiedene Werte für die Reaktionsparameter

$$\left. \begin{array}{l} E = 32,9 \text{ kcal/mol} \\ k_0 = 10^7 \text{ min}^{-1} \end{array} \right\} \text{ nicht-isotherm}$$

$$\left. \begin{array}{l} E = 44,8 \text{ kcal/mol} \\ k_0 = 10^9 \text{ min}^{-1} \end{array} \right\} \text{ isotherm}$$

Abweichung zwischen den isotherm und nicht-isotherm gewonnenen Werten weit über die Fehlergrenzen der Bestimmungsmethoden hinausgeht, zeigt die strich-punktiierte Kurve, die mit den isotherm gefundenen Meßwerten ($E = 44,8 \text{ kcal/mol}$, $k_0 = 10^9 \text{ min}^{-1}$) für den nicht-isothermen Fall mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $8,4 \text{ grad/min}$ berechnet wurde. Sie weicht von der experimentell unter diesen Bedingungen gemessenen Kurve sowohl im Temperaturbereich ($T_M = 585$ gegenüber $T_M = 640 \text{ °C}$) als auch in der Kurvenform erheblich ab.

Ob die oben angeführten Gründe, die in diesem Fall sehr erhebliche Diskrepanz der verschiedenen Methoden erklären, bleibe dahingestellt. Es ist nämlich nach den Ausführungen von Abschnitt 7 auch denkbar, daß der Mechanismus der Zersetzung von den Versuchsbedingungen, insbesondere von der Beschaffenheit der Probe (Korngröße, Kristallitgröße, Fehlorderungsgrad usw.) in Verbindung mit der Aufheizgeschwindigkeit während der Reaktion abhängig ist. Für die zweite Erklärungsmöglichkeit sprechen von uns durchgeführte orientierende Untersuchungen zur Entwässerung von *Calciumhydroxid* bei linearer Temperatursteigerung unter systematischer Variation der Aufheizgeschwindigkeit zwischen $0,6$ und 23 grad/min . Für diese Versuche, die in dem in Abschnitt

3.3 beschriebenen Differentialreaktor mit He als Trägergas durchgeführt wurden, setzte man ein unter technischen Bedingungen hergestelltes „Weißkalkhydrat“ einer Korngröße $< 50 \mu$ ein. Den Nachweis des entstehenden Wasserdampfes führte man unter Beheizung der gesamten Gasleitungen mit einem Massenspektrometer aus. Bei kleinen Aufheizgeschwindigkeiten war die Übereinstimmung zwischen gemessener und nach Regressionsanalyse mit $n = 1$ berechneter Kurven ausgezeichnet, bei höheren Aufheizgeschwindigkeiten ($m > 7$ grd/min) traten systematisch „Schwänze“ in den gemessenen Kurven auf, was nach Kapitel 6.3 (Abb. 11) darauf hindeutet, daß Transportphänomene Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit gewinnen (Abb. 14 oben). Die in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit gefundenen Aktivierungsenergien (Abb. 14 unten) sind nicht konstant, sondern fallen mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit ab. Die vorliegenden Untersuchungen reichen noch nicht

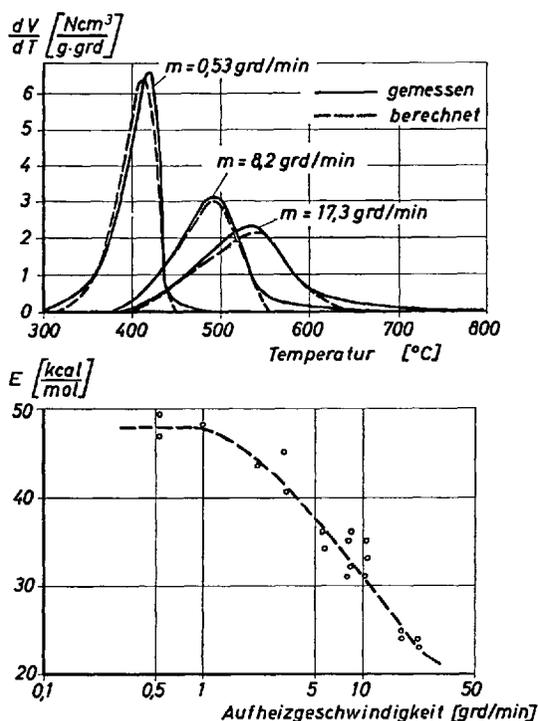


Abb. 14. Die Kinetik der thermischen Wasserentbindung aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hängt von der Aufheizgeschwindigkeit ab, wie aus der Veränderung der Entgasungskurven (oben) und dem Abfall der Aktivierungsenergie (unten) mit der Aufheizgeschwindigkeit hervorgeht

aus, um zu entscheiden, ob die Abnahme der Aktivierungsenergie mit steigender Aufheizgeschwindigkeit nur auf dem zunehmenden Einfluß von Transportvorgängen beruht oder ob noch andere grundsätzliche Änderungen im Mechanismus der Reaktion auftreten. Immerhin zeigen sie aber die fruchtbare Rolle der nicht-isothermen Untersuchungsmethode zur Gewinnung von neuem Tatsachenmaterial.

Auch beim Studium der Zersetzung von $Mg(OH)_2$, vorliegend als *Brucit*, hat der Vergleich von isothermen und nicht-isothermen Messungen zur Erweiterung der Erkenntnisse geführt. Die Ergebnisse sind Tabelle 3 zu entnehmen, aus der hervorgeht, daß zwei isotherme Messungen verschiedener Autoren gut übereinstimmen, während man bei den nicht-isothermen Messungen Abweichungen der Aktivierungsenergie zu etwas höheren und der Reaktionsordnung zu deutlich geringeren Werten beobachtet hat. Eine genauere Prüfung zeigt, daß der nicht-isotherme Reaktionsverlauf einen durch zwei Parallel-Reaktionen bedingten Doppelpeak aufweist, eine Beobachtung, die zu einem genaueren Studium der isothermen Zersetzung angeregt hat. In diesem Zusammenhang ergibt sich, daß die Wasserentbindung bei 447 °C aus zwei Reaktionsschritten besteht, der erste mit $n = 0,7$, der bei etwa 80%iger Zersetzung plötzlich in einen anderen mit $n = 0,5$ übergeht.

Tabelle 3. Zersetzung von *Brucit* $Mg(OH)_2$ — Vergleich isothermer und nicht-isothermer Messungen ¹⁾

| Korn- größe mm | Meßmethode | Auswertung | m °C/min | n | E kcal/mol | Lit. | Jahr |
|----------------------|---|---|------------------|---------------------|-----------------|------|------|
| | Isotherm | — | | 0,67 | 27,6 | 138) | 1949 |
| < 0,1 | Isotherme Ther- mogravimetrie | — | | 0,69 | 27,2 | 104) | 1957 |
| < 0,1 | Nicht-isotherme Differential- thermoanalyse | für n :Gl. (43) für E, k_0 :Gl. (34) | 3 bis 12,5 | 0,55 bis 0,44 | 31,4 | 104) | 1957 |

¹⁾ Die Werte für k_0 sind ohne Maßeinheit angegeben und daher für die verschiedenen Arbeiten nicht vergleichbar

8.2. Zersetzung von Carbonaten

Wegen der technischen Bedeutung der Calcinierung für die Herstellung von Oxiden aus den natürlich vorkommenden Carbonaten ist die zugrunde liegende Reaktion, insbesondere die thermische Zersetzung von

Calciumcarbonat häufig untersucht worden ^{87,88,128,134,135}). Wir können im Rahmen dieser Arbeit den heute noch umstrittenen Mechanismus der Calciumcarbonat-Zersetzung nicht im einzelnen diskutieren, sondern wollen in Tabelle 4 zunächst die Ergebnisse einiger isotherm und nicht-isotherm durchgeführter Studien vergleichen, wobei auf Vollständigkeit der nach dem ersten Prinzip gewonnenen Ergebnisse kein Wert gelegt wurde. Es ergibt sich kein systematischer Unterschied zwischen den isothermen Messungen einerseits und den nicht-isothermen Studien andererseits. Vielmehr sind die erhaltenen Ergebnisse entsprechend den unterschiedlichen Versuchsbedingungen schon bei den isotherm durchgeführten Arbeiten außerordentlich verschieden. Aufschlußreich ist die Beobachtung, daß sich die Zersetzung an der Oberfläche einer Pulverschicht nach erster Ordnung, bezogen auf den Carbonatgehalt im Festkörper, im Kern derselben Schicht dagegen nach nullter Ordnung abspielt ¹⁴⁰). Man kann also annehmen, daß in kleinen Körnern die chemische Reaktion dann geschwindigkeitsbestimmend ist, wenn die Zersetzungswärme schnell nachgeliefert werden kann ($n = 1$). Anderenfalls wird der Wärmeübergang geschwindigkeitsbestimmend ($n = 0$). Diese Bedingungen liegen auch in größeren Calcit-Kristallen vor, für die nach einer Induktionsperiode eine Reaktion nullter Ordnung gefunden worden ist ⁸⁷). Gebrochene Reaktionsordnungen lassen sich durch ein Nebeneinander von Reaktionsverläufen mit $n = 1$ und $n = 0$ erklären. Eine Reaktionsordnung $n = 2/3$ kann man außerdem darauf zurückführen, daß die Zersetzungsreaktion von der Keimwachstumsgeschwindigkeit der CaO-Kristallite abhängt ⁸⁸). In allen diesen Fällen ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante auch von dem Partialdruck des CO₂ in der Gasphase abhängig.

Je nach Art und Korngröße des Präparates und nach Untersuchungsbedingungen (Partialdruck des CO₂) findet man bei den isothermen Untersuchungen scheinbare Werte für die Aktivierungsenergie zwischen 35 und 50 kcal/mol. Unter nicht-isothermen Bedingungen ergeben sich ähnliche Schwankungsbreiten für die scheinbare Aktivierungsenergie. Die zusammengestellten nicht-isothermen Versuche sind alle unter Luft ausgeführt worden, in einigen Arbeiten fehlen Angaben über die Art der verwendeten Präparate. Auch die Reaktionsordnung wurde nicht bei allen Messungen bestimmt, wodurch in diesen Fällen der Wert der angegebenen Reaktionsparameter zweifelhaft wird. Der Wert von $n = 0,22$ bzw. 0,32 dürfte durch anteilige Überlagerung der Werte von Null und Eins zustande gekommen sein und wird für dasselbe Präparat sowohl bei isothermer als auch bei nicht-isothermer Messung beobachtet ¹⁰⁴).

Bei den von uns nicht-isotherm durchgeführten Versuchen zur Zersetzung von gefällten oder pulverisierten natürlichen Carbonaten im Spülgasreaktor ^{64,136}) wurden durchweg Reaktionsordnungen zwischen

Tabelle 4. Isotherme und nicht-isotherme Messungen der Zersetzung von CaCO_3 (Angaben über Frequenzfaktoren fehlen oder können wegen fehlender Maßeinheiten nicht verglichen werden)

| Präparat | Meßmethode | Auswertung | m grd/min | n | E kcal/mol | Lit. | Jahr |
|--|-----------------------------|----------------|----------------|------|------------------------------|------|------|
| CaCO_3 p. a. Pulver | Isotherm in Luft | | | 1 | 50,1 Oberfläche 48,7 Kern | 140) | 1940 |
| Calcit, stückig < 6,68 mm | Isotherm TG, Vakuum | | | 0,74 | 35,0 \pm 4,8 | 139) | 1952 |
| Calcit, körnig 1,65–1,40 mm | Isotherm TG, Vakuum | | | 0,72 | 41,6 \pm 2,9 | | |
| Calcit, pulvrig < 0,1 mm | Isotherm TG, Luft | | | 0,22 | 42,9 | 104) | 1957 |
| Calcit, pulvrig < 0,1 | Nicht-isotherm DTA | Gl. (43), (34) | 3 bis 12,5 | 0,32 | 43,7 | 104) | 1957 |
| CaCO_3 p. a. Scheiben 0,65 cm \emptyset 0,08 cm hoch gepreßt | Nicht-isotherm TG, Luft | Gl. (51) | 0,8 bis 5 | ? | 48,4 \pm 2,0 | 113) | 1964 |
| CaCO_3 , Herkunft unbekannt | Nicht-isotherm DTA, Luft | Gl. (51) | ? | ? | 35,4 | 110) | 1966 |

eins und $2/3$, bezogen auf den Carbonat-Gehalt im Festkörper, gefunden. Die beiden in Abb. 15 gezeigten Beispiele mögen das demonstrieren. Der Vergleich der links dargestellten gemessenen und berechneten CO_2 -Abspaltungskurven für ein gefälltes chemisch reines Präparat (Deutsche Solvay AG) gleichmäßiger Korngröße von ca. $0,5 \mu$ und kugeliger Gestalt zeigt, daß die Abspaltungsreaktion bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 15 grd/min gut nach erster Ordnung beschrieben werden kann. Eine Bestimmung der Reaktionsordnung nach (45) ergibt $n = 1,1$. Bei einem anderen gefällten Präparat (p.A. Merck), dessen Korngröße und Kornform ungleichmäßig waren, deutet ein Unterschied zwischen gemessenem und nach erster Ordnung berechnetem Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf darauf hin, daß die Reaktionsordnung unterhalb eins liegt. Tatsächlich läßt sich nach Gl. (45) ein Wert von $n = 0,7$ abschätzen. Wie weit die Rückreaktion im speziellen Fall die Kurvenform beeinflußt (Gl. (85)), ist noch nicht geprüft worden.

Einen Eindruck davon, in welcher Weise auch die anderen Reaktionsparameter von den Herstellungsbedingungen abhängig sind, vermittelt Tabelle 5. Bei den gefällten hochreinen Präparaten (Zeilen 1–3) findet man nur geringe Schwankungen in den Werten von T_M zwischen 800

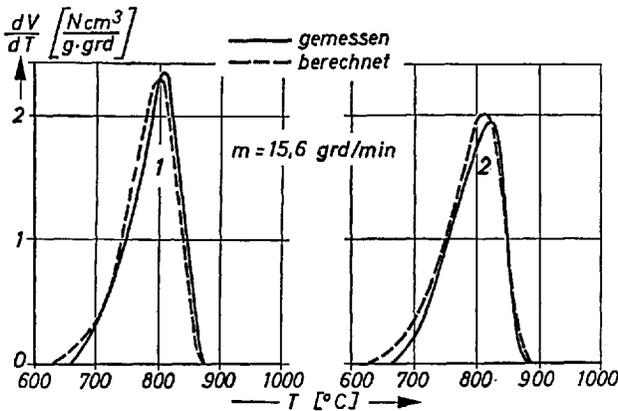


Abb. 15. Die gemessenen und berechneten Beispiele demonstrieren, daß die Reaktionsordnung der CaCO_3 -Zersetzung von der Art des untersuchten Präparates abhängt:

1 CaCO_3 , Solvay U1 $n = 1,1$ (nach Bild 8) $E = 57,6 \text{ kcal/mol}$, $k_0 = 3 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$, für $n = 1$

2 CaCO_3 , Merck $n = 0,7$ (nach Bild 8) $E = 50,5 \text{ kcal/mol}$, $k_0 = 10^{10} \text{ min}^{-1}$, für $n = 1$

und 816 °C und scheinbare Aktivierungsenergien zwischen 56 und 59 kcal/mol. Ob der Abfall der Aktivierungsenergie mit steigender Oberfläche der Präparate (gemessen mit Argon bei 90 °K) allgemein gültig ist, läßt sich bei der geringen Anzahl der Messungen nicht sagen.

Tabelle 5. Reaktionsparameter für die Zersetzung verschiedener CaCO_3 -Präparate, gemessen im Helium-durchströmten Spülgasreaktor bei $m = 15 \text{ grd/min}$, ausgewertet unter der Voraussetzung $n = 1$

| Substanz | Oberfläche m^2/g | V_0 Ncm^3/g | T_M °C | E kcal/mol | k_0 min^{-1} |
|---|-------------------------------------|----------------------------------|-------------|-----------------|----------------------------|
| CaCO_3 gefällt | 17,68 | 211 | 800 | 55,8 | $1 \cdot 10^{11}$ |
| (Solvay AG) | 11,65 | 246 | 812 | 57,6 | $3 \cdot 10^{11}$ |
| | 3,91 | 227 | 816 | 58,2 | $3 \cdot 10^{11}$ |
| CaCO_3 mit 5,3% Na_2O verunreinigt | 1,66 | 228 | 796 | 50,5 | $1 \cdot 10^{10}$ |

Für eine durch Alkali (ca. 5,3% Na_2O) verunreinigte Substanz (Zeile 4) weichen alle Reaktionsparameter zu niedrigeren Werten ab. Bei dieser Substanz beobachtet man zusätzlich einen zweiten Entgasungsspeak mit $T_M = 900 \text{ °C}$, der der Zersetzung des Alkalicarbonates zuzuschreiben ist.

Messungen bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten sind aus apparativen Gründen unter unterschiedlichen CO_2 -Partialdrücken durchgeführt worden, nämlich in der Spülgasapparatur, in der der CO_2 -Partialdruck einige Torr beträgt, und in einer mit einem Flugzeitmassenspektrometer gekoppelten Entgasungskammer, in der ein CO_2 -Partialdruck von 10^{-4} Torr herrscht. Die Ergebnisse für beide Versuchsreihen sind in Abb. 16 im $\log m/T_M^2$ - gegen $1/T_M$ -Diagramm wiedergegeben. Die Meßpunkte für die in der Spülgasapparatur bei Aufheizgeschwindigkeiten von 2 bis 32 grd/min erhaltenen Werte ordnen sich gut um eine Gerade an, deren Neigung einer Aktivierungsenergie von 56 kcal/mol entspricht. Innerhalb der engen Grenzen der Aufheizgeschwindigkeit ist die Aktivierungsenergie offenbar konstant. Wie nach früheren Untersuchungen (¹³⁹) im Vergleich zu (¹⁴⁰) (Tabelle 4) zu erwarten ist, sind die scheinbaren Aktivierungsenergien bei Versuchsablauf unter Vakuum kleiner. Wir fanden für die Messungen bei Aufheizgeschwindigkeiten von 10^4 und 10^5 grd/min bei einer Auswertung nach Gl. (57) bis (59) Werte um 40 kcal/mol. Aus dem Diagramm der Abb. 16 ergibt sich ein Zahlenwert um 31 kcal/mol. Da nur zwei Meßpunkte vorliegen, kommt dem

Absolutwert keine große Sicherheit zu, er bestätigt aber die Tendenz. Die unterschiedlichen scheinbaren Aktivierungsenergien gehen darauf zurück, daß sich, infolge der Rückreaktion, die Temperatur der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Partialdruck zu höheren Werten verschiebt, worauf bereits in Abschnitt 6.4 (Abb. 12) hingewiesen wurde. Systematische Untersuchungen in einer Thermowaage, in der der CO_2 -Partialdruck zwischen 10 Torr und 760 Torr variiert werden konnte, bestätigten diesen durch Gl. (82) geforderten Zusammenhang. Im speziellen Fall von CaCO_3 (p. A. Merck) stieg T_M von 800 °C bei $p = 50$ Torr auf 920 °C bei $p = 600$ Torr an ($m = 6$ grd/min)¹⁴⁷⁾.

