

## Stofftransport und Makrokinetik

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

Der überwiegende Teil aller in der chemischen Industrie durchgeführten Reaktionen läuft unter heterogenen Bedingungen ab. Dabei stellen die heterogen-katalysierten Gasreaktionen den wichtigsten Typ der Mehrphasensysteme dar. Ihrer industriellen Bedeutung nach folgen Systeme, in denen flüssige Komponenten vorhanden sind und die kontinuierliche Phase bilden. Die kontinuierliche Phase ist die Phase, in der die andere bzw. die anderen Phasen verteilt sind. Dazu zählen das Zweiphasensystem Gas/Flüssigkeit sowie das Dreiphasensystem Gas/Flüssigkeit/Feststoff. Die Aufrechterhaltung der flüssigen Phase hat zahlreiche reaktionstechnische Vorteile:

- Durch Verzicht auf das Überführen flüssiger hochsiedender Edukte in die Gasphase kann Verdampfungsenergie eingespart werden.
- Bei vielen organischen Zwischenprodukten ist ein Verdampfen schon wegen einer thermischen Zersetzung nicht möglich. Eine Gasphasenreaktion könnte somit nur bei Unterdruck, beziehungsweise unter Verwendung eines mit Edukt gesättigten Trägergasstroms durchgeführt werden. Derartige Vorgehensweisen sind unwirtschaftlich.
- Bei exothermen Reaktionen wird eine gute Wärmeabführung durch die hohe Wärmekapazität der Flüssigkeit erreicht.

Chemische Umsetzungen in mehrphasigen Systemen sind stets Kombinationen von chemischer Reaktion sowie Stoff- und Wärmetransportvorgängen. Während bei Gas/Feststoff-Systemen durch gesicherte Korrelationen eine reaktionstechnische Auslegung unproblematisch ist, treten bei heterogenen Flüssigphasensystemen Phänomene auf, die eine Reaktorauslegung erschweren. So können beispielsweise wichtige Fragestellungen zur Hydrodynamik nicht befriedigend beantwortet werden. Beim intensiven Durchmischen der Phasen kann weder die Größe der gebildeten Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit noch die Relativgeschwindigkeit zwischen Flüssigkeit und suspendiertem Feststoff ermittelt werden. Die Kenntnis dieser Größen ist jedoch für die reaktionstechnische Deutung von Dreiphasensystemen notwendig.

Im Praktikumsskript "Makrokinetik" werden Ansätze zur reaktionstechnischen Auslegung von heterogenen Systemen mit (in einer Flüssigkeit als kontinuierliche Phase) suspendiertem Katalysator vorgestellt. Gasförmige Edukte, die am suspendierten Katalysator abreagieren, müssen in der Trägerflüssigkeit gelöst und zum Katalysator transportiert werden. Während die Konvektionsvorgänge vergleichsweise schnell ablaufen und nicht zur Limitierung der Geschwindigkeit der Reaktion führen, stellen Diffusionsprozesse oftmals den geschwindigkeitslimitierenden Schritt dar. Derartige Diffusionsvorgänge treten sowohl in den laminar fließenden Filmen der Phasengrenzflächen als auch in den Poren des porösen Katalysators auf<sup>#</sup>. Im allgemeinen werden sich dabei chemische Reaktion und Transportvorgänge gegenseitig überlagern und beeinflussen. Die "Makrokinetik" beschreibt dieses Zusammenspiel.

---

<sup>#</sup> Wie bereits im Skript "Heterogene Katalyse" beschrieben, muss zwischen Normal-, Knudsen- und konfigurer Diffusion unterschieden werden. Bei der Beschreibung makrokinetischer Zusammenhänge wird sowohl in den Lehrbüchern als auch in diesem Skript davon ausgegangen, dass die Normaldiffusion relevant ist.

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

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

Die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses kann durch jeden einzelnen Teilschritt limitiert werden. Deshalb muss bei der Erstellung eines kinetischen Gesetzes die Geschwindigkeit der Einzelschritte gemessen, ggf. abgeschätzt werden.