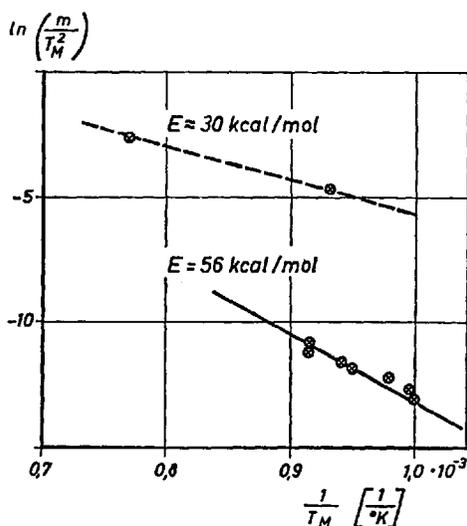


Abb. 16. Untersuchungen der CaCO_3 -Zersetzung im Vakuum (10^{-4} torr) bei höheren Aufheizgeschwindigkeiten (obere Gerade) ergeben eine niedrigere Aktivierungsenergie als die Versuche im Spülgasreaktor (untere Gerade)

Für das Studium der nicht-isothermen Zersetzung von *Magnesiumcarbonat* lag eine basische Verbindung vom Typ $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{MgCO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ vor. Die Zersetzung dieser Substanz verlief ebenfalls nach einem Zeitgesetz erster Ordnung, wie an der guten Übereinstimmung zwischen gemessenen und unter der Voraussetzung von $n = 1$ mit den Werten $E = 42,6 \pm 1,4 \text{ kcal/mol}$ und $k_0 = (3,7 \pm 3,5) 10^{12} \text{ min}^{-1}$ berechneten Reaktionsabläufen zu erkennen ist¹¹⁴⁾. Bei Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit trat eine Aufspaltung der Kohlendioxidbindung in zwei getrennte Reaktionen ein. Eine Deutung dieses Effektes ist durch

eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge einer Umlagerung des basischen Carbonates in Magnesit, der oberhalb 450 °C nach röntgenographischen Messungen vorliegt, versucht worden ¹¹⁴⁾.

Vergleicht man diese Messung ¹¹⁴⁾ mit anderen isothermen und nicht-isothermen Studien der Zersetzung von MgCO_3 (Tabelle 6), so findet man wiederum wie bei CaCO_3 , daß sie sich durch die Reaktionsordnung von $n=1$ und eine höhere Aktivierungsenergie in charakteristischer Weise von den anderen Arbeiten abhebt. Man kann daher annehmen, daß unter den Versuchsbedingungen des Differentialreaktors und bei Verwendung feinkörniger Produkte allein die chemische Reaktion im gesamten Kornvolumen geschwindigkeitsbestimmend ist, ähnlich wie es für die oberflächennahen Zonen bei der isothermen Zersetzung eines CaCO_3 -Haufwerkes ¹⁴⁰⁾ (Tabelle 4) beobachtet worden ist. Der abweichende Wert für die Aktivierungsenergie kann außerdem auch von dem basischen Charakter des Ausgangsproduktes herrühren. Im übrigen ist aber festzustellen, daß die Werte für k_0 und E weit weniger von den Versuchsbedingungen und der Art des Präparates abhängen, als bei der Zersetzung des CaCO_3 .

Nach den neuen Ergebnissen gilt für beide Reaktionen unter Berücksichtigung ihrer Wärmetönungen (CaCO_3 bei 800 °C 41,35 kcal/mol, MgCO_3 bei 600 °C 28,07 kcal/mol ¹³⁹⁾ nach (6a), daß die Aktivierungsenergie der Rückreaktion größer als Null ist. Man kann also nicht die Aktivierungsenergie der Zersetzung mit der Wärmetönung der Reaktion gleichsetzen, wie es früher ganz allgemein bei endothermen Reaktionen geschehen ist ¹⁴¹⁾.

Zu Pulver gemahlene Dolomite verhielten sich im Helium-durchströmten Differentialreaktor hinsichtlich der Calcinierung ähnlich wie die gefällten Calciumcarbonate und wie Kalkstein. Tabelle 7 verdeutlicht das an einigen Proben eines extrem unterschiedlichen Gehaltes an CaO zu MgO. Offenbar fallen mit einer Zunahme des Mg-Gehaltes die Werte für T_M und E geringfügig ab. Aktivierungsenergien ähnlicher Größenordnungen zwischen 49,4 und 55,6 kcal/mol sind auch bei isothermen Messungen an Dolomiten aus England und aus dem Gotthard-Massiv beobachtet worden ¹⁴²⁾. Bemerkenswert ist, daß sich bei allen im Spülgasreaktor untersuchten Proben das Kohlendioxid nur in einer einzigen Reaktion abspaltete. Eine selektive Zersetzung nur des Magnesiumanteils, wie sie bei höheren Partialdrücken und isothermer Versuchsführung beobachtet wird („Halbbrennen“) ¹⁴²⁾, findet unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen offenbar nicht statt.

Scheinbare Reaktionsparameter für die Zersetzung durch Fällung hergestellter Erdalkalicarbonate unter vergleichbaren Bedingungen im Spülgasstrom bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 15 grd/min sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Danach steigen die Werte für die Tempera-

Tabelle 6. Isotherme und nicht-isotherme Zersetzung von $MgCO_3$

| Präparat | Messmethode | Auswertung | η | $\log k_0$ | E kcal/mol | Lit. | Jahr |
|-----------------------------------|--|-------------------|--------|------------|----------------|------|------|
| Magnesit, körnig 1,65–1,40 mm | Isotherm TG, Vakuum | | 0,58 | 12,44 | $35,6 \pm 3,3$ | 139) | 1952 |
| Magnesit, pulvrig < 0,1 μ | Isotherm TG, Luft | | 0,55 | 12,63 | 32,5 | 104) | 1957 |
| Magnesit, pulvrig < 0,1 μ | Nicht-isotherm DTA, Luft | Gl. (43), (34) | 0,56 | 12,58 | 32,4 | 104) | 1957 |
| $MgCO_3$ | Nicht-isotherm DTA, Luft | Gl. (51) | ? | ? | 32,0 | 110) | 1966 |
| Basisches $MgCO_3$ feinpulvrig | Nicht-isotherm Differentialreaktor, Spülgas Helium | Gl. (57) bis (59) | 1 | 12,57 | $42,6 \pm 1,6$ | 114) | 1967 |

Tabelle 7. Reaktionsparameter für die Zersetzung natürlicher Dolomite und Kalksteine

| Herkunft der Probe | | Tennessee USA | Pennsylvania USA | Ohio USA |
|--------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Zusammensetzung | | | | |
| CaO | % | 56 | 56 | 55 |
| MgO | % | 3,5 | 31 | 43 |
| Fe ₂ O ₃ | % | 18,9 | 1,7 | 0,3 |
| SiO ₂ | % | 15,5 | 7,4 | 0,9 |
| Al ₂ O ₃ | % | 3,6 | 2,5 | 0,2 |
| <hr/> | | | | |
| Oberfläche | m ² /g | 0,83 | 1,02 | 0,31 |
| V ₀ | Ncm ³ /g | 183 | 237 | 260 |
| T _M | °C | 833 | 817 | 810 |
| E | kcal/mol | 57,2 | 56,1 | 54,5 |
| k ₀ | min ⁻¹ | 1 · 10 ¹¹ | 2 · 10 ¹⁰ | 5 · 10 ¹⁰ |
| Aufheizgeschwindigkeit | grd/min | 15 | 15 | 15 |

 Tabelle 8. Reaktionsparameter für die Zersetzung einiger Erdalkali-
metall-Carbonate ⁶⁴⁾

| Substanz | m grd/min | T _M °C | n | E kcal/mol | k ₀ min ⁻¹ | Bemerkungen |
|-------------------|----------------|----------------------|-----|---------------|-------------------------------------|-------------|
| BeCO ₃ | 15 | 337 | ~ 1 | 35,9 | 4 · 10 ¹² | |
| MgCO ₃ | 15 | 495 | ~ 1 | 42,6 | 4 · 10 ¹² | Basisch |
| CaCO ₃ | 15 | 821 | ~ 1 | 56,2 | 8 · 10 ¹⁰ | |
| SrCO ₃ | 15 | 1035 | ~ 1 | 53,4 | 2 · 10 ⁸ | |
| BaCO ₃ | nicht bestimmt | | | | | |

turlage des Reaktionsmaximums T_M vom Beryllium-carbonat bis zum Strontium-carbonat von 337 bis 1035 °C an. Das Barium-carbonat zersetzt sich bei noch höherer Temperatur und konnte bei Anwendung der verwendeten Meßausrüstung nicht bestimmt werden. Eine ähnliche aufsteigende Tendenz findet sich auch in den Aktivierungsenergien wieder, während die Werte für die Frequenzfaktoren mit wachsendem Atomgewicht des Erdalkalimetalls abfallen.

8.3. Zersetzung von Oxalaten

Der thermische Zerfall von Oxalaten kann entweder einstufig oder zweistufig vor sich gehen. Im letzteren Fall bildet sich als Zwischenstufe das Carbonat. Nicht-isotherme reaktionskinetische Messungen bei Aufheiz-

geschwindigkeiten von einigen grd/min liegen für Eisen(II)-oxalat, Calciumoxalat und Strontiumoxalat vor ^{64,86,112}). Wie Abb. 17 zeigt, beginnt im Spülgasreaktor beim Eisen-II-oxalat um 260°C die Bildung von CO und CO_2 gleichzeitig mit einem Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei etwa 355°C . Beide Gasabspaltungsprozesse lassen sich als Reaktionen erster Ordnung mit innerhalb der Fehlergrenzen gleichen kinetischen Parametern (Tabelle 9) darstellen ⁶⁴). Dagegen erfolgt beim Calciumoxalat zunächst vorwiegend eine Kohlenmonoxid-Abspaltung ($T_M = 500^\circ\text{C}$), und das dabei entstandene Carbonat zersetzt sich nach dem im vorherigen Kapitel gefundenen Gesetzmäßigkeiten. Bemerkenswert ist die hohe scheinbare Aktivierungsenergie für die Bildung des Kohlenmonoxids, die mit einem entsprechend großen Frequenzfaktor gekoppelt ist. Bis auf die Reaktionsordnungen stimmen die von den drei verschiedenen Autoren gemessenen Reaktionsparameter in der Tendenz überein. Die Abweichungen der Reaktionsordnung sind bereits in Kapitel 8.2 diskutiert. Das Strontiumoxalat zersetzt sich ebenfalls in zwei diskreten Stufen mit dem Carbonat als über einem längeren Temperaturintervall beständigem Zwischenprodukt.

Messungen der Zersetzung von Calciumoxalat bei Aufheizgeschwindigkeiten von $10^4 \text{grd}/\text{min}$ unter einem Vakuum von 10^{-4} Torr mit einem *Flugzeitmassenspektrometer* als Analysengerät zeigen ^{76,77}), daß sich

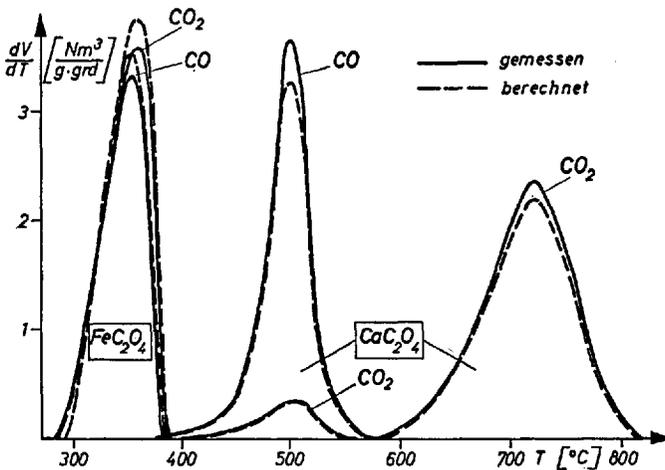


Abb. 17. Die Zersetzung von Eisen(II)oxalat ($m = 3,4 \text{grd}/\text{min}$) erfolgt unter Abspaltung von CO und CO_2 in einem Schritt ⁶⁴); der Abbau von Calciumoxalat zum Oxid ($m = 1,9 \text{grd}/\text{min}$) verläuft in zwei getrennten Stufen mit dem Carbonat als zunächst stabile Zwischenformation ⁶⁴). Spülgas-Differentialreaktor; Reaktionsparameter in Tabelle 9

Tabelle 9. Reaktionsparameter der Zersetzung einiger Oxalate unter nicht-isothermen Bedingungen bei mäßigen Aufheizgeschwindigkeiten

| Substanz | Meßmethode | m %/min | Auswertung | | | CO-Abspaltung | | | CO ₂ Abspaltung | | | Lit. | Jahr | |
|-------------------------------------|---------------------------|--------------|------------|----------------------|------------------|-------------------------------------|---|----------------------|----------------------------|-------------------------------------|------------------------|------|------|----------------------|
| | | | n | T _M °C | E kcal mol | k ₀ min ⁻¹ | n | T _M °C | E kcal mol | k ₀ min ⁻¹ | n | | | T _M °C |
| CaC ₂ O ₄ | TC, Luft | 10 | 0,7 | — | 74 | — | — | — | 0,4 | — | 39 | — | 112) | 1958 |
| | TC, Luft | 3 bis 3,5 | 0,4 | — | 62,0 | — | — | — | 0,5 | — | 51,7 | — | 86) | 1964 |
| SrC ₂ O ₄ | Spülgasreaktor, Helium | 1,9 | 1,0 | 445 | 61,1 | 5,1 · 10 ¹⁷ | — | 1,0 | 690 | 51,1 | 2 · 10 ¹⁰ | — | 64) | 1965 |
| | Spülgasreaktor, Helium | 7,5 | 1,0 | 500 | 63,6 | 0,7 · 10 ¹⁷ | — | 1,0 | 735 | 49,2 | 1 · 10 ¹⁰ | — | — | — |
| Fe(II)C ₂ O ₄ | Spülgasreaktor, Helium | 3,4 | 1,0 | 352 | 36,8 | 1,1 · 10 ¹³ | — | 1,0 | 359 | 40,2 | 1,6 · 10 ¹³ | — | 64) | 1965 |
| | Spülgasreaktor, Helium | 3,4 | 1,0 | 352 | 36,8 | 1,1 · 10 ¹³ | — | 1,0 | 359 | 40,2 | 1,6 · 10 ¹³ | — | 64) | 1965 |

die CO-Entbindungsreaktion zu höheren Temperaturen gemäß Gl. (33) hin verschiebt, wobei die erhaltenen kinetischen Parameter ($E = 60 \pm 5$ kcal/mol, $k_0 = 5 \cdot 10^{16} \text{ min}^{-1}$) mit den in Tabelle 9 angegebenen gut übereinstimmen. Offenbar ist diese Reaktion vom Partialdruck unabhängig und damit weitgehend irreversibel. Für die anschließende Carbonatzerersetzung ergibt sich jedoch eine Erniedrigung der scheinbaren kinetischen Parameter, ähnlich, wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt. Sie liegen mit den Werten $E = 36 \pm 2$ kcal/mol und $k_0 = 5 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1}$ in der erwarteten Größenordnung (Abb. 16). Wie die Form der Entgasungskurve mit zwei reproduzierbaren Nebenreaktionen, die gleichzeitig mit der CO-Abspaltung ablaufen, zeigt, verläuft allerdings die CO_2 -Abspaltung unter diesen Bedingungen zu Beginn etwas anders. Möglicherweise sind dafür Phasenumwandlungen verantwortlich wie bei der Zersetzung des basischen Magnesiumcarbonates diskutiert. Der in Abb. 18 dargestellte Befund gibt außerdem ein experimentelles Beispiel für den in Abb. 5 theoretisch abgeleiteten Sachverhalt, daß infolge der Verbreiterung der Reaktionsbereiche sich Parallelreaktionen bei großer Aufheizgeschwindigkeit überlappen können.

8.4. Umsatz von Oxiden und Carbonaten mit Schwefeldioxid

Im Rahmen der Bemühungen zu einer „trockenen“, d. h. bei Temperaturen oberhalb des Wassertaupunktes ablaufenden, Entschwefelung von

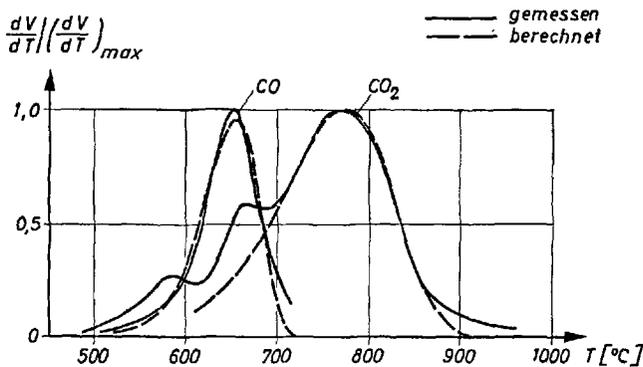


Abb. 18. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10^4 grad/min und unter einem Vakuum von 10^{-4} Torr ändert sich die CO-Abspaltung aus CaC_2O_4 gegenüber den in Abb. 17 dargestellten Ergebnissen kaum. Die CO_2 -Bildung zeigt dagegen zwei Vorreaktionen, im übrigen erniedrigt sich die scheinbare Aktivierungsenergie erwartungsgemäß infolge des verminderten CO_2 -Partialdruckes

$$\begin{aligned} \text{CO} &: E = 60 \pm 5 \text{ kcal/mol, } k_0 = 5 \cdot 10^{16} \text{ min}^{-1} \\ \text{CO}_2 &: E = 36 \pm 2 \text{ kcal/mol, } k_0 = 5 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

Feuerungsabgasen ¹⁴⁸⁾ ist u. a. auch der Vorschlag gemacht worden, staubförmige Oxide oder Carbonate, meist Verbindungen des Magnesiums oder des Calciums in Form feiner Pulver in die Abgase unmittelbar hinter dem Brenner einzudosieren und später nach Umsatz mit dem in geringer Konzentration vorliegenden SO₂ (unterhalb 0,3 Vol.-%) zu Sulfaten wieder abzuscheiden ^{149,150)}. Das Studium dieser scheinbar einfachen Umsetzung in dem von SO₂-haltigen Gasen durchströmten Differentialreaktor bei zeitlich linear steigender Temperatur ¹⁵¹⁾ gibt einen guten Überblick über Einzelschritte der SO₂-Anlagerung. Relativ einfach erscheint die Reaktion des SO₂ mit einem Calciumoxid, das durch thermische Zersetzung eines gefällten Carbonates (p. A. Merck) gewonnen wurde (Abb. 19 links). Die SO₂-Aufnahme geht bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 grd/min und 0,95% SO₂ im Spülgas unter Abwesenheit von Sauerstoff im wesentlichen in zwei deutlich getrennten Prozessen mit $T_M = 340$ und $T_M = 620$ °C vor sich. Der erste Schritt läßt sich sehr gut als Reaktion erster Ordnung, bezogen auf die reagierenden CaO-Anteile im Festkörper, darstellen, wobei die relativ niedrigen Werte für $E = 14,7$ kcal/mol und $k_0 = 5 \cdot 10^4$ min⁻¹ auf einen physikalischen Vorgang als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hindeuten. Die zweite Reaktion läßt sich nur angenähert auswerten, da ihr Verlauf durch die benachbarten Reaktionspeaks gestört wird. Näherungsweise

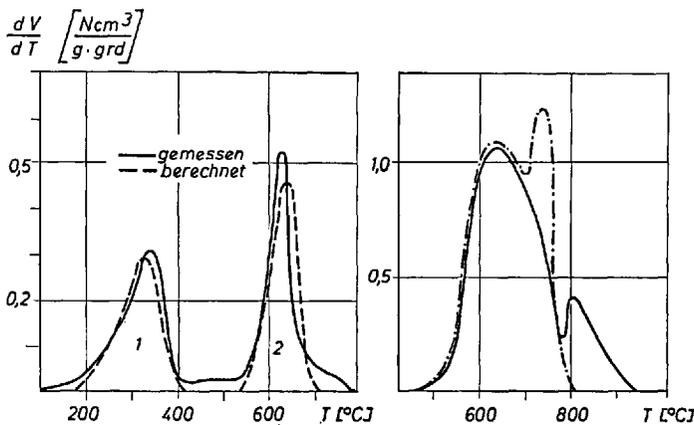


Abb. 19. Die Anlagerung von SO₂ an ein unter speziellen Bedingungen hergestelltes CaO (links) verläuft bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 grd/min und einem SO₂-Partialdruck von 1% in zwei Schritten (1. $E = 14,7$ kcal/mol, $k_0 = 5 \cdot 10^4$ min⁻¹; 2. $E = 57$ kcal/mol, $k_0 = 10^{13}$ min⁻¹). Die Reaktion von SO₂ mit CaCO₃ ist bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5,5 grd/min und einem SO₂-Partialdruck von 0,8% durch das Zusammenspiel von SO₂-Aufnahme (—) und CO₂-Abgabe (— · —) bestimmt (rechts)

ergeben sich hier Werte für die Aktivierungsenergie von 57 kcal/mol und für den Frequenzfaktor von 10^{13} min^{-1} , die in derselben Größenordnung wie die für die Carbonatzersetzung liegen. Bei Temperaturen oberhalb 900 °C beginnt die hier nicht vollständig verfolgte thermische Zersetzung des gebildeten Sulfites. Insbesondere bei Oxiden aus Kalkstein können im Bereich zwischen 500 und 700 °C noch zusätzliche SO_2 -Anlagerungen ablaufen (Abb. 20), die auch bei DTA-Messungen ¹⁵²⁾ beobachtet werden.

Die Reaktion von SO_2 mit einem Carbonat (Abb. 19 rechts) ist durch das Zusammenspiel von CO_2 -Abspaltung und SO_2 -Bindung gekennzeichnet. Man stellt fest, daß die Anwesenheit von 1% SO_2 im Spülgas die Entbindung des CO_2 aus dem Carbonat zu niedrigeren Temperaturen gegenüber der Calcinierung im Inertgasstrom (Abb. 15 links) verschiebt. Im hier dargestellten Beispiel beginnt die CO_2 -Entwicklung und dazu völlig parallel die SO_2 -Anlagerung oberhalb 500 °C. Oberhalb 700 °C weichen die Kurven dann infolge der schneller verlaufenden Bildung des CaO voneinander ab. Diese in einem relativ scharfen Maximum gebildete

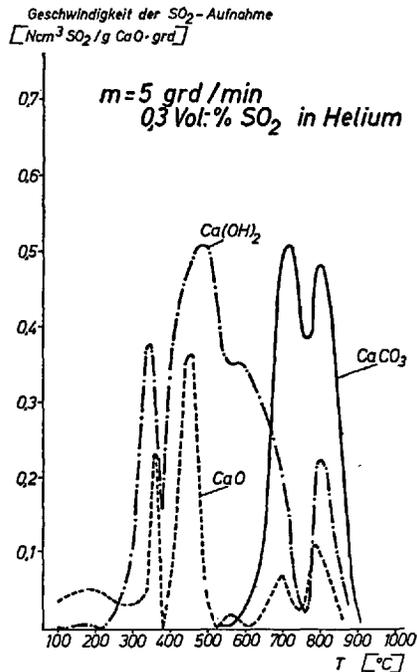


Abb. 20. Die drei aufgeführten technischen Ca-Verbindungen reagieren in unterschiedlicher Weise mit SO_2 , wobei die Aufnahmefähigkeit des Ca(OH)_2 am größten und die des CaO am geringsten ist

Oxidphase reagiert erst bei höheren Temperaturen mit SO_2 . Im Prinzip ähnlich, aber bei tieferen Temperaturen und über einen breiteren Temperaturbereich reagiert auch das Calciumhydroxid mit SO_2 . Für diese Austauschreaktionen ist bisher im nicht-isothermen Fall noch keine sowohl physikalisch als auch mathematisch befriedigende Lösung gefunden worden.

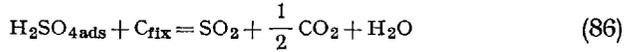
Abb. 20 gibt eine zusammenfassende Übersicht ¹⁵³⁾ über die Reaktionsgeschwindigkeit der SO_2 -Anlagerung für verschiedene technische Ca-Verbindungen, bezogen auf den CaO-Gehalt der Probe bei einem SO_2 -Partialdruck von 0,3% im Spülgas und einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 grd/min. Bemerkenswert ist, daß die Reaktion mit SO_2 bei den verschiedenen Substanzen jeweils im gleichen Temperaturbereich, aber mit unterschiedlicher für jedes Produkt charakteristischer Intensität vor sich geht. Die insgesamt von den einzelnen Proben aufgenommenen SO_2 -Mengen liegen unter diesen Bedingungen für gebrannte Kalke zwischen 60 und 70, für staubförmigen Kalkstein zwischen 100 und 150 und für Kalkhydrat zwischen 230 und 270 $\text{Ncm}^3 \text{SO}_2/\text{g CaO}$. Die relativ niedrige Aufnahmefähigkeit des Oxides erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß im Verlauf der Reaktion am Korn- bzw. Kristallrand eine gasundurchlässige Sulfitschicht gebildet wird. Bei der Reaktion mit den Carbonaten bzw. Hydraten befindet sich das Gitter infolge der gleichzeitig ablaufenden Calcinierung in einem gestörten und damit reaktionsfreudigeren Zustand als beim CaO, so daß die Reaktion tiefer ins Korninnere vordringen kann. Dabei nimmt das Hydroxid mehr SO_2 gegenüber dem Carbonat auf, da die Wasserabspaltung bereits bei 300 °C beginnt und sich über einen weiteren Temperaturbereich erstreckt. Im einzelnen hängt überdies die Aufnahmefähigkeit für SO_2 noch von weiteren Variablen, wie dem SO_2 -Partialdruck, der Korngröße und Oberfläche des eingesetzten Materials sowie der Aufheizgeschwindigkeit, ab. Die Gegenwart von Sauerstoff ändert den Reaktionsablauf der SO_2 -Bindung nicht wesentlich, was darauf hindeutet, daß die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte gleichbleiben und die Oxydation im Korninneren abläuft.

In halbtechnischen Versuchen sind unter den Bedingungen der Flugstaubwolke die Ergebnisse bezüglich der Aufnahmefähigkeit der einzelnen Produkte bestätigt worden ^{154,155)}.

8.5. Reaktionen an Kohlenstoffoberflächen

Von den zahlreichen an Kohlenstoff-Oberflächen ablaufenden Reaktionen sind nur wenige nicht-isotherm untersucht worden. Nach einem relativ durchsichtigen Mechanismus läuft die *Reduktion von Schwefelsäure durch Kohlenstoff* ab, die unter anderem für ein Verfahren zur trockenen Rauchgasentschwefelung Interesse hat. Zur Regeneration des im Kontakt mit

dem SO₂-haltigen Abgas unter oxydativen Bedingungen mit Schwefelsäure beladenen Adsorptionskokses kann man eine thermische Behandlung anwenden, bei der die Schwefelsäure unter Rückbildung von SO₂ durch den fixen Kohlenstoff des Adsorptionskokses reduziert wird ^{156, 157}:



Dieser Prozeß läßt sich als pseudomonomolekulare Reaktion ^{64,114} beschreiben, da der Kohlenstoff des Adsorptionskokses im Überschuß vorhanden ist und die Reaktionsgeschwindigkeit infolgedessen nur von der im Porensystem des Kokses noch vorhandenen Schwefelsäurekonzentration abhängt. Die thermische Behandlung eines mit Rauchgas beladenen Adsorptionskokses bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 grd/min führt zu den in Abb. 21 dargestellten Ergebnissen.

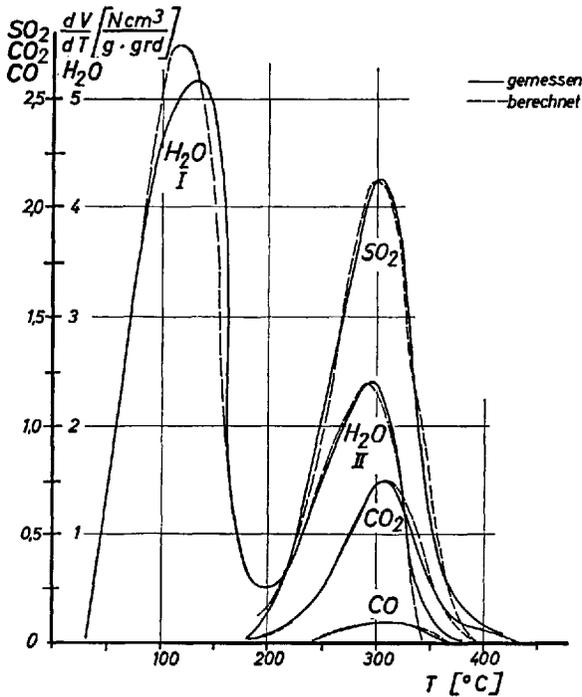


Abb. 21. Bei der Aufheizung eines mit H₂SO₄ beladenen Adsorptionskokses erfolgt nach der Trocknung ($E = 8 \text{ kcal/mol}$, $k_0 = 10^3 \text{ min}^{-1}$) bei etwa 300 °C die Reduktion der Schwefelsäure an der festen Kohlenstoffoberfläche.

$E = 17 \text{ kcal/mol}$, $k_0 = 5 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$ für alle vier Kurven, $m = 5 \text{ grd/min}$

Zwischen 100 und 200 °C wird zunächst adsorbiertes bzw. in der Schwefelsäure enthaltenes Wasser entbunden. Auch diesen Vorgang kann man als Reaktion erster Ordnung auffassen, für den sich eine Aktivierungsenergie von etwa 8 kcal/mol berechnen läßt. Sie liegt in derselben Größenordnung wie die Adsorptionswärme. Oberhalb 200 °C setzt nun die Reduktion der Schwefelsäure ein. Man sieht, daß gleichzeitig größere Entgasungsmaxima von SO₂, H₂O, CO₂ und ein kleineres von CO auftreten, die bei 300 °C liegen. Die Auswertung nach der Regressionsanalyse (Gl. (52)) zeigt, daß alle vier Entgasungskurven zu einer einheitlichen Aktivierungsenergie um 17 kcal/mol und zu einem einheitlichen Frequenzfaktor von etwa $5 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$ führen. Dieses Ergebnis ist auch zu erwarten, weil die Abspaltungsprodukte bei einer einzigen Reaktion entstehen. Die Mengen der entbundenen Produkte entsprechen nur annähernd den nach Gl. (86) zu erwartenden stöchiometrischen Verhältnissen. Das deutet darauf hin, daß noch Nebenreaktionen, z. B. Bildung und Zerfall von Oberflächenoxiden sowie von Sulfonsäuren, ablaufen.

Wegen der komplexen Struktur der *Oberflächenoxide*¹⁵⁸⁾ ist zu vermuten, daß man deren Zersetzung nicht durch eine Einzelreaktion beschreiben kann. Tatsächlich findet man für die CO- und CO₂-Bildung aus mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelten Koksen schwer zu interpretierende Kurven, die sich über einen Temperaturbereich von mehreren 100 °C hinziehen und durch die Überlagerung zahlreicher Einzelreaktionen zu erklären sind. Die mathematischen Mittel reichen für eine Analyse dieser Verläufe nicht aus. Durch einen Vergleich mit dem Zersetzungsverhalten von Carbonsäuren und deren Anhydride (Kapitel 9.1) gewinnt man allenfalls qualitative Hinweise auf die Natur der sich zersetzenden Gruppen¹⁵⁹⁾.

Erste Ansätze, auch die Kinetik der technisch wichtigen Vergasungsreaktion von Kohlenstoffen unter nicht-isothermen Bedingungen zu studieren, finden sich bei der Untersuchung der Boudouard-Reaktion an nicht entgasten Kohlen^{66,160)}:



Die Messungen wurden in einem mit CO₂ durchströmten Reaktor durchgeführt und die durch die Entgasung entstehenden CO-Volumina durch Vergleich mit einer unter gleichen Bedingungen in Inertgas gespülten Anordnung eliminiert. Die den Fortschritt des Vergasungsprozesses kennzeichnende CO-Bildungskurve läßt sich überraschenderweise durch eine Reaktion erster Ordnung darstellen. Wertet man diese Kurven nach Gl. (52) aus, ergeben sich Werte für die scheinbaren Aktivierungsenergien zwischen 30 und 50 kcal/mol. Sie steigen mit dem Inkohlungsgrad an. Unter diesen Bedingungen spielt die Änderung der Kohlenstoff-

oberfläche mit dem Reaktionsfortschritt eine entscheidende Rolle. Die üblichen isothermen Messungen führt man dagegen unter Variation der CO_2 -Konzentration nur über so kurze Zeiträume aus, daß man die Oberfläche als quasi konstant ansehen kann ^{97,161,162}). Die im ersten Fall auf die Oberflächenänderung bezogenen Reaktionsparameter lassen sich daher nicht mit den isothermen Messungen (Aktivierungsenergie für die chemische Reaktion ca. 86 kcal/mol, für die Porendiffusion 43 kcal/mol an Graphit ¹²⁹) vergleichen.

9. Zersetzung organischer Feststoffe

9.1. Abspaltung von Wasser und Kohlendioxid aus Carbonsäuren

In Natur und Technik spielt die thermische Zersetzung organischer Natur- und Kunststoffe eine wichtige Rolle. Teils wegen der noch unbekanntem Struktur dieser Stoffe, teils wegen ihres komplizierten Aufbaus hat man nach einfachen Modellsubstanzen gesucht, um hieran die kinetischen Gesetze des thermischen Zerfalls studieren zu können. Als geeignete Modellreaktion bietet sich die Decarboxylierung von aromatischen Carbonsäuren an, die besonders dann in einfacher Weise untersucht werden kann, wenn der zurückbleibende Kohlenwasserstoff bei der Versuchstemperatur beständig ist. An Polycarbonsäuren mit benachbarten Carboxylgruppen läßt sich die Anhydridbildung durch Messung des abgespaltenen Wassers verfolgen. In einigen Fällen gibt auch die thermische Zersetzung von Säureanhydriden über die Messung des abgespaltenen Kohlendioxids und Kohlenmonoxids nähere Hinweise auf die Kinetik der Reaktion.

Für die in Tabelle 10 zusammengestellten Reaktionen ^{64,65}), deren Ablauf über die Bildung der gasförmigen Reaktionsprodukte mit einer Spülgasapparatur verfolgt wurde, ist eine Reaktionsordnung von $n = 1$ bezüglich der in der festen Phase vorhandenen reaktionsfähigen Gruppen nachgewiesen worden.

Für die Anhydridbildung erhält man bei der Hemimellitsäure und bei der Naphthalintetracarbonsäure ungefähr gleich große Aktivierungsenergien. Der niedrige Wert bei der Mellitsäure kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß sich gleichzeitig das Di- und das Trianhydrid bilden, was nach Abb. 10 zu scheinbar kleineren Reaktionsparametern führt. Die Unterschiede in den kinetischen Parametern der Decarboxylierung von Protocatechu- und Ferulasäure erklären sich zwanglos aus den verschiedenen Bindungsenergien der Carboxylgruppen. Bei der Protocatechusäure findet zwischen 50 °C und 150 °C noch eine Abspaltung von Wasser statt, das wahrscheinlich an die phenolischen Hydroxylgruppen gebunden ist. Außerdem läuft bei der Decarboxylierung zu

einem geringen Anteil eine Esterbildung des entstehenden Brenzcatechins mit der noch vorhandenen Säure ab, die als pseudomolekulare Reaktion zu deuten ist. Bei der Mellitsäure und bei der Weinsäure stellen die in der Tabelle aufgeführten Reaktionen nur den Anfangsschritt zu einem weiteren komplizierten Zersetzungsprozeß dar, der mit den angewendeten Mitteln nicht weiter verfolgt werden kann. Der Mechanismus der Zersetzung des Perylentetracarbonsäureanhydrids ist ebenfalls noch nicht geklärt.

Tabelle 10. *Kinetische Parameter für die Abspaltung von Wasser und Kohlendioxid aus Carbonsäuren* ^{64,65)}

| Substanz | Reaktionstyp | Gasf. Prod. | T_M °C | E kcal/mol | k_0 min ⁻¹ |
|---------------------------------|-----------------------|------------------|-------------|-----------------|----------------------------|
| Hemimellitsäure | Anhydridbildung | H ₂ O | 194 | 30,9 | $9 \cdot 10^{13}$ |
| Naphthalintetracarbonsäure | Anhydridbildung | H ₂ O | 205 | 33,5 | $7 \cdot 10^{14}$ |
| Protocatechusäure | Wasser- abspaltung | H ₂ O | 115 | 18,8 | $1,6 \cdot 10^{10}$ |
| | Esterbildung | H ₂ O | 240 | 42,4 | $1,4 \cdot 10^7$ |
| | Decarboxylierung | CO ₂ | 250 | 40,4 | $9,6 \cdot 10^{16}$ |
| Ferulasäure | Decarboxylierung | CO ₂ | 225 | 27,7 | $3,6 \cdot 10^{11}$ |
| Mellitsäure | Anhydridbildung | H ₂ O | 230 | 16,6 | $1,4 \cdot 10^7$ |
| Weinsäure | Esterbildung | H ₂ O | 195 | 42,9 | $4 \cdot 10^{19}$ |
| Perylentetracarbonsäureanhydrid | | CO ₂ | 500 | 71,5 | $3 \cdot 10^{19}$ |
| | | CO | 500 | 64,9 | $3 \cdot 10^{18}$ |

Im Zusammenhang mit der oben erwähnten Bedeutung dieser Reaktionen als Modelle für das Zersetzungsverhalten von Kunst- und Naturstoffen ist auch das Studium von Mischungen dieser Substanzen interessant. Ferulasäure und Perylentetracarbonsäure verhalten sich in einer Mischung grundsätzlich wie als Einzelkomponenten. Mischt man jedoch Säuren mit sich teilweise überlappenden Zersetzungsbereichen, so ist eine gewisse Beeinflussung festzustellen, die sich erwartungsgemäß bei großer Aufheizgeschwindigkeit besonders stark äußert.