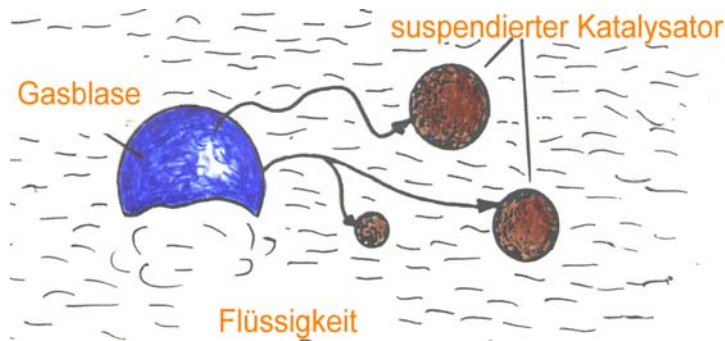


Abb.1: Darstellung des Stofftransports eines gasförmigen Reaktanden vom Kern der Gasblase in das Porengefüge der Katalysatorkörner

In der Abb. 2 ist der resultierende Konzentrationsverlauf der Komponente  $i$  dargestellt.

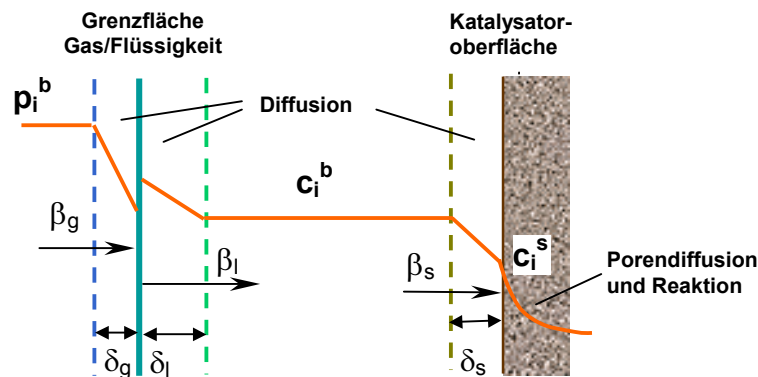


Abb.2: Konzentrationsverlauf in Dreiphasensystemen

## 2 Kinetik von Stofftransportvorgängen

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

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

Bei den Stoffübergangskoeffizienten wird unterschieden zwischen:

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

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

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

### 2.1 Stoffübergänge an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit

Ein weitverbreitetes Modell zur Beschreibung der Stoffübergänge basiert auf der Filmtheorie. Dabei wird angenommen, dass sich an den Phasengrenzflächen Filme ausbilden, in denen das jeweilige Fluid parallel der Phasengrenzfläche fließt. Der Stofftransport senkrecht dazu erfolgt allein durch molekulare Diffusion und wird durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben:

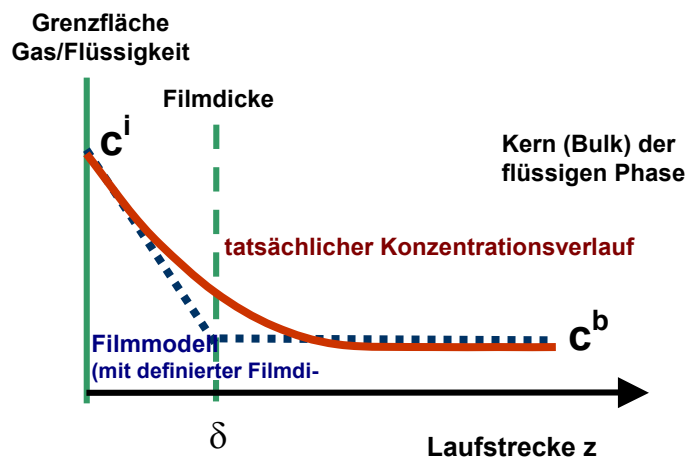
$$\frac{dn_A}{dt} = -A D_{1,2}^L \frac{dc_A}{dz} \quad \Leftrightarrow \quad \dot{n}_A/A = \frac{D_{1,2}^L}{\delta} (c_A^i - c_A^b) \quad (1)$$

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

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

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

Abb. 3.: Mikroskopisches Bild für den flüssigkeitsseitigen Stoffübergang. Die Kernkonzentration  $c^b$  ist eine Messgröße; die Steigung  $(dc/dz)_{z=0}$  resultiert, entsprechend dem 1. Fickschen Gesetz, aus der messbaren Absorptionsrate. Somit ist  $\delta_L$  exakt festgelegt.



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

Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Filmmodells ist die Ausbildung eines stationären Konzentrationsprofils innerhalb des Grenzfilms. Dieses ist nur gewährleistet, wenn der laminar strömende Film nicht durch das Eindringen von Fluidelementen gestört wird. Bei hoher Durchmischung ist ein derartiges Eindringen unvermeidbar. Der Stofffluß eines Gases in eine flüssige Phase hinein muss unter diesen Bedingungen durch instationäre Stoffübergangsmodelle beschrieben werden. Higbie hat ein Modell vorgeschlagen, bei dem Fluidelemente an der Phasengrenzfläche nach einer modelleigenen Kontaktzeit mittels Queraustausch durch neue Elemente aus dem Kern der Flüssigkeit ersetzt werden. Während der Kontaktzeit diffundiert das Gas in das Fluidelement. Die Kontaktzeit (modelleigener Parameter) ist so zu wählen, dass sich kein stationäres Konzentrationsprofil ausbilden kann. Aus der Massebilanz für das absorbierte Gas resultiert eine Gleichung, in der der Stoffübergangskoeffizient proportional der Wurzel aus dem Diffusionskoeffizienten ist:  $\beta_L \propto (D_{1,2}^L)^{0.5}$

Es wurden eine Reihe weiterer Stoffübergangsmodelle entwickelt, bei denen die Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten vom Diffusionskoeffizienten zwischen den beiden beschriebenen Grenzen liegt.  $\beta_L \propto (D_{1,2}^L)^{0.5 \text{ bis } 1.0}$

Bei der Erarbeitung eines kinetischen Ansatzes sollte abgeschätzt werden, in welchem Rahmen sich die Diffusionskoeffizienten ändern und mit welcher Genauigkeit diese Änderung erfaßt werden kann. Oft wird es ausreichen, den Stoffübergang mit Hilfe des Filmmodells zu beschreiben. Ändern sich die Diffusionskoeffizienten signifikant<sup>##</sup>, muss die Relativgeschwindigkeit zwischen Flüssigkeit und Gasphase Auskunft über die Anwendbarkeit des einen oder anderen Modells geben. Dabei gilt als Faustregel, dass Kleinblasen sich relativ zur Flüssigkeit nicht bewegen, also das Filmmodell gültig ist, und dass beim Auftreten von Großblasen instationäre Stoffübergangsmodelle (zum Beispiel das Higbie-Modell) zutreffen.

Unabhängig von der Wahl des Modells gilt, dass beim Stoffübergang die Stoffflußdichte proportional zur Differenz zwischen der Konzentration im Kern des Fluids und der an der Phasengrenzfläche ist. Die Konzentration an der Phasengrenzfläche ist allerdings experimentell nicht zugänglich. Deshalb ist es hilfreich, dass die Beschreibung des Gasstroms vom Kern der Gasphase in den Kern der Flüssigkeit (**Stoffdurchgang**) ohne Kenntnis der Konzentrationen an der Phasengrenzfläche möglich ist. Voraussetzung ist allerdings, dass sich an der Phasengrenzfläche das Phasengleichgewicht spontan einstellt und stationäre Bedingungen vorliegen. Bei der formelmäßigen Beschreibung des Stoffdurchgangs ist wiederum die Stoffflußdichte proportional zum treibenden Konzentrationsgefälle (Differenz zwischen der mit dem Partialdruck des Gases im Kern der Gasphase zu errechnenden Gleichgewichtskonzentration ( $H_{12}c_A^* = p_A^b$ ) und der Gaskonzentration im Kern der Flüssigkeit ( $c_A^b$ )). Als Proportionalitätskonstante wurde der Stoffdurchgangskoeffi-