9.2. Thermischer Abbau von Kunststoffen

Über die Untersuchungen des thermischen Verhaltens von Kunststoffen liegen zahlreiche Arbeiten vor, die sich vorwiegend mit den technologischen Eigenschaften der verschiedensten Produkte im Hinblick auf ihren

vielfältigen Einsatz für Konsum- und Industriegüter bei höheren Temperaturen befassen. Die Ergebnisse der relativ wenigen Veröffentlichungen zur Kunststoffpyrolyse bei steigender Temperatur unter reaktionskinetischen Gesichtspunkten sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Die Werte der Reaktionsparameter sind in erster Linie mit graphischen Methoden gewonnen worden, indem man entweder mit zwei Kurvenstücken

Tabelle 11. *Reaktionsparameter der Bruttozersetzungsreaktionen verschiedener Kunststoffe*

| Substanz | Versuchstechnik ¹⁾ | Temperaturlage des Maximums bzw. Temperaturbereich | Reaktionsordnung n | Aktivierungsenergie E kcal/mol | Frequenzfaktor k_0 min ⁻¹ | Lit. | Jahr |
|---------------------------|-------------------------------|--|-------------------------|-------------------------------------|---|------|------|
| Polyäthylen | DTG | 452 | 1 | 97 ²⁾ | $8 \cdot 10^8$ ²⁾ | 106) | 1951 |
| Polyäthylen | TG | 380–470 | 0 (Anfangsverlauf) 1 | 48 ± 2 67 ± 5 | — | 163) | 1961 |
| Polystyrol | DTG | bis 370 über 370 | 0 1 | 46 60 ± 5 | — | 163) | 1961 |
| Polystyrol | TG | 394 | 1 | 77 | $5 \cdot 10^{24}$ | 109) | 1964 |
| Polystyrol | DTG | 388 | 1 | 81 ²⁾ | $6 \cdot 10^8$ ²⁾ | 106) | 1951 |
| Polyinden | DTG | 358 | 1 | 81 ²⁾ | $2 \cdot 10^8$ ²⁾ | 106) | 1951 |
| Cyclo-Hexan-Polykondensat | DTG | 439 | 1 | 51,5 ²⁾ | $1 \cdot 10^4$ ²⁾ | 106) | 1951 |
| Teflon | TG | 575 | 1 | 67–69 | $2,6 \cdot 10^{16}$ | 109) | 1964 |
| (Polytetrafluoräthylen) | TG | 520–610 480–520 | 1 0 | 66–68 84 | | 164) | 1961 |
| | TG/DTG | 520–570 | 0 | 45,7 | | 165) | 1965 |
| Polyester (Laminac 4116) | DTA/ DTG | 200–450 | 1 | 20 | $2,9 \cdot 10^5$ | 166) | 1959 |

¹⁾ DTG = Differentialthermogravimetrie, TG = Thermogravimetrie, DTA = Differentialthermoanalyse.

²⁾ Systematische Fehler nicht auszuschließen (E zu hoch, k_0 zu niedrig) s. Kapitel 9.3.

unter Zuhilfenahme von Diagrammen (Abschnitt 5.3) oder mit Umformungen der Gleichungen (Abschnitt 5.5) gearbeitet hat. Die von den verschiedenen Autoren für die einzelnen Reaktionen gefundenen Temperaturbereiche stimmen gut überein. Die Werte für die Aktivierungsenergie und — bis auf einen Fall beim Polystyrol — auch die der mitgeteilten Frequenzfaktoren liegen in Größenordnungen, wie man sie für chemische Reaktionen erwartet (vgl. Kap. 4.1). Für die Reaktionsordnung wird häufig $n = 1$ ermittelt oder vorausgesetzt. Daneben glauben jedoch einige Autoren, aus dem experimentellen Befund auch auf eine Reaktion nullter Ordnung schließen zu können. Außerdem findet man für die thermische Zersetzung von Polyäthylen und Polystyrol Angaben, nach denen die Reaktionen im Anfangsverlauf nach nullter Ordnung und im fortgeschrittenen Stadium nach erster Ordnung zu beschreiben sind. Diese letzten Ergebnisse dürften aber den wahren Sachverhalt nicht korrekt wiedergeben. Vielmehr ist in Kap. 4.1 darauf hingewiesen, daß praktisch jede Reaktion zu Beginn der Zersetzung von nullter Ordnung ist, da die Konzentrationsänderung sich erst im weiteren Reaktionsverlauf auswirkt. Die Werte der Aktivierungsenergien weisen für die einzelnen Substanzen eine so große Streubreite auf, daß sie keine Interpretationsmöglichkeiten bezüglich ihres Zusammenhangs mit dem chemischen Aufbau der Substanzen zulassen. Das gleiche gilt auch für die angegebenen Frequenzfaktoren. Dieses vorerst noch unbefriedigende Ergebnis der reaktionskinetischen Durchdringung der Kunststoffpyrolyse ist sicherlich auch in der Anwendung einer ungeeigneten Versuchstechnik begründet. Wie in Kapitel 3.4 besprochen, erfaßt man mit der Thermowaage und der Differentialthermoanalyse nur Bruttoreaktionen, die bei allen hier aufgeführten Produkten aus der Bildung von verschiedenen gasförmigen und flüssigen Komponenten bestehen. — Eine verfeinerte Experimentiertechnik könnte in Zukunft bessere Aussagen über die Kinetik der Kunststoffpyrolyse zulassen.

9.3. Pyrolyse von Steinkohlen

Steinkohle zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung eines festen Rückstandes, des Kokes, in Gas, Teer und Wasser. Die Erscheinungsformen dieses Vorganges sowie die Vorstellungen über seinen kinetischen Ablauf unter verschiedenen zeitlichen und thermischen Bedingungen sind in der Tabelle 12 zusammengestellt. Man kann je nach Aufheizgeschwindigkeit vier Bereiche unterscheiden, denen sich die Steinkohlengengese als in der Natur ablaufender Prozeß ^{7,167}), die Schwelung, Verkokung und Schnellentgasung als technische Verfahren der Kohleveredlung ^{181,168}) und die Pyrolyse bei höchsten Temperaturen ^{169,170}), die in Zukunft bedeutsam werden könnte, zuordnen lassen ^{171,172}). Die Prozesse unterscheiden sich

Tabelle 12. Übersicht über Erscheinungsformen und kinetischen Ablauf der Steinkohlenpyrolyse

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--|------------------------------------|
| Reaktionsbedingungen | Endtemperatur (°C) | ~ 250 | 1000—1400 | ~ 1200 |
| | Aufheizgeschwindigkeit (grd/min) | ~ 10—11 | ~ 3 | 10 ⁴ |
| | Zeitbedarf | Mio Jahre | Stunden | Sekunden |
| Prozeß | Steinkohlengense | Schwelung oder Verkokung | Schnellentgasung | Pyrolyse bei höchsten Temperaturen |
| Vorkommen oder Ausführung | in absinkenden Erdschollen | Kammerofen oder Spülgasretorte | Wirbelbett ins. unter Zuzusammensetzung fester Wärmeträger | im Lichtbogen oder Plasmaofen |
| Produkte | Fest | Kohle höheren Inkohlungsgrades | Koks oder Schwelkoks wie 2 | Ruß |
| | Flüssig | Wasser | Wasser, Teere | wie 2, jedoch höhere Teerausbeute |
| | Gasförmig | CO ₂ , ges. KWS | ges. und unges. KW, Wasserstoff | wie 2 |
| | | | | Acetylen, Wasserstoff |

| Bestimmend für die Reaktions- geschwindigkeit im Prozeß | Diffusion im festen Zustand Chemische Reaktion | Chemische Reaktion Wärmeübergang Gasdiffusion | Gasdiffusion Wärmeübergang | Wärmeübergang |
|--|---|---|---|---------------|
| Bruttoreaktionen am Einzelkorn | geologische und analytische Daten aus Bohrungen | Thermogravimetrie, Thermovolumetrie | Thermovolumetrie | |
| n | 1 | 1 | 0 | ? |
| E (kcal/mol) | 8,4 | 30—40 | 2,5 | ? |
| k_0 (min ⁻¹) | 10 ⁻¹² | 10 ⁹ | — | ? |
| Einzelreaktionen der Gasabspaltung | prinzipiell nicht meßbar | Spülgas-Differential- reaktor; Massenspektrometer Gaschromatographen | elektrisch beheiztes Drahtnetz im Vakuum; Flugzeitmassenspek- trometer | — |
| n | prinzipiell nicht meßbar | 1 | zwischen 0 und 1 $f(d, m)$ | ? |
| E (kcal/mol) | prinzipiell nicht meßbar | 55—65 | 55—65 | ? |
| k_0 (min ⁻¹) | prinzipiell nicht meßbar | 10 ¹³ —10 ¹⁵ | 10 ¹³ —10 ¹⁵ | ? |

durch die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Reaktionsprodukte und die Art des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. In den Bereichen 1–3 hat man Untersuchungen zur Kinetik der Bruttoreaktion und der Einzelreaktionen der Gasbildung angestellt. Die für die Steinkohlengengese (Bereich 1) aufgeführten Werte sind dabei aus dem Vergleich von Flözen unterschiedlichen Inkohlungsgrades zusammen mit geologischen Daten gewonnen worden ¹⁶⁷⁾. In den Bereichen 2 und 3 ergeben sich die Kenngrößen für die Kinetik aus Messungen im Laboratorium. Für den experimentell schwierig zu erfassenden Bereich 4 liegen bisher noch keine Ergebnisse zur Kinetik vor.

Nach diesem Überblick seien im folgenden einige Einzelheiten über die Kinetik der thermischen Zersetzung von Steinkohlen mitgeteilt. Angeregt durch die im allgemeinen nicht-isothermen technischen Prozesse sind an diesem Forschungsobjekt nämlich schon seit langem Studien bei zeitlich veränderlichem Temperaturverlauf durchgeführt worden, so daß dazu relativ viel Material vorliegt ^{171,173,174)}. Abb. 22 ent-

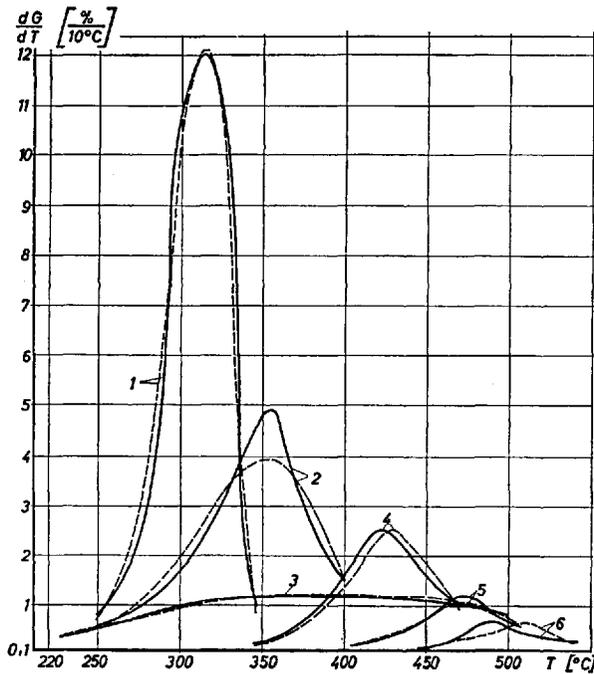


Abb. 22. Die gravimetrisch gemessenen Bruttoreaktionen für die Zersetzung von organischen Naturstoffen lassen sich formal nach erster Ordnung beschreiben (Erklärung der Kurven und Reaktionsparameter in Tabelle 13)

— gemessen
 - - - - - berechnet

hält Beispiele für den Verlauf der *Bruttoreaktion* bei der thermischen Zersetzung von Steinkohlen verschiedenen Inkohlungsgrades, Braunkohle, Lignin und Cellulose nach gravimetrischen Messungen ¹⁰⁶⁾. Die experimentell ermittelten Verläufe wurden mit Hilfe der Regressionsanalyse (Gl. (57) bis (59)) ausgewertet ⁶⁴⁾ (Tabelle 13).

Tabelle 13. *Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für die gravimetrisch gemessene Bruttozersetzungsreaktion organischer Naturstoffe unter der Voraussetzung eines Prozesses erster Ordnung*

| Kurvennummer in Abb. 22 | Substanz | E ¹⁾ (kcal/ mol) | k_0 ¹⁾ (min ⁻¹) |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---|
| 1 | Cellulose | 35 | $2 \cdot 10^{13}$ |
| 2 | Lignin | 18 | $1 \cdot 10^6$ |
| 3 | Braunkohle | 0,7 | 4,3 |
| 4 | Steinkohle 39,5% Fl. Best. | 32,5 | $6 \cdot 10^8$ |
| 5 | Steinkohle 18,8% Fl. Best. | 34,9 | $8 \cdot 10^8$ |
| 6 | Steinkohle 14,2% Fl. Best. | 41,3 | $2 \cdot 10^{10}$ |

¹⁾ In der Originalarbeit ¹⁰⁶⁾ sind höhere Werte für E und niedrigere für k_0 angegeben, die offensichtlich auf einen systematischen Fehler bei der Auswertung zurückzuführen sind.

Die gemessenen und berechneten Kurven 1 bis 5 stimmen befriedigend überein, die Abweichungen für die Kurve 6 sind dagegen beträchtlich; die lang auslaufende Rückflanke läßt sich durch einen Ansatz erster Ordnung nicht einwandfrei wiedergeben. Bei den Werten der Reaktionsparameter für die Zersetzung der Braunkohle zeigt sich besonders deutlich die Problematik der Auswertung von gemessenen Bruttoreaktionen. Diese sehr breite Form der Meßkurve läßt sich z.B. zwanglos durch Überlagerung einer Reihe von Prozessen erklären (vgl. Abb. 10). So ist bekannt, daß sich aus Braunkohlen schon bei relativ tiefen Temperaturen Wasser abspaltet, während bereits wenig später die Teerentbindung einsetzt. Die für den Gesamtvorgang gefundenen sehr niedrigen Aktivierungsenergien von 0,7 kcal/mol und dem Frequenzfaktor von 4 min^{-1} müssen daher nicht unbedingt in dem Sinn gedeutet werden, daß ein

physikalischer Vorgang für die Zersetzung geschwindigkeitsbestimmend ist. Andererseits schließen einige Autoren ^{52,178-180} aus der Druck- und Korngrößenabhängigkeit der gravimetrisch gemessenen Bruttoreaktion der Kohlenpyrolyse auf die Diffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Während das Studium der Bruttoreaktion bei der Kohlenpyrolyse kaum zum tieferen physikalisch-chemischen Verständnis der Vorgänge führt, ist die Beschäftigung mit den Einzelreaktionen der Gasbildung fruchtbarer. Einen Überblick über die Form der Verläufe der Kurven für die einzelnen Gase, gemessen im Spülgasreaktor an einer Steinkohle mit 19% Fl. Best. (Abb. 23) zeigt im wesentlichen drei verschiedene

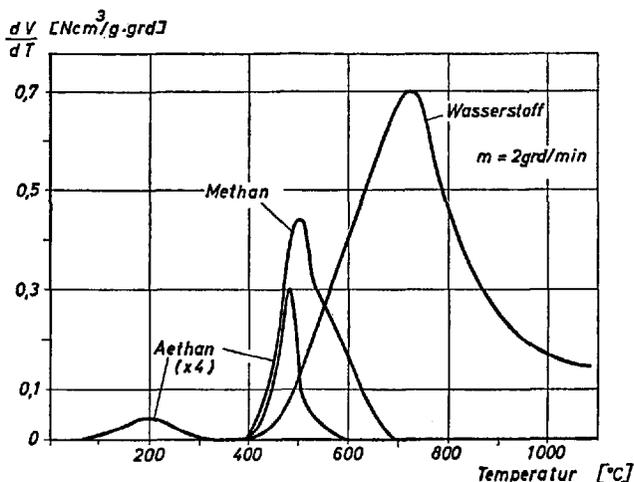


Abb. 23. Für die Abspaltung der Gase bei der Erhitzung von Steinkohlen (hier 19,5% Fl. Best.) findet man verschiedene Kurvenformen, die auf unterschiedliche Reaktionstypen hindeuten

Typen ^{75,175}. Äthan, das hier stellvertretend auch für die höheren gasförmigen Kohlenwasserstoffe steht, bildet sich in zwei Prozessen, von denen beim ersten mit einem Maximum bei 200 °C die instationäre Diffusion des während der Inkohlung gebildeten und im Hohlraumssystem der Kohle gespeicherten Gases geschwindigkeitsbestimmend ist ⁶²). Dieser Typ wird in Kapitel 11.1 noch ausführlich behandelt. Die bei 400 °C einsetzende Gasbildung ist auf die Spaltung chemischer Bindungen zurückzuführen. Bei Äthan kann man dafür zunächst eine Einzelreaktion ansetzen, während die Form der Methankurve etwa 2 bis 3

Reaktionen für die Entstehung dieses Gases vermuten läßt. Die Wasserstoffkurve, die sich in ihrem Verlauf grundsätzlich von denen der Kohlenwasserstoffe unterscheidet, läßt sich als Summenkurve vieler nur statistisch mit Hilfe der Elovich-Beziehung erfaßbarer Einzelreaktionen interpretieren ^{67,176}).

Wie in Kapitel 7 diskutiert und in Tabelle 12 aufgeführt, kann die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit der Gasbildung durch die chemische Reaktion im gesamten Volumen oder durch physikalische Transportvorgänge, wie Diffusion ^{97,98}) und Wärmetübergang ^{56,177}) bestimmt werden. Die Frage ist durch eine Untersuchung der Abhängigkeit des Vorganges von geometrischen Parametern, z. B. der Korngröße der eingesetzten Probe entscheidbar. Unter den Bedingungen des Spülgasreaktors für Aufheizgeschwindigkeiten unterhalb 50 grd/min und Korngrößen unter 1 mm ist für die Gasbildung keine solche Abhängigkeit beobachtet worden. Für höhere Aufheizgeschwindigkeiten ist nach dem in Abschnitt 6.3 zugrunde gelegten Modell eine Grenzgerade abgeschätzt worden, die angibt, für welche Wertepaare von Korndurchmesser d_0 und Aufheizgeschwindigkeit m die chemische Reaktion im gesamten Kornvolumen mit $n = 1$ bzw. die vom Wärmetransport gesteuerte Reaktion mit $n = 0$ geschwindigkeitsbestimmend ist ⁷⁶) (Abb. 24). Man entnimmt der Darstellung, daß für Korndurchmesser von etwa 2 mm oberhalb einer Aufheizgeschwindigkeit von 10^4 grd/min der Wärmetübergang geschwindigkeitsbestimmend wird. Tatsächlich ist für die Schnellentgasung von Steinkohle einer Körnung von einigen Millimetern mit festen Wärmeträgern bei Aufheizgeschwindigkeiten von einigen 10^4 grd/min eine Reaktion nullter Ordnung und eine vergleichsweise niedrige scheinbare Aktivierungsenergie von 2,5 kcal/mol gefunden worden ^{56,177}).