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

<sup>##</sup> Zum Beispiel ist  $D_{H_2, H_2O}^L / D_{N_2, H_2O}^L = 0.927 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} / 0.259 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (bei 1 bar und 307 K)  
im Vergleich zu  $D_{O_2, H_2O}^L / D_{N_2, H_2O}^L = 0.357 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} / 0.364 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (bei 1 bar und 352 K)

zient ( $k_L$ ) eingeführt.  $k_L$  kann als reziproker Wert für den dem Stoffdurchgang entgegen wirkenden Widerstand aufgefasst werden, der sich additiv aus den Einzelwiderständen für den gasseitigen und flüssigkeitsseitigen Stoffübergang errechnet. Es ergeben sich folgende Gleichungen:

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

mit:

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

Häufig ist der gasseitige Stoffübergangswiderstand zu vernachlässigen, so dass gilt:

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

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

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

**Aufgabe: Leiten Sie die Gleichungen (3) und (4) her !**

## 2.2 Stoffübergang an der Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Feststoff

Ähnlich den Stoffübergängen an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit ist der Stoffübergang an der Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Feststoff mit Hilfe der Filmtheorie zu beschreiben. Bei der diffusionsbedingten Reaktionshemmung wird zwischen Stofftransport der Reaktanden aus der Gasphase zur äußeren Katalysatoroberfläche (Filmdiffusion) und Diffusion in den Poren des Katalysators unterschieden. Wenn die Filmdiffusion geschwindigkeitsbestimmend wird, verläuft der Prozeß nach der Gleichung

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

Hierbei bezieht sich  $s^{ex}$  auf eine Einheit der äußeren Oberfläche des Katalysators,  $\beta_s$  ist der Stofftransportkoeffizient,  $c_A^b$  ist die Konzentration des Reaktanden A im konvektiv vermischten Kernstrom (bulk) der fluiden Phase und  $c_A^{ex}$  ist die Konzentration an der äußeren Oberfläche des Katalysators. Die Größe  $\beta_s$  ist von den hydrodynamischen Bedingungen abhängig, die (in der Suspension) durch die Differenzgeschwindigkeit zwischen aufgewirbelten Feststoffteilchen und umgebendem Fluid bestimmt werden. Diese Geschwindigkeit ist praktisch nicht zu ermitteln. Im allgemeinen wird bei der Berechnung (mit Hilfe der Ähnlichkeitstheorie) auf dimensionslose Parameter zurückgegriffen. In die den Stoffübergang beschreibende Kriteriengleichung sind die Sherwood-, die Schmidt- und die Reynolds-Zahl enthalten. Allgemein gilt:

$$2 < Sh < 2 + 0.76 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (8)$$

mit:

$$Sh = \beta_s d / D_{1,2} \quad (\hat{=} \frac{\text{Stoffübergangsstrom}}{\text{Diffusionsstrom}}) \quad (9)$$

$Sh \approx 2$  gilt für Suspensionen, in denen die Feststoffteilchen so klein sind, dass sie keine Eigenbewegung gegenüber der durchmischten Flüssigkeit besitzen (Differenzgeschwindigkeit gleich Null). Ist die Differenzgeschwindigkeit größer Null, beruht die Berechnung der *Reynolds-Zahl* basiert auf der Theorie der isotropen Turbulenz. Hier sei auf das Lehrbuch „Technische Chemie II – Grundoperationen“ verwiesen. Die Schmidt-Zahl ( $Sc$ ) stellt den Quotienten aus kinematischer Viskosität ( $\nu$ ) und Diffusionskoeffizienten ( $D_{1,2}^L$ ) dar.

## 2.3 Diffusionsvorgänge im Porengefüge des Katalysators

Innerhalb des Porengefüges eines porösen Festkörpers (z. B. eines Katalysatorkorns) wird die molekulare Diffusion gestört. Je nach Ausmaß der Störung muss zwischen Normal-, Knudsen- und konfigureller Diffusion unterschieden werden.