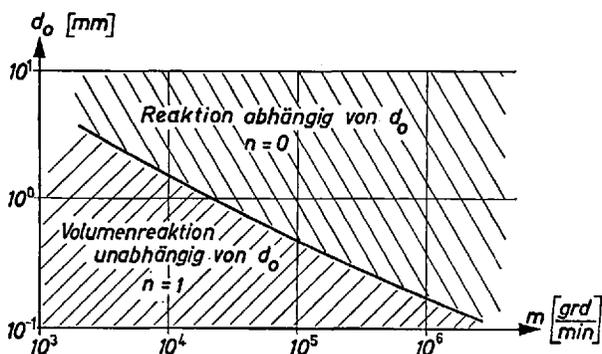


Abb. 24. Die Aufheizgeschwindigkeit m und der Korndurchmesser d_0 der eingesetzten Probe bestimmen, ob für den Reaktionsablauf die chemischen Vorgänge ($n = 1$) oder Transportphänomene ($n = 0$) geschwindigkeitsbestimmend sind ⁷⁶)

Umgekehrt ist für Korndurchmesser von etwa 0,1 mm noch bis zu Aufheizgeschwindigkeiten von 10^6 grd/min eine Volumenreaktion mit $n = 1$ zu erwarten. Die Untersuchung der Bildung von Äthan und höheren gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei Erhitzung kleiner Kohlekörner ($< 0,1$ mm) Fürst Leopold, Gustav und Dickebank bestätigt, daß die chemische Reaktion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt in dem extrem weiten Aufheizgeschwindigkeitsbereich von 10^{-3} grd/min bis 10^5 grd/min erhalten bleibt ^{75,76,175}). Die Untersuchungen wurden im Spülgasreaktor unter Einsatz von Massenspektrometern und Gaschromatographen durchgeführt. Wie man den Auftragungen in Abb. 25 nach

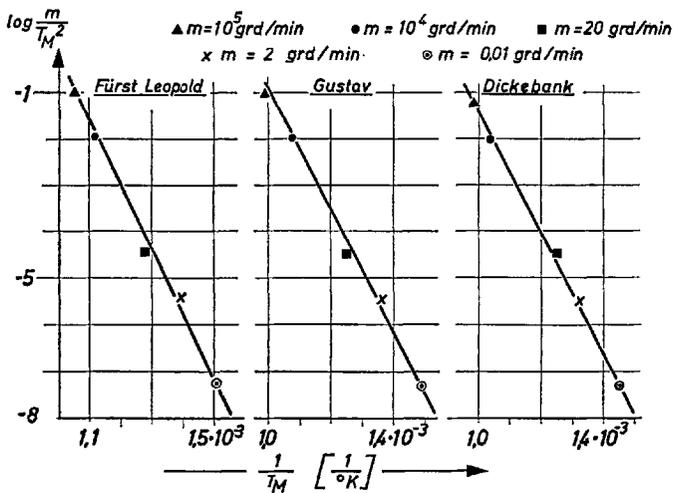


Abb. 25. Die nach Gl. (33) aufgetragenen Meßergebnisse der Äthanbildung aus drei verschiedenen Kohlen ordnen sich auf einer Geraden an und bestätigen damit, daß im untersuchten Aufheizgeschwindigkeitsbereich von 10^{-3} bis 10^5 grd/min die chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend bleibt ⁷⁶) (Parameter in Tabelle 13)

Gl. (33) für die einzelnen Kohlen entnimmt, ordnen sich nämlich die Meßpunkte auf Geraden an, für die sich die in Tabelle 14 enthaltenen Reaktionsparameter ergeben ¹²⁷). Sie liegen in der für chemische Prozesse zu erwartenden Größenordnung.

Bei Auswertung nach Gl. (57) bis (59) stellt man fest, daß sich die Kurven für die Kohle Dickebank durch den Ansatz für eine Einzelreaktion erster Ordnung bis auf systematische Abweichungen am Kurvenende gut beschreiben lassen, man erhält jedoch im Gegensatz zu

Tabelle 14. *Reaktionsparameter bei der Äthanbildung aus drei Kohlen unterschiedlichen Inkohlungsgrades nach Auswertung unter Verwendung von Gl. (33), Abb. 25*

| Kohle | Fl. Best. waf (%) | E (kcal/mol) | k_0 (min^{-1}) |
|---------------|-------------------|----------------|-----------------------------|
| Dickebank | 19,1 | 58,7 | $6 \cdot 10^{15}$ |
| Gustav | 26,9 | 59,3 | $3 \cdot 10^{16}$ |
| Fürst Leopold | 39,5 | 63,6 | $1 \cdot 10^{17}$ |

Genauigkeit der Werte: $E \pm 5$ kcal/mol, $k_0 \pm 1$ Zehnerpotenz

Tabelle 14 Aktivierungsenergien von etwa 42 kcal/mol und Frequenzfaktoren von 10^{11} min^{-1} , Werte, mit denen die Beschreibung der Abhängigkeit der Reaktionsverläufe von der Aufheizgeschwindigkeit nur noch näherungsweise gelingt. Für Kohlen niedrigeren Inkohlungsgrades werden die Abweichungen noch größer. Eine Überwindung der damit auftretenden Schwierigkeiten gelingt, wenn an die Stelle von Einzelreaktionen die in Kapitel 6.1, Gl. (60) bis (63), eingeführten Komplexe von Parallelreaktionen treten^{61,108}, deren Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien in einem engen Bereich nach einer Gaußfunktion verteilt sind. Als Schwerpunkte der Verteilungen dienen die nach Gl. (33), Abb. 25, bestimmten Werte für E und k_0 . Die Verteilungsbreiten ΔE und $\Delta \log k_0$ erhält man durch Anpassung der berechneten an die gemessene Kurve. Die Anwendung der Theorie auf die Entbindung von Äthan aus der Steinkohle Fürst Leopold bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten ist in Abb. 26 demonstriert.

Die beschriebenen nicht-isothermen Versuche bestätigen somit zunächst die bekannten Gesetzmäßigkeiten der thermischen Zersetzung von Steinkohle. Die gefundenen Werte für E und k_0 lassen sich deuten durch Radikalreaktionen, durch monomolekulare Abspaltungsprozesse unter Umlagerung des Feststoffgerüsts oder durch pseudomonomolekulare Kondensationsreaktionen unter Gasaustritt^{108,171}) als geschwindigkeitsbestimmende Prozesse. Darüber hinaus führen sie zu grundsätzlich neuen Erkenntnissen. So läßt sich die Existenz der „Reaktionskomplexe“ nur mit nicht-isothermen Untersuchungen unter Variation der Aufheizgeschwindigkeit nachweisen. Diese lassen sich chemisch aus der komplexen Struktur des „Kohlemoleküls“ deuten. Die Zersetzungsreaktionen gleichen Typus sind nämlich nicht durch Spaltung einer einzelnen Bindung, sondern durch Aufbrechen vieler Bindungen bedingt, deren Trennungsenergie um einen Mittelwert schwankt. Diese Theorie hat sich als besonders fruchtbar erwiesen, einen *Zusammenhang zwischen Steinkohlengengese und Pyrolyse* zu postulieren und nachzuweisen^{61,108}). Eine

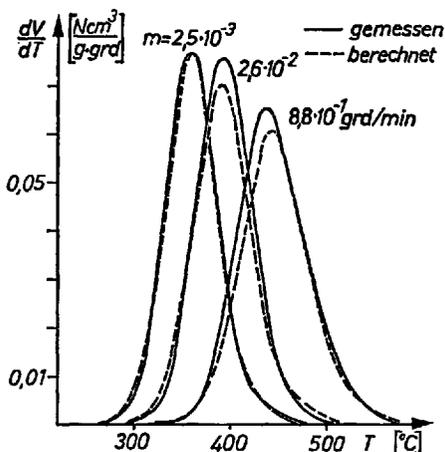


Abb. 26. Die gemessenen Kurven und ihre Verschiebung mit der Aufheizgeschwindigkeit werden durch sich überlagernde Reaktionen bei statistischer Verteilung von E und $\log h_0$ („Reaktionskomplex“) ausgezeichnet wiedergegeben ^{61,108} Äthanabspaltung aus der Gasflammkohle Fürst Leopold (Korngröße 0,2–0,3 mm):

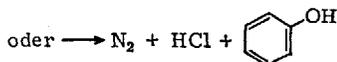
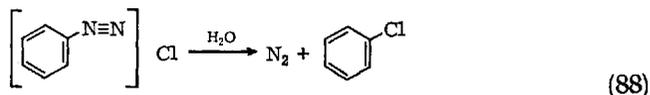
$$E_0 = 61,7 \text{ kcal/mol}, \quad \Delta E = 4 \text{ kcal/mol}$$

$$k_{00} = 4 \cdot 10^{17} \text{ min}^{-1} \quad \Delta \log h_0 = 0,4$$

weitere Leistung der nicht-isothermen Betrachtungsweise besteht darin, die Abhängigkeit der Reaktionsordnung von Aufheizgeschwindigkeit und Korngröße richtig voraussagen zu können. Schließlich ist auch gezeigt worden, daß sich die bei linearer Aufheizung gewonnenen Resultate auf beliebige Aufheizverläufe, z. B. bei der Verbrennung von Kohlekörnern, übertragen lassen ⁷⁶).

10. Reaktionen in flüssiger Phase

Zur Verfolgung der Geschwindigkeit von Reaktionen im flüssigen Medium ist seit einiger Zeit die Differentialthermoanalyse herangezogen worden (vgl. Kap. 3.2 und 3.4). Eine mehrfach untersuchte Reaktion ist der Zerfall von Benzoldiazoniumchlorid in gerührter wäßriger Lösung:



Dabei entstehen — je nach den Reaktionsbedingungen — Stickstoff und Chlorbenzol oder Phenol. Abb. 27 zeigt eine Messung der bei der exothermen Zerfallsreaktion freiwerdenden Wärme mit Hilfe der Differentialthermoanalyse ⁴⁵⁾. Die gemessene Kurve wurde mit Hilfe der Regressionsanalyse (Gl. (57) bis (59)) ausgewertet. Man erhält unter der Voraussetzung einer Reaktion erster Ordnung Werte für die Aktivierungsenergie von $E = 28,8$ kcal/mol und für den Frequenzfaktor von $k_0 = 2,2 \cdot 10^{18} \text{ min}^{-1}$ (Tabelle 15, Nr. 1). Die damit berechnete Kurve

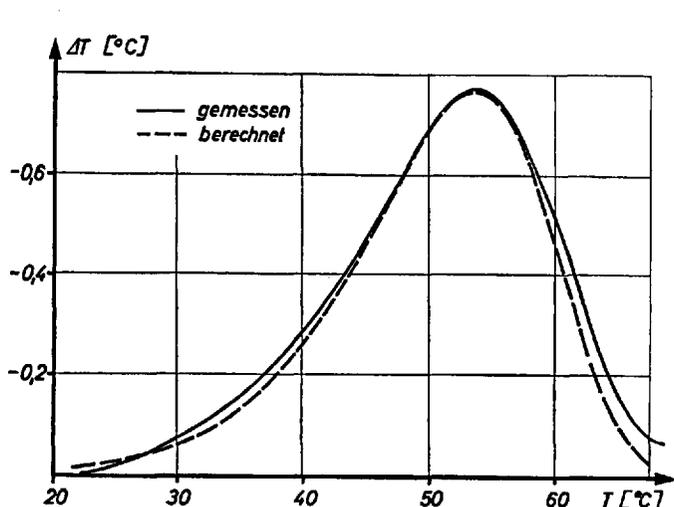
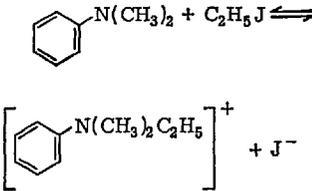


Abb. 27. Der exotherm verlaufende und mit Hilfe der DTA gemessene Zerfall von Benzoldiazoniumchlorid kann als Reaktion erster Ordnung dargestellt werden

$$\begin{aligned}
 m &= 1 \text{ grad/min} \\
 k_0 &= 2,2 \cdot 10^{18} \text{ min}^{-1} \\
 E &= 28,7 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$

gibt — bis auf gewisse Abweichungen am Ende — den gemessenen Verlauf recht gut wieder, obwohl in die Rechnung keine Wärmeübertragungsprobleme einbezogen wurden. Offenbar macht man bei gerührten flüssigen Systemen keinen großen Fehler, wenn man den Wärmefluß im Reaktionsraum vernachlässigt. Die unter diesen Voraussetzungen gefundenen Werte von Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor stimmen sehr gut überein mit Zahlenwerten, die in nicht-isothermen Versuchen mit anderen Auswerteverfahren ermittelt wurden und die sich aus isothermen Messungen ergeben haben ¹¹⁷⁾.

Tabelle 15. *Enthalpien und kinetische Parameter für mit Hilfe der DTA untersuchte Reaktionen im flüssigen Medium*

| Nr. Reaktion | n | -ΔH | | E | k ₀ | Lit. | Jahr |
|--|------|---|----------------------------------|------------------------|----------------|------|----------|
| | | $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ | $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ | | | | |
| | | $\left(\frac{\text{mol}}{1}\right)^{(1-n)}$ | | | | | |
| | | min | | | | | |
| 1. Zerfall von Benzoldiazoniumchlorid (Gl. (74)) | 1 | 37,0 | 28,7 | 2,2 · 10 ¹⁸ | 45) | 1957 | |
| 2. Zerfall von Diazoniumsulfat aus: | 2) | | | | 46) | 1965 | (Tab. 4) |
| Aminobenzol | 1,25 | 38,2 | 27,2 | 6 · 10 ¹⁴ | | | |
| 2-Methylaminobenzol | 1,2 | 30,7 | 18,5 | 3 · 10 ¹³ | | | |
| 3-Methylaminobenzol | 1,15 | 37,0 | 19,0 | 1 · 10 ¹¹ | | | |
| 2,6-Dimethylaminobenzol | 1,21 | 32,2 | 21,4 | 5 · 10 ¹⁴ | | | |
| α-Aminonaphthalin | 1,11 | 39,2 | 14,0 | 3,6 · 10 ¹⁴ | | | |
| 3. Zerfall des monomeren Furan-Photoperoxids | 1 1) | 33,7 | 20,6 | 3,6 · 10 ¹⁴ | 46) | 1965 | |
| 4.  | 1 1) | 20,4 | 14,0 | 7,2 · 10 ⁶ | 45) | 1957 | |
| 5. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 2 | keine Angabe | 14,8 | 8,8 · 10 ⁸ | 27) | 1960 | |
| 6. $6 \text{ HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SiF}_6$ | 1 3) | 33,0 | 9,0 | 0,79 4) | 48) | 1959 | |

1) Pseudomonomolekular

3) Bezogen auf HF-Konzentration

2) Bestimmt aus Formindex Gl. (42)

4) In g SiO₂/(min cm² mol HF)

Tabelle 15 enthält die kinetischen Parameter für weitere mit Hilfe der DTA untersuchte Reaktionen. Außerdem werden bis auf einen Fall die Reaktionsenthalpien aufgeführt, die bei dieser Art der kinetischen Messung nach einer Eichung der Apparatur ohne weiteres erhalten werden. Bei den reinen Zerfallsprozessen (Nr. 1 bis 3) ergeben sich Größen-

ordnungen für die Reaktionsparameter, wie sie auch für Zerfallsreaktionen in fester und in gasförmiger Phase gefunden werden. Die teilweise niedrigen Werte für die Aktivierungsenergien erklären sich aus der geringen thermischen Stabilität der zerfallenden Verbindungen. Die Reaktionen 2 und 3 sind daher in einem Differential-Calorimeter durchgeführt worden, das im Bereich zwischen $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$ arbeitet. Der unter 2 aufgeführte Zerfall von Diazoniumsulfaten ist auch durch die volumetrische Erfassung des dabei entstehenden Stickstoffs verfolgt worden, wobei sich in einigen Fällen gleiche Werte für die Reaktionsparameter ergaben ⁴⁶⁾.

Als Beispiel für den Ablauf von bimolekularen Austauschreaktionen gelöster Stoffe sind die Bildung des Ammoniumsalzes aus *N*-Dimethylanilin und Äthyljodid (Nr. 4) sowie die Verseifung des Äthylacetates mit Natronlauge (Nr. 5) aufgeführt. Die erste Reaktion ist bei linear steigender Temperatur mit $m = 2,3$ grad/min und in Gegenwart eines Überschusses von *N*-Dimethylanilin untersucht worden. Entsprechend resultiert eine Reaktionsordnung von $n = 1$. Reaktion 5 ist quasi-isotherm studiert worden, wobei die durch Bildung und Abführung der Reaktionswärme bedingte Temperaturänderung zur Berechnung des Umsatzes herangezogen wurde. Die Reaktionsordnung $n = 2$ tritt deshalb auf, weil man die Umsetzung fast stöchiometrisch ausführte ²⁷⁾. Für beide Prozesse liegen Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren in gleicher Größenordnung. Die Frequenzfaktoren sind deutlich niedriger als die der Zersetzungsaktionen 1 bis 3. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, daß der Stoßfaktor, der die Größe des Frequenzfaktors bimolekularer Reaktionen bestimmt, in flüssiger Phase kleiner als in der Gasphase ist. Die unter Nr. 6 aufgeführte heterogene fest-flüssig Reaktion, nämlich der Umsatz von Flußsäure mit Siliciumdioxid, ist von der Oberfläche der festen Phase sowie der Konzentration der Säure bestimmt und läßt sich durch folgenden Ansatz beschreiben ⁴⁸⁾:

$$-\frac{dW}{dt} = k_0 O C_{\text{HF}} e^{-E/RT} \quad (89)$$

W = Masse des SiO_2 (g)
 O = Oberfläche des SiO_2 (cm^2)
 C_{HF} = Konzentration der Flußsäure (mol)

Die gefundenen Reaktionsparameter liegen in einer Größenordnung, wie man sie sowohl für einen Diffusionsprozeß als auch für eine heterogene Reaktion erwarten kann ¹⁸²⁾, daher ist die Natur des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes auf Grund der vorliegenden Messung nicht zu entscheiden.

11. Sonstige aktivierte Vorgänge

11.1. Desorption von Gasen

Wie in Abschnitt 4.2 erläutert, lassen sich Desorptionsprozesse als Reaktion erster Ordnung, bezogen auf die Konzentration der adsorbierten Moleküle, beschreiben. Dieser Ansatz ist insbesondere für glatte Oberflächen gültig, bei denen Diffusionseinflüsse nicht von Bedeutung sind. Bei Vorliegen poröser Feststoffe als Adsorbentien ist im einzelnen zu prüfen, ob die Desorption als solche oder die Diffusion der desorbierten Stoffe im Porensystem geschwindigkeitsbestimmend ist. Welcher von diesen hintereinander ablaufenden Vorgängen der langsamere ist, hängt einerseits von der Aktivierungsenergie der Desorption und andererseits von der Art des Porensystems (Porenweite, Porenlänge, Labyrinthfaktor usw.) ab.

Wir behandeln zunächst einige Beispiele, bei denen die Desorption unmittelbar gemessen werden kann. Eine quantitative Auswertung von nicht-isotherm bei steigender Temperatur ablaufenden Desorptionsvorgängen ist bisher auf die wenigen Fälle beschränkt gewesen, bei denen die Aktivierungsenergie der Desorption unabhängig vom Bedeckungsgrad ist und sich daher der einfache Ansatz (9a) benutzen läßt. Außerdem ist bisher vorwiegend die Desorption von chemisorbierten Molekülen gemessen worden, da in diesem Fall die Adsorptionswärme und damit auch die Aktivierungsenergie der Desorption hoch ist und sich infolgedessen der Desorptionsprozeß in Temperaturbereichen abspielt, die experimentell leicht zugänglich sind. So ist die Desorption einfacher Gase von Metalloberflächen mit Hilfe der sogenannten „Flash“-Methode untersucht worden ^{146,183,184}): Das Gas wird dabei an einem reinen dünnen Metalldraht zunächst bei konstanter Temperatur chemisorbiert und anschließend durch direktes elektrisches Aufheizen des Drahtes wieder desorbiert, wobei sich definierte Temperatur-Zeit-Kurven (z. B. $\frac{1}{T}$ oder T proportional zur Zeit) erreichen lassen. Die Desorptionsschwindigkeit kann durch den Druckanstieg in der Apparatur verfolgt werden. Aus den „Desorptionsspektren“, d. h. aus den Gasentstehungskurven in Abhängigkeit von der Temperatur, gewinnt man wie bei der oben behandelten Gasbildung durch chemische Zerfallsreaktionen Einblicke in die Kinetik der Sorptionsvorgänge. Eine Analyse der bei der Desorption von Stickstoff und Kohlenoxid von Wolfram gemessenen Desorptionskurven zeigt, daß die Gase in mehreren parallelen Prozessen abgespalten werden, was auf verschiedene Bindungszustände der an der Oberfläche chemisorbierten Gase hindeutet. Tabelle 16 gibt die gemessenen Aktivierungsenergien für die einzelnen Bindungszustände wieder. Beim Stickstoff bezieht sich der α -Zustand auf chemisorbierte Moleküle.