Die **Normaldiffusion** beschreibt den Stofftransport durch das Porengefüge für den Fall, dass der Porendurchmesser groß ist gegenüber der mittleren freien Weglänge der diffundierenden Moleküle. Bei der Normaldiffusion müssen im Vergleich zur ungestörten molekularen Diffusion zusätzlich Labyrinth- und Porositätsfaktoren berücksichtigt werden. Für den molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_{1,2}$  wird bei der Normaldiffusion der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{1,2}^e$  eingesetzt:

$$D_{1,2}^e = D_{1,2} \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \quad (10)$$

$\varepsilon_p$  ist der Porositätsfaktor, der als Flächenanteil der Porenöffnungen an der gesamten äußeren Oberfläche des Feststoffs interpretiert werden kann. Bei Raney-Nickel ist  $\varepsilon_p \approx 0,5$ , bei vielen Katalysatorträgermaterialien wie z. B. Aktivkohle und Aluminiumoxid gilt  $0,55 < \varepsilon_p < 0,72$ .  $1/\tau_p$  ist der Labyrinthfaktor ( $\tau \hat{=}$  tortuosity factor), der die Komplexität des Porensystems (Windungen und Verzweigungen) berücksichtigt. Da der Einfluß der Porenstruktur auf die Diffusionsgeschwindigkeit unter anderem von der Größe und der Beweglichkeit der diffundierenden Moleküle abhängt, ist eine Abschätzung des Wertes von  $\tau$  nicht möglich. Die experimentelle Ermittlung von  $\tau$  erfordert besondere Meßmethoden (z. B. die dynamische Methode nach Wicke-Kallenbach). Für die Diffusion von Wasserstoff im Porensystem von mit Edelmetallen belegten Trägerkatalysatoren werden Werte von  $2.5 < \tau_p < 7.5$  angegeben; wird Aktivkohle in Wasser suspendiert, kann der Labyrinthfaktor Werte kleiner 1 annehmen.

Ist der Porendurchmesser kleiner als die mittlere freie Weglänge der Moleküle, werden diese im Porengefüge ihren Impuls häufiger an die Porenwand als an andere Fluidmoleküle weitergeben. Es resultiert der sogenannte **Knudsen-Diffusionsstrom**. Unter Normalbedingungen liegt die mittlere freie Weglänge von Gasmolekülen in der Größenordnung von 100 bis 1000 nm, bei 1 MPa von 10 bis 100 nm. Bei 5 MPa ist danach mit *Knudsen-Diffusion* zu rechnen, wenn der Porendurchmesser  $< 2$  nm ist. Zur Berechnung des pro Zeiteinheit diffundierenden Stoffstroms wird der effektive Knudsen-Diffusionskoeffizient  $D_{1,2}^K$  verwendet:

$$D_{1,2}^K = \frac{\varepsilon_p d_p}{3 \tau_p} \left( \frac{8 RT}{\pi M_1} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Liegen die Porendurchmesser in der Größenordnung der Moleküldurchmesser, wird der Stofftransport durch die **konfigurere Diffusion** beschrieben. Typisches Beispiel dafür ist der Stofftransport im Porengefüge von Zeolithen. Kleine Veränderungen an der Struktur des Feststoffs

oder an der Art der diffundierenden Spezies können bei der konfigurrellen Diffusion den Wert des Diffusionskoeffizienten um mehrere Zehnerpotenzen verschieben. Eine abschätzende Vorausberechnung der Geschwindigkeit der konfigurrellen Diffusion ist deshalb bislang noch nicht möglich.

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

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

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

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

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

$$\dot{n}_A/A = E k_L (c_A^* - 0) \quad \text{bzw.} \quad E = \frac{\dot{n}_A/A}{k_L c_A^*} \quad (12)$$

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

$$E = \frac{\sqrt{k_r / D_{1,2}^L}}{\tanh \sqrt{k_r / D_{1,2}^L}} \quad (13 a)$$

Unter Verwendung des Modells des instationären Stoffübergangsmodells errechnet sich:

$$E = \sqrt{1 + k_r D_{1,2}^L / k_L^2} \quad (13 b)$$

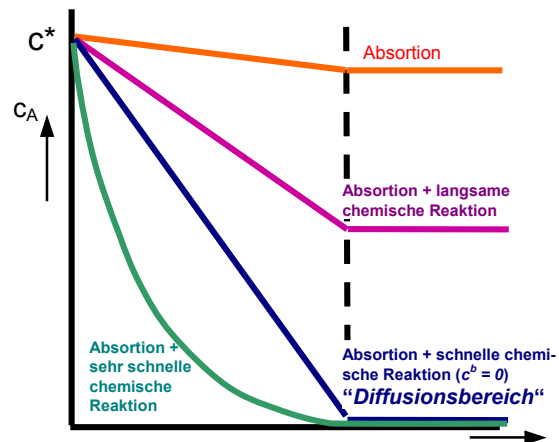


Abb. 4: Stationäre Konzentrationsprofile während der physikalischen und chemischen Absorption an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit (beschrieben mit Hilfe des Filmmodells)

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

### 3.2 Einfluß der chemischen Reaktion auf Porendiffusion

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



$S$  ist die Katalysatoroberfläche, an der die Reaktion stattfindet. Da poröse Feststoffe eine im Vergleich zur äußeren sehr große innere Oberfläche haben, kann (solange die Diffusion durch den äußeren Grenzfilm nicht geschwindigkeitsbestimmend ist) angenommen werden, dass die Reaktion im Inneren des Porengefüges abläuft. Zur modellartigen Beschreibung wird vereinfachend die Pore durch einen zylindrische Hohlräume repräsentiert, in welche  $A$  diffundiert und am Zylindermantel chemisorbiert. Die Länge des Zylinders  $L$  ist so bemessen, dass am Ende der Pore die Reaktion abgeschlossen ist. Bei irreversiblen Reaktionen ist die Eduktkonzentration gleich Null; bei reversiblen Reaktionen ist das Gleichgewicht erreicht. Allgemein gilt:  $dc_A/dz = 0$

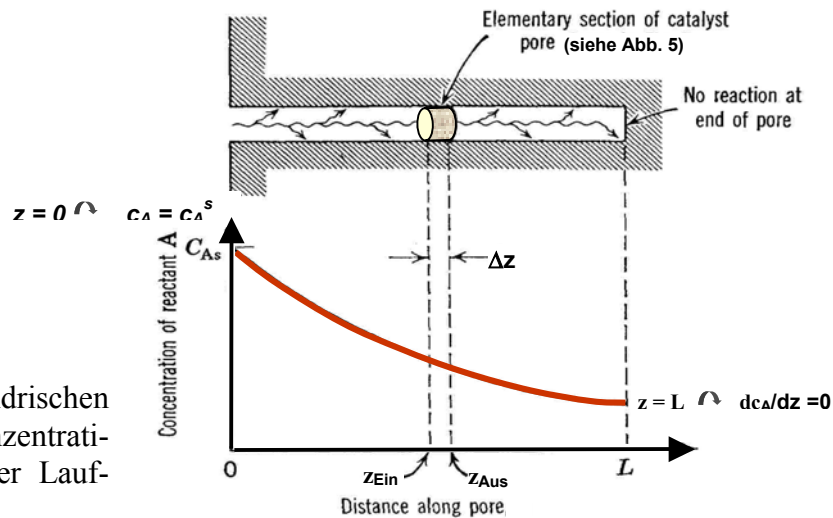


Abb.5:  
Modell einer zylindrischen "Idealpore" und Konzentrationsverlauf entlang der Laufstrecke  $z$

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

$Flow\ in$	-	$Flow\ out$	=	$Verbrauch\ durch\ Reaktion$
------------	---	-------------	---	------------------------------

$$-\pi r^2 D^{eff} \left( \frac{dc_A}{dz} \right)_{Ein} + \pi r^2 D^{eff} \left( \frac{dc_A}{dz} \right)_{Aus} = k_s c_A (2\pi r \Delta z) \quad (15)$$