Da aus dem β -Zustand die Desorption nach zweiter Ordnung verläuft, ist anzunehmen, daß die Chemisorption im atomaren Zustand erfolgt ist und für die Desorption die Vereinigung zweier an der Oberfläche gebundener Atome geschwindigkeitsbestimmend ist. Dieses erklärt auch die wesentlich höhere Aktivierungsenergie der Desorption. Der γ -Zustand tritt nur bei tiefen Temperaturen auf, hier handelt es sich wahrscheinlich um physikalisch adsorbierte Moleküle ¹⁸³⁾. Die drei unterschiedlichen β -Zustände des CO werden auf aktive Zentren unterschiedlicher Chemisorptionswärme zurückgeführt. Die von den beiden Autoren ermittelten Aktivierungsenergien (Tabelle 16) ^{183,184)} weisen gewisse Differenzen auf, die möglicherweise auf die abweichende Temperaturführung zurückgehen. Die Werte der rechten Spalte wurden unter der problematischen Voraussetzung eines konstanten Frequenzfaktors von $k_0 = 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ gewonnen.

Tabelle 16. *Aktivierungsenergien der Desorption des Stickstoffs und Kohlenmonoxids von Wolframoberflächen*

| Gasart | Bindungs- zustand | E (kcal/mol) | |
|----------------|----------------------|--------------|-----------|
| | | nach 183) | nach 184) |
| N ₂ | α | 20 | — |
| | β | 80 | — |
| | γ | 9 | — |
| CO | α | 20 | 29 |
| | β_1 | — | 57—61 |
| | β_2 | 75 | 69—70 |
| | β_3 | 100 | 74—77 |

Komplexe Desorptionskurven, die auf Zentren unterschiedlicher Bindungsenergie deuten, sind auch bei der Chemisorption von Äthylen an Katalysatoren auf Aluminiumoxid-Basis gefunden worden. Die Desorptionsversuche sind im Spülgasreaktor unter zeitlinearer Temperatursteigerung bei mehreren Aufheizgeschwindigkeiten durchgeführt und nach Gl. (33) unter der Voraussetzung einer Reaktion erster Ordnung ausgewertet worden ¹⁴⁴⁾. Wie aus Tabelle 17 hervorgeht, beobachtet man für Äthylen an Al₂O₃ zwei Mannigfaltigkeiten von aktiven Zentren. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für Bindungszustand II ist ein Frequenzfaktor in derselben Größenordnung wie für den Zustand I vorausgesetzt worden, eine Annahme, deren Problematik ganz deutlich aus Tabelle 17 hervorgeht, da man im Fall der Bindung von Äthylen an einen anderen Katalysator neben einer anderen Aktivierungsenergie auch einen anderen Frequenzfaktor findet. In gleicher Weise wird auch

Tabelle 17. Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren für die Desorption von Äthylen aus Al_2O_3 und $SiO_2-Al_2O_3$ ¹⁴⁴⁾

| Adsorbens | E (kcal/mol) | k_0 (min^{-1}) |
|-----------------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Al_2O_3 I | 26,8 | $9,6 \cdot 10^{16}$ |
| II | 36,4 ¹⁾ | $9,6 \cdot 10^{16}$ ²⁾ |
| $SiO_2-Al_2O_3$ Silica-Alumina | 14 | $1 \cdot 10^8$ |

1) Näherungsweise berechnet mit gleichem k_0 wie I.

2) Vorausgesetzt.

von anderen Autoren ¹⁸⁵⁾ beim Studium der Desorption von Alkoholen, Äthern, Benzol und Wasser von Katalysatoroberflächen verfahren und $k_0 = \text{const} = 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ gesetzt. Den unter dieser Annahme gefundenen Desorptionsenergien kommt allenfalls formale Bedeutung zu.

Zum Schluß möge noch ein Beispiel für die Diffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Desorption von Gasen aus porösen Festkörpern behandelt werden. Ist die Diffusion selbst ein aktivierter Prozeß und liegt ihre Aktivierungsenergie höher als die der Desorption, so kann es Temperaturbereiche geben, in denen sie langsamer abläuft als die Desorption. Ein Diffusionsvorgang mit verhältnismäßig großer Aktivierungsenergie spielt sich ab, wenn die diffundierenden Gase innerhalb des Festkörpers durch enge Spalte hindurchtreten müssen, deren Öffnungsweite von der gleichen Größenordnung ist wie der Durchmesser der diffundierenden Moleküle. Besonders gut theoretisch durchleuchtete und experimentell unter isothermen Bedingungen untersuchte Beispiele dafür bilden die Diffusionsvorgänge von Gasen in Zeolithen ^{186,187)}. Eine diesen auch als „Molekularsieb“ bezeichneten Stoffen ähnliche Hohlraumstruktur hat die Steinkohle ^{188,189)}. Da die Beherrschung der „Ausgasung“ der während der Genese gebildeten und jetzt adsorptiv gebundenen Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan, eine Voraussetzung für die Sicherheit beim Abbau der Steinkohlenflöze ist, liegt eine Reihe von Arbeiten vor, die sich mit der instationären Diffusion von Gasen in Steinkohle beschäftigen. Isotherm untersuchte man Gase mit kleinem gaskinetischem Querschnitt, wie Stickstoff, Argon, Methan und Kohlendioxid ^{97,98,102,190)}. Beim Studium der Diffusion von Gasen mit größerem Querschnitt und entsprechend höherer Aktivierungsenergie zeigte sich die Überlegenheit der nicht-isothermen Methode ⁶²⁾. Bei der benutzten Versuchsanordnung wurde als Analysengerät ein Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor eingesetzt. Bei der Aufheizung der mit Helium durchströmten Probe desorbieren die in der Steinkohle adsorptiv gebundenen Gase. Für diesen Desorptionsvorgang ist die aktivierte Dif-

fusion der Gase durch Engstellen innerhalb der Festkörpermatrix geschwindigkeitsbestimmend. Die sich im Trägergas einstellende Konzentration der Kohlenwasserstoffe von Methan bis iso-Butan wurde messend verfolgt. Durch Verwendung einer geringen Aufheizgeschwindigkeit von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ grad/min gelang es, diesen Desorptionsprozeß vollständig von einem weiteren, bei höherer Temperatur ablaufenden Gasbildungsprozeß durch chemische Reaktion abzutrennen.

Abb. 28 zeigt ein typisches Versuchsergebnis. Aus dem gemessenen Verlauf der Desorption von Propan aus einer Fettkohle wurde mit Hilfe der Kurve entnommener Werte von T_M und ΔT aus dem Kennlinienfeld in Abb. 9 E und p bestimmt und daraus nach Gl. (40) die gestrichelt eingezeichnete Kurve berechnet. Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Verläufen ist befriedigend. Die Abweichungen zu Beginn der Ausgasung sind auf die Gasabgabe während der Aufbereitung und Lagerung zurückzuführen, wie an „künstlich“ beladenen Kohlen nachgewiesen worden ist. Die Abhängigkeit der Diffusion von der Gasart läßt sich am besten dadurch charakterisieren, daß die Aktivierungsenergie gegen den gaskinetischen Querschnitt aufgetragen wird (Abb. 29). Der steile Anstieg der Aktivierungsenergie oberhalb eines bestimmten Molekularquerschnittes ist für das Verhalten von „Molekularsieben“ charakteristisch. Die an anderen Kohlen isotherm bestimmten Werte für Argon und Stickstoff ¹⁹⁰⁾ fügen sich gut in die mit der nicht-isothermen Methode gefundenen Werte ein. Eine Bestimmung der

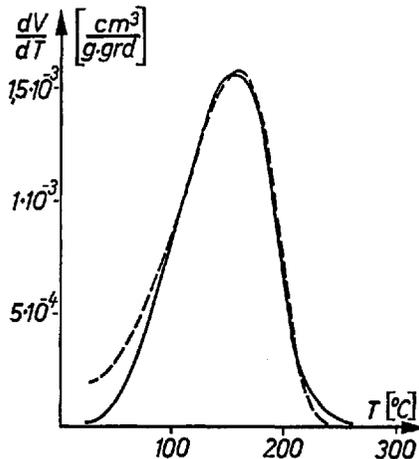


Abb. 28. Für einen durch Diffusion bestimmten Desorptionsprozeß — Propan aus Steinkohle (19,5% Fl. Best., Körnung 0,2–0,3 mm) — stimmen die gemessene und nach Gl. (40) mit $E = 13,0$ kcal/mol, $p = 2,1 \cdot 10^3$ grad $^{-1}$ und $V_0 = 0,17$ cm 3 /g berechnete Kurve überein

Größe D_0 ist im vorliegenden Fall nicht möglich, weil die Diffusion aus den hier untersuchten Steinkohlenkörnern nicht der sich aus der theoretischen Ableitung ergebenden Korngrößenabhängigkeit folgt. Nach Gl. (41) müßte theoretisch p proportional $1/d^2$ sein. Für alle untersuchten Kohlen ist jedoch der Steigungsfaktor β im $\log p/\log d$ -Diagramm deutlich kleiner als zwei. Offenbar sind die Körner noch in unterschiedlichem Maße von größeren Poren durchzogen, in denen die Diffusion schnell abläuft, so daß die homogenen Bezirke, in denen die aktivierte Spaltdiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, geometrisch kleiner als die Korngröße sind. Die Abweichung des Steigungsfaktors β vom theoretischen Wert 2 kann als direktes Maß für die durch große Poren bedingten Inhomogenitäten im Korn angesehen werden ¹⁸⁹⁾.

11.2. Ausheilung von Gitterfehlstellen und Emission von Exoelektronen

Die in diesem Abschnitt angeführten Prozesse sind aufgenommen worden, um auf Analogien bei der Behandlung von Meßergebnissen in der chemischen Kinetik und in speziellen Gebieten der Festkörperphysik hinzuweisen. Es würde allerdings den Rahmen und das Ziel dieser Arbeit sprengen.

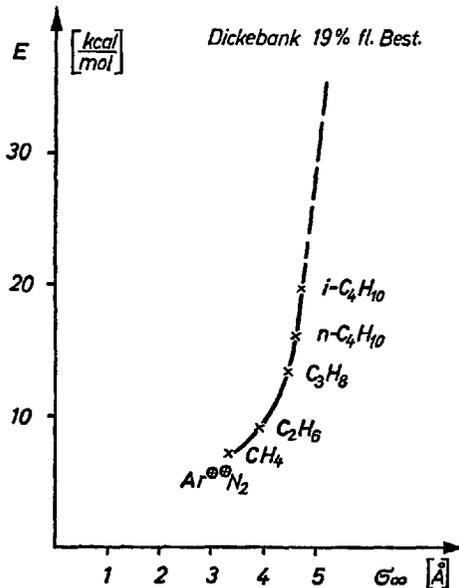


Abb. 29. Die Aktivierungsenergien der Diffusion in Steinkohle (19,5% Fl. Best.) steigen mit dem gaskinetischen Moleküldurchmesser oberhalb 4 Å steil an. Die isotherm gemessenen Diffusionskoeffizienten von Ar und N_2 ¹⁹⁰⁾ fügen sich gut in das Bild ein

gen, eine umfassende Übersicht über die angeschnittene Problemstellung geben zu wollen. Wir verweisen dazu auf die einschlägige Literatur (191–194).

Das erste Beispiel betrifft die *Ausheilung von Gitterfehlstellen*: Die in einem Kristall im Normalfall regelmäßig im Gitter angeordneten Atome können auf verschiedene Arten (Beschluß mit Neutronen, Verformung u.ä.) von ihren Gitterplätzen gerückt werden. Dadurch entstehen sogenannte Gitterfehlstellen, die insbesondere bei tiefen Temperaturen (~ 100 °K) erhalten bleiben. Führt man dem Kristall durch Erwärmung Energie zu, so können die Atome wieder ihre alten Gitterplätze einnehmen. Dieser „Ausheilungsprozeß“ kann z.B. kalorimetrisch oder photoelektrisch gemessen werden, da er unter Abgabe von Energie, z.B. in Form von Wärme oder Lichtquanten, erfolgt. Eine durch Messung der Lumineszenz bei linear mit der Zeit steigender Temperatur gefundene Ausheilkurve in einem NaCl-Kristall nach Neutronenbeschuß bei tiefen Temperaturen zeigt Abb. 30. Die Kurve wurde nach der in Kapitel 5.5 beschriebenen Regressionsanalyse (Gl. (57) bis (59)) für eine

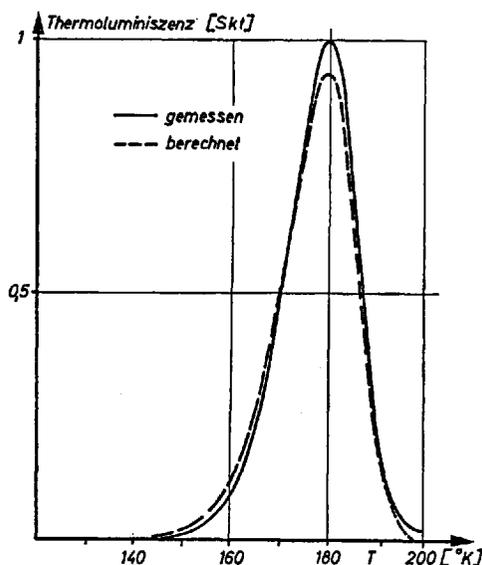


Abb. 30. Die Ausheilung der in einem NaCl-Gitter durch Neutronenbeschuß bei tiefer Temperatur erzeugten Fehlstellen kann durch die Messung der Lumineszenz bei der Erwärmung verfolgt und als Prozeß erster Ordnung gedeutet werden ⁵⁹⁾

$$\begin{aligned}
 10 &\leq m \leq 20 \text{ grad/min} \\
 E &= 0,37 \text{ eV/Atom} \\
 \frac{k_0}{m} &= 3 \cdot 10^9 \text{ grad}^{-1}
 \end{aligned}$$

Reaktion erster Ordnung ausgewertet. Man sieht, daß sie sich befriedigend durch diesen Ansatz beschreiben läßt und findet $E = 8,6 \text{ kcal/mol} \cong 0,37 \text{ eV/Atom}$ und $k_0 \approx 10^{11} \text{ min}^{-1}$, wenn man eine Aufheizgeschwindigkeit von 10 grad/min voraussetzt (m liegt zwischen 10 und 20 grad/min). Die Autoren ermitteln aus dem Anfangsverlauf (Kapitel 5.4) Werte zwischen $0,4$ und $0,46 \text{ eV/Atom}$ ⁵⁹⁾. Das auf der Regressionsanalyse beruhende Verfahren liefert also einen Wert für E , der gut mit den von den Autoren und in einer weiteren Arbeit ¹¹¹⁾ auf andere Weise berechneten übereinstimmt. Das hier diskutierte Vorgehen ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit zur Beschreibung der Ausheilung von Gitterdefekten. In anderen Fällen wird der Vorgang als bimolekulare Reaktion zwischen den homogen verteilten Störstellen aufgefaßt, deren Geschwindigkeit durch Diffusionsvorgänge bestimmt wird ^{124,195)}.

Als *Exoelektronen* bezeichnet man Elektronen, die mit einer bestimmten „Haftstellenenergie“ an Metalloberflächen gebunden sind und sich bei Zuführung von Energie, z. B. Wärme, aus diesen lösen. Die Zahl der bei der Zuführung von Wärme in der Zeiteinheit freigewordenen Elektronen ist der Zahl der vorhandenen Elektronen proportional, d. h. für die Exoelektronen-Emission kann eine Reaktionsordnung $n = 1$ angenommen werden. Als Beispiel sei hier eine Messung an Kupfer ¹¹⁶⁾ behandelt. Durch Bestrahlung mit Röntgenlicht werden Exoelektronen erzeugt, deren Emission bei Erwärmung der Probe mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit mit einem Geiger-Müller-Zählrohr verfolgt werden kann (Abb. 31). Man findet zwei gut unterscheidbare Einzelreaktionen,

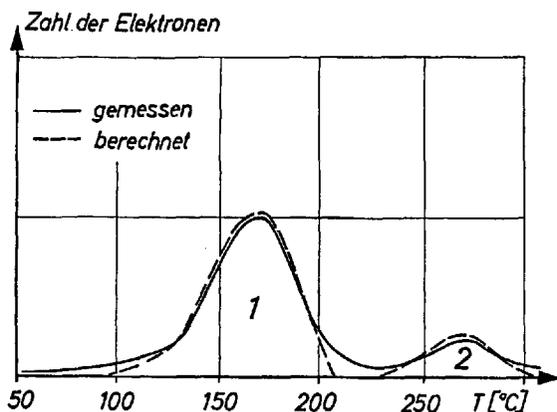


Abb. 31. Die durch Röntgenlicht auf einer Kupferoberfläche erzeugten Elektronen werden bei Wärmezuführung in zwei Prozessen erster Ordnung emittiert ¹¹⁶⁾

$$\begin{array}{ll}
 m = 72 \text{ grad/min} & \\
 E_1 = 0,8 \text{ eV/Atom} & k_{01} = 10^{10} \text{ min}^{-1} \\
 E_2 = 1,6 \text{ eV/Atom} & k_{02} = 10^{15} \text{ min}^{-1}
 \end{array}$$

für die eine Regressionsanalyse (Gl. (57) bis (59)) Aktivierungsenergien von $E_1 = 0,81$ eV/Atom und $E_2 = 1,6$ eV/Atom und Frequenzfaktoren von $k_{01} = 10^{10}$ min⁻¹ und $k_{02} = 10^{15}$ min⁻¹, also im Bereich der Gitterschwingungsfrequenz, ergibt. Die gemessenen Kurven lassen sich durch die mit diesen Werten berechneten gut darstellen. Für weitere bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten gemessene Kurven findet man Aktivierungsenergien für die Haftstellen zwischen 0,73 und 0,93 eV/Atom für die erste Reaktion und zwischen 1,2 und 1,7 eV/Atom für die zweite Reaktion. Die Autoren werten ihre Meßkurven nach der in Kapitel 5.6 beschriebenen Methode aus der Verschiebung des Reaktionsmaximums mit der Aufheizgeschwindigkeit aus und geben Werte um 1,4 eV bzw. 2,0 eV an, die also von den nach der Regressionsanalyse gefundenen nicht unerheblich abweichen. Die von uns gefundenen Werte werden jedoch durch eine andere durchgeführte reaktionskinetische Auswertung¹¹¹⁾ bestätigt, wobei auch die Gründe für die auftretenden Diskrepanzen diskutiert werden.

12. Schlußbemerkung

Die hier diskutierten eigenen, zum Teil noch unveröffentlichten Arbeiten sind in der Bergbau-Forschung GmbH, Essen-Kray, mit finanzieller Unterstützung des Bundesministeriums für Gesundheitswesen und der Kommission der Europäischen Gemeinschaften innerhalb der Forschungsprogramme „Entschwefelung von Feuerungsabgasen“ und „Physik und Chemie der Steinkohle“ durchgeführt worden. Die Autoren danken den Herren Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h.c. *Wilhelm Reerink* und Prof. Dr. rer. nat. *Werner Peters*, Essen-Kray, für die Förderung der Arbeiten und Herrn Prof. Dr. *Klaus Schäfer*, Heidelberg, für die Diskussion dieser Zusammenstellung.

13. Verzeichnis der verwendeten mathematischen Symbole und Abkürzungen

| | |
|------------|--|
| c | Konzentration |
| c_0 | Anfangskonzentration |
| d | Korndurchmesser, s. Gl. (72) |
| d_0 | Korndurchmesser zur Zeit $t = 0$, s. Gl. (72) |
| D | Diffusionskoeffizient, s. Gl. (37) |
| D_0 | Diffusionskoeffizient für $T \rightarrow \infty$, s. Gl. (37) |
| <i>DTA</i> | Differentialthermoanalyse |
| <i>DTG</i> | Differentialthermogravimetrie |

| | |
|-------------------|--|
| E | Aktivierungsenergie |
| E_d | Aktivierungsenergie der Desorption, s. Gl. (9a) |
| E_0 | Schwerpunkt der E -Verteilung, s. Gl. (61b) |
| ΔE | Halbwertsbreite der E -Verteilung, s. Gl. (61b) |
| F | Spülgasgeschwindigkeit |
| Fl. B. | Flüchtige Bestandteile von festen Brennstoffen |
| $I(T)$ | siehe Gl. (11) |
| k | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante |
| k_{g1} | Gleichgewichtskonstante |
| k_0 | Frequenzfaktor |
| $\log k_{00}$ | Schwerpunkt der $\log k_0$ -Verteilung, s. Gl. (61a) |
| $\Delta \log k_0$ | Halbwertsbreite der $\log k_0$ -Verteilung, s. Gl. (61a) |
| k_{0d} | Frequenzfaktor der Desorption, s. Gl. (9a) |
| m | Aufheizgeschwindigkeit |
| n | Reaktionsordnung |
| O | Kugeloberfläche |
| p | Diffusionsparameter, siehe Gl. (41) |
| $p(T)$ | durch gasbildende Reaktion bedingter Partialdruck, s. Gl. (77) |
| p_0 | konstanter Partialdruck, s. Gl. (77) |
| p_{g1} | Gleichgewichtsdruck, s. Gl. (78) |
| r | Kornradius |
| R | allgemeine Gaskonstante |
| S | Formindex zur Bestimmung von n , s. Gl. (42) |
| t | Zeit |
| T | Temperatur |
| T_A | Temperatur des Reaktionsbeginns |
| T_M | Temperaturlage des Reaktionsmaximums |
| T_s | vgl. Gl. (54a) |
| T_0 | Anfangstemperatur |
| T_1, T_2 | Halbwertstemperaturen vgl. Abb. 9 |
| ΔT | Halbwertsbreite vgl. Abb. 9 |
| Θ | Bedeckungsgrad der Oberfläche |
| V | bis zur Zeit t bzw. Temperatur T entwickeltes Volumen |
| V_0 | Endvolumen |
| W | Wärmetönung |
| W | Gewicht zur Zeit t , s. Gl. (54) |
| W_0 | Anfangsgewicht, s. Gl. (54) |
| W_E | Endgewicht, s. Gl. (54) |
| x | Meßgröße, s. Gl. (1) |

14. Literatur

- 1) *Eucken, A., u. M. Jakob*: Der Chemie-Ingenieur, Band III/5, S. 512. Leipzig: Akademische Verlags-Ges. mbH 1940.
- 2) — — Der Chemie-Ingenieur, Band III/5, S. 517. Leipzig: Akademische Verlags-Ges. mbH 1940.
- 3) *Markworth, E., u. G. Mennicken*: In: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 834 ff. (1951).
- 4) *Rohde, W., W. Simonis u. W. Peters*: Berechnung und Messung des instationären Temperaturfeldes bei der Steinkohlenpyrolyse im Koksofen. Brennstoff-Chem. 50, 7/14 (1969).
- 5) *Eucken, A., u. M. Jakob*: Der Chemie-Ingenieur, Band III/5, S. 434/435. Leipzig: Akademische Verlags-Ges. mbH 1940.
- 6) *Hartmann, F., u. K. Zieke*: In: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 5, 43 ff. (1954).
- 7) *Hanbaba, P., u. H. Jüntgen*: Zur Übertragbarkeit von Laboratoriumsuntersuchungen auf geo-chemische Prozesse der Gasbildung aus Steinkohle und über den Einfluß von Sauerstoff auf die Gasbildung. In: Advances in Organic Geochemistry. London: Butterworth 1959.
- 8) *Münzner, H., u. W. Peters*: Adiabatische Oxydation von Steinkohlen zur Charakterisierung ihres Selbstentzündungsverhaltens. Brennstoff-Chem. 50, 249/253 (1969).
- 9) *Helwig, N.*: Untersuchungen über den Einfluß der Korngrößen auf den Ablauf von Kohlenstaubexplosionen. Staub 26, 65/69 (1966).
- 10) *Eucken, A.*: Lehrbuch der chemischen Physik, Bd II, 1, S. 397; 500/517. Leipzig: Akademische Verlagsges. KG 1948.
- 11) *Gaensslen, H., and H. A. E. Mackenzie*: The Kinetics of Reactions in Non-Isothermal Systems. J. Appl. Chem. (London) 5, 552/556 (1955).
- 12) *Garn, P. D.*: Thermoanalytical Methods of Investigation. New York: Academic Press 1965.
- 13) *Wendlandt, W. W. M.*: Thermal Methods of Analysis. New York: J. Wiley & Sons 1964.
- 14) *Redfern, J. P.*: Die Differential-Thermoanalyse. Glas-Instr.-Tech. 10, 467 (1966).
- 15) — Thermal Analysis '65. London: Macmillan & Co. 1965.
- 16) *Mackenzie, R. C., and B. D. Mitchell*: Differential Thermal Analysis. Analyst 87, 420 (1962).
- 17) *Murphy, C. B.*: Differential Thermal Analysis. Anal. Chem. 30, 867 (1958).
- 18) — Differential Thermal Analysis. Anal. Chem. 32, 168R (1960).
- 19) — Differential Thermal Analysis. Anal. Chem. 34, 298R/301 (1962).
- 20) — Thermal Analysis. Anal. Chem. 38, 443R (1966).
- 21) *Borchardt, H. J.*: Differential Thermal Analysis. J. Chem. Educ. 33, 103/107 (1956).
- 22) *Smothers, W. J., and Y. Chiang*: DTA-Differential Thermal Analysis. New York: Chemical Publishing Corporation 1958.
- 23) *McAfee, H. G.*: Thermogravimetric Analysis. ISA Journal, 49, Juli (1965).
- 24) *Duval, Cl.*: Thermogravimetric Analysis. London: Cleaver-Hume 1952.
- 25) — Inorganic Thermogravimetric Analysis. New York: Elsevier Publishing Comp. 1963.
- 26) *Mitchell, B. D., and R. C. Mackenzie*: An Apparatus for Differential-Thermal Analysis under controlled-atmosph. conditions. Clay Minerals Bull. 4, 31/43 (1959).

- 27) Baumgartner, P., et P. Duhaut: Méthode Thermique Différentielle appliquée à l'Etude Cinétique des Réactions. Bull. Soc. Chim. France 1187 (1960).
- 28) Berlin, A., and R. J. Robinson: Thermogravimetric Analysis: Temperature Limits and Rate of Heating. Anal. Chim. Acta 27, 50 (1962).
- 29) Becker, F.: Thermokinetische Meßmethoden. Chem.-Ingr.-Tech. 40, 933/947 (1968).
- 30) Kirsch, H.: Die Anwendung der DTA bei der Kohlenuntersuchung. Brennstoff-Chem. 38, 87/92 (1957).
- 31) Kröger, C., u. A. Pohl: Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Steinkohlengefügebestandteile (Macerale). V. Die calorischen Effekte bei der thermischen Zersetzung. Brennstoff-Chem. 38, 179 (1957).
- 32) Basden, K. S.: Fluidized Bed DTA. Fuel 39, 270 (1960).
- 33) — Low Temperature Reactions in Fluidized Bed Coal Pyrolysis. Fuel 39, 359 (1960).
- 34) Waters, P. L.: Fractional Thermogravimetric Analysis. Anal. Chem. 32, 852/858 (1960).
- 35) Gaines, A. F., and R. G. Partington: DTA of Mixtures of a Low Rank Coal and Various Inorganic Compounds. Fuel 39, 193 (1960).
- 36) Boyer, A. F., u. P. Payen: Bemerkungen zur Untersuchung der Pyrolyse von Steinkohlen mit Hilfe der DTA. Brennstoff-Chem. 41, 104 (1961).
- 37) Wagner-Beeger, S.: Zur Charakterisierung von Niederlausitzer Weichbraunkohlen durch DTA. Beitrag zur kritischen Beurteilung von DTA an organischen Substanzen. Freiburger Forschungsh. A 194, 1 (1961).
- 38) Kessler, M. F., and H. Romovackova: Experiences with DTA of Coal and Coke. Fuel 40, 161 (1961).
- 39) Weltner, M.: Die Derivatographische Analyse der thermischen Zersetzung von Kohlen. Brennstoff-Chem. 42, 40 (1961).
- 40) Luther, H., W. Eisenhut u. O. Abel: Zur DTA von Steinkohlen I. Brennstoff-Chem. 47, 258 (1966).
- 41) Wittels, M.: The DT Analyzer as a Micro-Calorimeter. Am. Mineralogist 36, 615/621 (1951).
- 42) Barshad, I.: Temperature and Heat of Reaction Calibration of the DTA-Apparatus. Am. Mineralogist 37, 667/694 (1952).
- 43) Schwiete, H. E., u. G. Ziegler: Grundlagen und Anwendungsbereiche der dynamischen Differenzkalorimetrie. Ber. Deut. Keram. Ges. 35, 193 (1958).
- 44) Bohon, R. L.: Approximate Heats of Explosion Using DTA. Anal. Chem. 35, 1845 (1963).
- 45) Borchardt, H. J., and F. Daniels: The Application of DTA to the Study of Reaction Kinetics. J. Am. Chem. Soc. 79, 41/46 (1957).
- 46) Koch, E.: Einfaches Differential-Calorimeter zur kinetischen Untersuchung von Lösungsreaktionen zwischen -140 und $+90$ °C. Chem.-Ingr.-Tech. 37, 1004/1010 (1965).
- 47) Linseis, M.: Universelle DTA-Anordnung. Sprechsaal 92, 203 (1959).
- 48) Blumberg, A. A.: Differential Thermal Analysis and Heterogenous Kinetics: The Reaction of Vitreous Silica with Hydrofluoric Acid. J. Phys. Chem. 63, 1129 (1959).
- 49) Hofmeister, B.: Der Entgasungsverlauf bei Kokskohlen. Glückauf 68, 405/411 (1932).
- 50) Jenkner, A., u. E. Hoffmann: Beitrag zur Kenntnis der Glanzkohlen. Brennstoff-Chem. 13, 181/187 (1932).
- 51) Mantel, W., u. H. Hansen: Zusammenhänge und Nutzenanwendung der Ergebnisse aus Laboratorium und Praxis. I. Über das Verhalten von Ruhr-Stein-

- kohlen beim Erhitzen unter Luftabschluß unter besonderer Berücksichtigung der Vorgänge im ‚Plastischen Bereich‘. *Brennstoff-Chem.* **38**, 65/77 (1957).
- 52) *Luther, H., u. B. Bußmann*: Die thermische Zersetzung von Steinkohlen in Abhängigkeit von der Korngröße. I. Mikroskopische und thermogravimetrische Untersuchungen. *Brennstoff-Chem.* **43**, 353 (1962).
 - 53) *Traenckner, K. Ch.*: Volumetrische Untersuchungen zum Entgasungsverhalten von Steinkohlen verschiedenen Inkohlungsgrades. *Bergbau Arch.* **21**, 48/66 (1960).
 - 54) *Luther, H., O. Abel, U. Kett u. K. Ch. Traenckner*: Gravimetrische und volumetrische Messungen zum Entgasungsverhalten von Kohlen. *Brennstoff-Chem.* **41**, 257 (1960).
 - 55) *Karweil, J.*: Private Mitteilungen, 1962.
 - 56) *Peters, W.*: Schnellentgasung von Steinkohlen. Habilitationsschrift, Aachen 1963.
 - 57) *Luft, K. F.*: Über neue Meßverfahren zur Untersuchung der Entgasung und Oxydation von Kohlen. 6. Round-Table-Gespräch über Physikalische Eigenschaften und Reaktionsverhalten von Steinkohle und Koks, Essen 13./14.4.1967.
 - 58) *Chothevich, V., E. Caiikovski u. V. Sashvare*: Latente Deformationsenergien von Metallen bei tiefen Temperaturen. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **96**, 483/486 (1954).
 - 59) *Halperin, A., A. A. Braner, A. Ben Zwi, and N. Kristianpoller*: Thermal Activation Energies in NaCl and KCl Crystals. *Phys. Rev.* **117**, 416/422 (1960).
 - 60) *Lodding, W.*: Gas Effluent Analysis. New York: Marcel Dekker, Inc. 1967.
 - 61) *Hanbaba, P.*: Reaktionskinetische Untersuchungen zur Kohlenwasserstoffentbindung aus Steinkohlen bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten. Dissertation, Aachen 1967.
 - 62) —, *H. Jüntgen u. W. Peters*: Nichtisotherme instationäre Messung der aktivierten Diffusion von Gasen in Festkörpern am Beispiel der Steinkohle. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **72**, 554/562 (1968).
 - 63) *Gohlke, R. S., and H. G. Langer*: Thermal Analysis by Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **37**, No. 10, P. 25A/29A (1965).
 - 64) *van Heek, K. H.*: Studium von Zersetzungsreaktionen bei progressiver Temperaturführung als Voruntersuchung zur Kohlenpyrolyse. Dissertation, Aachen 1965.
 - 65) —, *H. Jüntgen u. W. Peters*: Nicht-isotherme Reaktionskinetik der Kohlenpyrolyse. I. Theoretische und experimentelle Grundlagen, Voruntersuchungen an Carbonsäuren. *Brennstoff-Chem.* **48**, 163/173 (1967).
 - 66) *Romovacek, J., u. J. Malinsky*: Die Reaktionsfähigkeit nicht entgaster Kohlen und ihre Funktion bei der Druckvergasung. *Brennstoff-Chem.* **47**, 28/34 (1966).
 - 67) *Rennhack, R.*: Zur Kinetik der Entgasung von Schmelzkoks. *Brennstoff-Chem.* **45**, 300/305 (1964).
 - 68) *Luther, H., u. R. Gerlach*: Die thermische Zersetzung von Steinkohlen in Abhängigkeit von der Korngröße. IV. Grundlagen reaktionskinetischer Untersuchungen. *Brennstoff-Chem.* **46**, 36/41 (1965).
 - 69) —, *G. Bergmann u. T. N. Sreenivasan*: Versuche zur Bestimmung reaktionskinetischer Größen bei der isothermen Steinkohlenpyrolyse. Teil I: Untersuchungen im Vakuum. *Chem.-Ingr.-Tech.* **40**, 317/323 (1968).
 - 70) *Kröger, C., u. R. Brücker*: Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Steinkohlengefügebestandteile. XIV. Die Hochvakuumzersetzung. *Brennstoff-Chem.* **42**, 245/254 (1961).
 - 71) *Thielens, G. J., and L. Malfait*: An Improved Combined Toepler Pump and Gas Microvolumetric Device. *J. Sci. Instr.* **42**, 28/30 (1965).

- 72) Joy, W. K.: Time-of-Flight Mass Spectrometry. BCURA Monthly Bull. 31, 581/600 (1967).
- 73) Vastola, F. J., and A. J. Pirone: Use of the Laser-Micropyrolysis-Mass-Spectrometer in Studying the Pyrolysis of Coal. Prep. Div. Fuel Chem. Am. Chem. Soc. 10(2), C 53/C 58 (1966).
- 74) Joy, W. K., W. R. Ladner, and E. Pritchard: Laser Heating of Coal Particles in the Source of „Time-of-Flight“ Mass Spectrometer. Nature 217, No. 5129, 640/641 (1968).
- 75) Jüntgen, H., and K. H. van Heek: Gas Release from Coal as a Function of the Rate of Heating. Fuel 47, 103/117 (1968).
- 76) Koch, V.: Entgasung von Steinkohlen bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten und ihre Bedeutung für den Verbrennungsablauf. Dissertation, Aachen 1968.
- 77) —, K. H. van Heek u. H. Jüntgen: Zum Studium nicht-isotherm ablaufender Gas/Feststoff-Reaktionen bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 73, in Vorbereitung (1969).
- 78) Paulik, F., J. Paulik u. L. Erdey: Die Derivatographie. Derivatographische Untersuchungen von Steinkohlen. Bergakademie 8, 413 (1960).
- 79) Torkar, K., K. Lasser u. H. P. Fritzer: Zur Methodik der kombinierten dynamischen Differenz-Kalorimetrie mit Simultaneichung und Thermogravimetrie. Sprechsaal 95, Nr. 10, S. 239 (1962).
- 80) Wiedemann, H. G.: Universelles Meßgerät für gravimetrische Untersuchungen unter veränderlichen Bedingungen. Thermogravimetrische Untersuchungen VI. Chem.-Ingr. Tech. 36, 1105/1114 (1964).
- 81) Wendlandt, W. W., and T. Southern: An Apparatus for Simultaneous Gas Evolution Analysis and Mass Spectrometric Analysis. Anal. Chim. Acta 32, 405/410 (1965).
- 82) Langer, H. G., R. S. Gohlke, and D. H. Smith: Mass Spectrometric DTA. Anal. Chem. 37, 433 (1965).
- 83) Cano, G.: Simultaneous Thermogravimetry and Gas Analysis. Application to the Study of the Decomposition of Calcium Oxalate. Bull. Soc. Chim. France 2540/2542 (1963).
- 84) Bancroft, C. M., and H. D. Gesser: A Combined Automatic Thermal Balance and Pressure Gauge for Thermogravimetric Analysis. J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1537/1543 (1965).
- 85) Jacobs, P. W. M., and F. C. Tompkins: In W. E. Garner, The Chemistry of the Solid State, S. 198/212. New York: Academic Press., Inc. 1955.
- 86) Coats, A. W., and J. P. Redfern: Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. Nature 201, Jan. 4, S. 68/69 (1964).
- 87) Hyatt, E. P., I. B. Cutler, and M. E. Wadsworth: Calcium Carbonate Decomposition in Carbon Dioxide Atmosphere J. Am. Ceram. Soc. 41, 70/74 (1958).
- 88) Cremer, E., u. W. Nitsch: Über die Geschwindigkeit der CaCO₃-Zersetzung in Abhängigkeit vom CO₂-Druck. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 66, 697/702 (1962).
- 89) Eucken, A.: Lehrbuch der chemischen Physik, Bd. II,1, S. 417ff. Leipzig: Akademische Verlagsges. KG 1948.
- 90) Slater, N. B.: Theory of Unimolecular Reactions. Ithaca: Cornell University Press 1959.
- 91) Frost, A. A., u. R. G. Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Weinheim: Verlag Chemie 1964.
- 92) Polanyi, M., u. E. Wigner: Über die Interferenz von Eigenschwingungen als Ursache von Energieschwankungen und chemischer Umsetzung. Z. Physik. Chem. A 139, 439/452 (1928).

- 93) *Marcus, R. A.*: Unimolecular dissociations and free-radical recombination reactions. *J. Chem. Phys.* **20**, 359/364 (1952).
- 94) *Wicke, E.*: Trennungsenergien einzelner Bindungen. *Ergeb. Exakt. Naturw.* **1/88** (1942).
- 95) *Hastings, C.*: Approximations for Digital Computers. Princeton: University Press 1955.
- 96) *Madelung, E.*: Mathematische Hilfsmittel des Physikers, 5. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1953.
- 97) *Peters, W.*, u. *H. Jüntgen*: Die Diffusion als beherrschender Vorgang bei technischen Reaktionen an Kohle und Koks. *Brennstoff-Chem.* **46**, 56 (1965).
- 98) — — Einfluß der Hohlraumstruktur auf Gas/Feststoff-Reaktionen an Steinkohle. *Chem.-Ingr.-Tech.* **40**, 1039/1044 (1968).
- 99) *Crank, J.*: Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press 1956.
- 100) *Barrer, R. M.*: Diffusion in and through Solids. Cambridge: University Press 1951.
- 101) *Schilling, H. D.*: Die Sorptionskinetik von Methan an Steinkohlen als physikalisch-chemisches Grundphänomen der Ausgasung hereingewonnener Kohlen. Dissertation, Aachen 1965.
- 102) —, *H. Jüntgen* u. *W. Peters*: Die Sorptionskinetik von Methan an Steinkohlen als Grundlage des Ausgasungsprozesses. *Glückauf-Forschungsh.* **27**, 203/214 (1966).
- 103) *van Heek, K. H.*, u. *H. Jüntgen*: Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter aus nicht-isothermen Messungen. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **72**, 1223/1231 (1968).
- 104) *Kissinger, H. E.*: Reaction Kinetics in DTA. *Anal. Chem.* **29**, 1702/1706 (1957).
- 105) *Horowitz, H. H.*, and *G. Metzger*: A New Analysis of Thermogravimetric Traces *Anal. Chem.* **35**, 1464 (1963).
- 106) *van Krevelen, D. W.*, *C. van Heerden*, and *F. J. Huntjens*: Physicochemical Aspects of the pyrolysis of coals and related organic compounds. *Fuel* **30**, 253 (1951).
- 107) *Jüntgen, H.*: Reaktionskinetische Überlegungen zur Deutung von Pyrolyse-Reaktionen. *Erdöl Kohle* **17**, 180/186 (1964).
- 108) *Hanbaba, P.*, *H. Jüntgen* u. *W. Peters*: Nicht-isotherme Reaktionskinetik der Kohlenpyrolyse. II. Erweiterung der Theorie der Gasabspaltung und experimentelle Bestätigung an Steinkohlen. *Brennstoff-Chem.* **49**, 368/376 (1968).
- 109) *Fuoss, R. M.*, *I. O. Salyer*, and *H. S. Wilson*: Evaluation of Rate Constants from Thermogravimetric Data. *J. Appl. Polymer Sc. Pt. A* **2**, 3147 (1964).
- 110) *Piloyan, G. O.*, *J. D. Ryabchikov*, and *O. S. Novikova*: Determination of Activation Energies of Chemical Reactions by DTA. *Nature London*, Nr. 5067, S. 1229 (1966).
- 111) *Balarin, M.*, u. *A. Zetzsche*: Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Beweglichkeit von Gitterdetekten durch zeitlineares Aufheizen. *Phys. Stat. Sol.* **2**, 1670 (1962).
- 112) *Freeman, S.*, and *B. Carroll*: The application of Thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate. *J. Phys. Chem.* **62**, 394/397 (1958).
- 113) *Ingraham, T. R.*, and *P. Marier*: Activation Energy Calculation from a Linearly-Increasing-Temperature-Experiment. *Can. J. Chem. Eng.* **42**, 161/163 (1964).
- 114) *van Heek, K. H.*, *H. Jüntgen* u. *W. Peters*: Kinetik nicht isotherm ablaufender Reaktionen am Beispiel thermischer Zersetzungsreaktionen. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **71**, 113/121 (1967).

- 115) *Kissinger, H. E.*: Variation of Peak Temperature with Heating Rate in DTA. *J. Res. Nat. Bur. St.* 57, 217 (1956).
- 116) *Birgfellner, H.*, u. *H. Müller*: Zur Temperaturabhängigkeit der Exoelektronenemission *Acta Phys. Austriaca* 1, 456 (1961).
- 117) *Reed, R. L.*, *L. Weber*, and *B. S. Gottfried*: DTA and Reaction Kinetics. *Ind. Eng. Chem. F* 4, 38/46 (1965).
- 118) *Thompson, D. S.*: DTA and Reaction Kinetics. *Ind. Eng. Chem. F* 5, 286 (1966).
- 119) *Reed, R. L.*, *B. S. Gottfried*, and *L. Weber*: Differential Thermal Analysis and Reaction Kinetics. *Ind. Eng. Chem. F* 5, 287 (1966).
- 120) *Sizmann, R.*, u. *A. Franck*: Reaktionskinetische Probleme der chemischen Technik IX und X. Vereinfachte Auswertungsverfahren III + IV. *Chem. Ztg.* 87, 347/358, 431/439 (1963).
- 121) *Franck, A.*: Zur Reaktionskinetik bei veränderlichem Temperaturverlauf. *Chem. Ztg.* 88, 691/702 (1964).
- 122) *Jüntgen, H.*, u. *K. Ch. Traenckner*: Die Entgasung von oxydierten Steinkohlen. *Brennstoff-Chem.* 45, 106/114 (1964).
- 123) *Meyer, A. G.*: Nicht lineare Ausgleichung von Reaktionsverläufen bei linearer Aufheizung. Vortrag im Mathematischen Institut der TU Clausthal, 17. 12. 1965.
- 124) *Gevers, R.*, *I. Nihoul*, and *L. Stals*: On the Analysis of Experimental Data on Point Defect Recovery. *Phys. Stat. Sol.* 15, 701/723 (1966).
- 125) *Balarin, M.*, *R. Rattke* u. *A. Zetzsche*: Zur Auswertung isochroner Ausheilkurven. *Phys. Stat. Sol.* 22, 123 (1967).
- 126) *Godsave, G. A. E.*: Studies of the Combustion of Drops in a Fuel Spray — The Burning of Single Drops of Fuel. 4th Symposium on Combustion, Paper 103. Baltimore: William and Wilkins 1953.
- 127) *Koch, V.*, *H. Jüntgen* u. *W. Peters*: Nicht-isotherme Reaktionskinetik. III. Zum Ablauf der Kohlenpyrolyse bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten. *Brennstoff-Chem.* 50, im Druck (1969).
- 128) *Hills, A. W. D.*: The Prediction of Packed-Bed Reactions rates from the Results of Single-Sphere Experiments. Joint Meeting on the Engng. of Gas-Solid-Reactions, 24./26. 4. 1968 Brighton, England.
- 129) *Hedden, K.*: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 10, S. 362/75. München-Berlin: Urban und Schwarzenberg 1958.
- 130) *Freund, F.*: Zur thermischen Stabilität von Hydroxiden. *Fortschr. chem. Forsch.* 10, 347/373 (1968).
- 131) *Murray, P.*, and *J. White*: Kinetics of the thermal decomposition of clay minerals. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 54, 151/187 (1955).
- 132) *Vaughan, F.*: Energy Changes when Caolin Minerals are Heated. *Clay Minerals Bull.* 2, 265/274 (1955).
- 133) *Murray, P.*, and *J. White*: Kinetics of the Thermal Dehydration of Clays IV. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 54, 204 (1955).
- 134) *Cremer, E.*, u. *W. Nitsch*: Beitrag zur Kinetik der Abbau- und Aufbaureaktion von CaCO_3 . *Tonind.-Ztg. Keram. Rundschau* 83, 579/586 (1959).
- 135) *Vallet, P.*, et *A. Richer*: Sur l'énergie d'activation de la pyrolyse du carbonate de calcium pulvérulent effectuée dans azote. *Compt. Rend.* 246, 2132/2133 (1958).
- 136) *Bružs, B.*: Velocity of Thermal Decomposition of Carbonates. *J. Phys. Chem.* 30, 680/693 (1926).
- 137) *Bancroft, G. M.*, and *H. D. Gesser*: A Combined Automatic Thermal Balance and Pressure Gauge for Thermogravimetric Analysis. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 1537/1543 (1965).

- 138) *Gregg, S. J., and R. T. Razouk*: The Kinetics of the Thermal Decomposition of Magnesium Hydroxide. *J. Chem. Soc. S.* 36/S. 44 (1949).
- 139) *Britton, H. T. S., S. J. Gregg, and G. W. Winsor*: The Calcination of Dolomite. I. The Kinetics of the Thermal Decomposition of Calcite and Magnesite. *Trans. Faraday Soc.* 48, 63/69 (1952).
- 140) *Hüttig, G., u. H. Kappel*: Die Kinetik des thermischen Zerfalls von Calciumcarbonat. *Angew. Chem.* 53, 57/59 (1940).
- 141) *Zawadzki, J., and S. Bretsznajder*: Mechanism of Reactions of the Type: Solid = Solid + Gas. *Trans. Faraday Soc.* 34, 951/959 (1938).
- 142) *Britton, H. T. S., S. J. Gregg, and G. W. Winsor*: The Calcination of Dolomite. II. The Thermal Decomposition of Dolomite. *Trans. Faraday Soc.* 48, 70/75 (1952).
- 143) *Hayward, D. O., and B. M. W. Trapnell*: *Chemisorption*, p. 141 ff. London: Butterworths 1964.
- 144) *Svetlanović, R. I., and Y. Amenomiya*: Application of a Temperature-Programmed Desorption. *Tech. Catalyst Stud. Advan. Catal.* 17, 103/149 (1967).
- 145) *Carter, G.*: Thermal Resolution of Desorption Energy Spectra. *Vacuum* 12, 245/254 (1962).
- 146) *Redhead, P. A.*: Thermal Desorption of Gases. *Vacuum* 12, 303/311 (1962).
- 147) *Sülzer, B.*: Private Mitteilung 1968.
- 148) *Jüntgen, H.*: Verfahren zur trockenen Abscheidung von SO₂ aus Abgasen. *Chem.-Ingr.-Tech.* 38, 734/736 (1966).
- 149) *Wickert, K.*: Versuche zur Entschwefelung vor und hinter dem Brenner zur Verringerung des SO₂-Auswurfs. *Mitt. Ver. Großkesselbesitzer* 83, 74/82 (1963).
- 150) *Zentgraf, K. M.*: Beitrag zur SO₂-Messung in Rauchgasen und zur Rauchgasentschwefelung mit Verbindungen der Erdalkalimetalle. *Fortschr. Ber. VDI-Z. Reihe 3, Nr. 22* (1967).
- 151) *van Heek, K. H., and H. Jüntgen*: A Contribution Concerning Kinetics and Mechanism of Calcination and Reaction of Carbonates with SO₂ under Non Isothermal Conditions. Vortrag auf dem „Limestone Symposium“ St. Petersburg, Florida, USA, Dezember 1967.
- 152) *Pechkovskij, V. V., A. N. Ketov, T. G. Malceva u. V. G. Pridatcenkov*: Thermographische Untersuchung der Wechselwirkung zwischen SO₂ und CaCO₃ in einer oxydierenden Atmosphäre. *Izv. Vysshikh Uchebn. Zavednii, Khim. i Khim. Technol.* 991/996 (1963).
- 153) *van Heek, K. H., H. Jüntgen u. M. Krueel*: In Vorbereitung.
- 154) *Krueel, M., u. H. Jüntgen*: Reaktion von Dolomitkalk und anderen Erdkaliverbindungen mit dem SO₂ der Rauchgase in einer Flugstaubwolke. *Chem.-Ingr. Tech.* 39, 607/613 (1967).
- 155) *Jüntgen, H., u. W. Peters*: Neuere Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Abgasentschwefelung. *Staub* 28, 89/93 (1968).
- 156) *Dratwa, H., u. H. Jüntgen*: Rauchgasentschwefelung mit Adsorptionskoksen unterschiedlicher Eigenschaften. *Staub* 27, 301/307 (1967).
- 157) — — u. *W. Peters*: Bindungsmechanismus von Schwefeloxiden an Adsorptionskoksen für eine „trockene“ Abgasreinigung. *Chem.-Ingr.-Tech.* 39, 949/955 (1967).
- 158) *Boehm, H. P.*: Funktionelle Gruppen an Festkörper-Oberflächen. *Angew. Chem.* 78, 617/628 (1966).
- 159) *Jüntgen, H., u. K. H. van Heek*: Oberflächenoxide aus Koksen aus unterschiedlichem Ausgangsmaterial. Vortrag 7. Int. Kohlenwiss. Tagung, Prag 1968.
- 160) *Romováček, J., and J. Malinský*: Measurement of the Reactivity of Semicoke during its Formation by Carbonization. *Fuel* 46, 275/281 (1967).

- 161) *Peters, W.*: Vergleich von Reaktionsfähigkeitsmessungen an Koks. Glückauf 96, 997/1006 (1960).
- 162) —, u. *G.-W. Lask*: Zur Reaktivität von Koks. II. Abhängigkeit von Stückgröße und Lage im Koksofen. Brennstoff-Chem. 42, 323/328 (1961).
- 163) *Anderson, D. A.*, and *E. S. Freeman*: The Kinetics of the Thermal Degradation of Polystyrene and Polyethylene. J. Polymer Sci. 54, 253/260 (1961).
- 164) *Doyle, C. D.*: Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data J. Appl. Polymer Sci. 5, 285 (1961).
- 165) *Carroll, B.*, and *E. P. Manche*: Kinetic Parameters from Temperature-Programmed Reactions: The Pyrolysis of Polytetrafluorethylene. J. Appl. Polymer Sci. 9, 1895 (1965).
- 166) *Anderson, D. A.*, and *E. S. Freeman*: The Kinetics of the Thermal Degradation of the Synthetic Styrenated Polyester, Laminac 4116. J. Appl. Polymer Sci. 1, 192/199 (1959).
- 167) *Huch, G.*, and *J. Karweil*: Physikalisch-chemische Probleme der Inkohlung. Brennstoff-Chem. 36, 1/11 (1955).
- 168) *Reerink, W.*, u. *W. Peters*: Leitgedanken für die Entwicklung neuer Verfahren zur thermischen Kohleveredlung. Brennstoff-Chem. 46, 330/343 (1965).
- 169) *Ladner, W. R.*: High Temperatures and Coal. BCURA Monthly Bull. 28, 281/301 (1964).
- 170) *van Heek, K. H.*, u. *H. Jüntgen*: Neuere Forschungsergebnisse zur thermischen Zersetzung von Steinkohlen. Chemie Anlagen und Verfahren 6, 39/42 (1969).
- 171) *Jüntgen, H.*, u. *K. H. van Heek*: Fortschritte der Forschung auf dem Gebiet der Steinkohlenpyrolyse. Brennstoff-Chem. 50, 172/178 (1969).
- 172) *van Heek, K. H.*: Neue Erkenntnisse über die Steinkohlenpyrolyse und ihre Nutzung im Bergbau. Glückauf 105, 155/160 (1969).
- 173) *Jones, W. J.*: The Thermal Decomposition of Coal. J. Inst. Fuel 37, 3 (1964).
- 174) *Yellow, P. C.*: Kinetics of the thermal decomposition of coal. BCURA Monthly Bull. 29, 285/308 (1965).
- 175) *Hanbaba, P.*, *K. H. van Heek, H. Jüntgen* u. *W. Peters*: Neuere Arbeiten der Bergbau-Forschung über die Gasabspaltung bei der Steinkohlenpyrolyse. Glückauf-Forschungsh. 30, 39/44 (1969).
- 176) *Pitt, G. J.*: The Kinetics of the Evolution of Volatile Products from Coal. Fuel 41, 267 (1962).
- 177) *Peters, W.*, and *H. Bertling*: Kinetics of the Rapid Degasification of Coals. Fuel 44, 317/331 (1965).
- 178) *Luther, H.*, u. *S. Traustel*: Die thermische Zersetzung von Steinkohlen im Abhängigkeit von der Korngröße. II. Ein Beitrag zur Theorie der Erwärmung und Entgasung. Brennstoff-Chem. 44, 65 (1963).
- 179) *Berkowitz, N.*: A Physical Approach to the Theory of Coking. Fuel 28, 97/102 (1949).
- 180) — Mechanisms of Coal Pyrolysis. Fuel 39, 47/58 (1960).
- 181) *Reerink, W.*: Die Veredlung der Steinkohle. In: *Winnacker-Küchler*, Chemische Technologie, 2. Aufl. Bd. 3, 1959. Organische Technologie I.
- 182) *Glasstone, S.*, *K. J. Laidler*, and *H. Eyring*: The Theory of Rate Processes, S. 391, 525. New York: McGraw-Hill Book Co. 1941.
- 183) *Ehrlich, G.*: Low Temperature Chemisorption I and II. J. Chem. Phys. 34, 29 (1961).
- 184) *Redhead, P. A.*: Chemisorption on Polycrystalline Tungsten. Trans. Faraday Soc. 57, 641 (1961).

- 185) *Yakerson, V. I., V. V. Rozanov, and A. M. Rubinshtein*: Thermodesorption Studies on Adsorbate — Adsorbent Interaction. *Surface Science* **12**, 221/246 (1968).
- 186) *Barrer, R. M., and D. W. Brook*: Molecular Diffusion in Chabazite, Mordenite and Levynite. *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1049/1059 (1953).
- 187) *Kington, G. L., and W. Laing*: The Crystal Structure of Chabazite and its Sorptine Properties. *Trans. Faraday Soc.* **51**, 287 (1955).
- 188) *Zwietering, P., I. Overeem, and D. W. van Krevelen*: Chemical Structure and Properties of Coal. XIII — Activated Diffusion of Gases in Coal. *Fuel* **35**, 66/70 (1956).
- 189) *Jüntgen, H., P. Grünelee, M. Teichmüller u. D. Zündorf*: Eigenschaften tektonisch gestörter Steinkohlen. I. Beziehungen zwischen mikroskopischer und submikroskopischer Hohlraumstruktur. II. Kinetik der Methansorption. *Brennstoff-Chem.* **50**, 40/45; 304/309 (1969).
- 190) *Nandi, S. P., and P. L. Walker*: The Diffusion of Nitrogen and Carbon Dioxide from Coals of Various Ranks. *Fuel* **43**, 385/393 (1964).
- 191) *Garlick, G. F. J.*: Luminescence. *Handbuch der Physik*, Band 26, S. 1/128. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958.
- 192) *Curie, D.*: Luminescence in Crystals. London: Methuen & Co., Ltd. 1963. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1963. Übersetzt von *G. F. J. Garlick*.
- 193) *Bohun, A.*: Exoelectron Emission of Solids. *Czech. J. Phys.* **11**, 819/827 (1961).
- 194) *Brotzen, F. R.*: Emission of Exoelectrons from Metallic Materials. *Phys. Stat. Sol.* **22**, 9 (1967).
- 195) *Waite, T. R.*: Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion-Limited Reactions. *Phys. Rev.* **107**, 463 (1957); Diffusion-Limited Annealing of Radiation Damage in Radium. *Phys. Rev.* **107**, 471 (1957).

Eingegangen am 8. April 1969