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

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

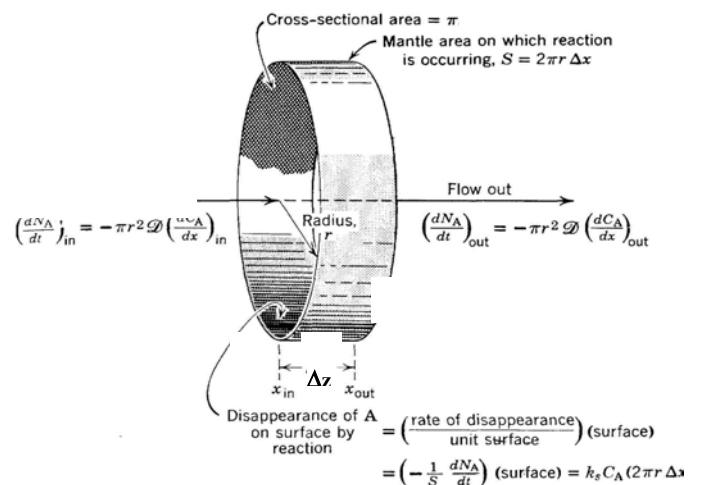


Abb. 6:  
Bilanzierung des Stoffstroms für ein Volumenelement einer zylindrischen Pore



$$\text{gilt: } \frac{d^2 c_A}{dz^2} - \frac{2 k_s}{D^{\text{eff}} r} c_A = 0 \quad (16)$$

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

$$\frac{d^2 c_A}{dZ^2} - \frac{k}{D^{\text{eff}}} L^2 c_A = 0 \quad (17)$$

mit

$$k = k_s \frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}} = k_s \frac{2 \pi r L}{\pi r^2 L} = \frac{2 k_s}{r} \quad (18)$$

Bei der Integration der Gleichung 19 sind folgende Randbedingungen zu berücksichtigen:

$$\text{für } Z = 0 \quad c_A = c_A^S$$

$$\text{für } Z = 1 \quad \frac{dc_A}{dZ} = 0$$

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

$$c_A = A \cdot e^{qZ} \quad (\text{mit } -1 < q < 0) \quad (19)$$

$$\hookrightarrow \frac{dc_A}{dZ} = A \cdot q \cdot e^{qZ} \quad \text{und} \quad \frac{d^2 c_A}{dZ^2} = A \cdot q^2 \cdot e^{qZ} \quad (20) \text{ und}$$

(21)

mit  $A$  und  $q$  als Parameter des Lösungsansatzes, deren Bedeutung im weiteren Verlauf der Ableitung ermittelt werden muss. Einsetzen der Gleichungen (21 a) und (21 c) in Gl. 19 ergibt:

$$A q^2 e^{qZ} - \frac{k}{D^{\text{eff}}} L^2 A e^{qZ} = 0 \quad / : A e^{qZ}$$

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

$\hookrightarrow$

$$q_{1/2} = \pm \sqrt{\frac{k}{D^{\text{eff}}}} L \equiv \pm \Phi \hat{=} (\text{Thiele-Modul}^\#) \quad (22)$$

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

*Wurzel aus dem Quotienten Reaktionsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit.*

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

$$\Phi = L \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{k}{D^{\text{eff}}} (c_A^S)^{n-1}} \quad (22 \text{ b})$$

Die Ableitung führt zu einer Doppellösung (Gl. 22), so dass der Lösungsansatz (Gl. 21 a) modifiziert bzw. erweitert werden muss. Der neue Lösungsansatz lautet deshalb (unter Berücksichtigung der Doppellösung (Gl.22)):

$$c_A = A_1 e^{\Phi Z} + A_2 e^{-\Phi Z} \quad (23 \text{ a})$$

$$\frac{dc_A}{dZ} = A_1 \Phi e^{\Phi Z} - A_2 \Phi e^{-\Phi Z} \quad (23 \text{ b})$$

Aufgrund der Randbedingungen gilt für  $Z = 0$ :

$$c_A = c_A^s = A_1 e^0 + A_2 e^0 = A_1 + A_2 \quad (24)$$

und für  $Z = 1$ :

$$\frac{dc_A}{dZ} = 0 = A_1 \Phi e^{\Phi} - A_2 \Phi e^{-\Phi} \quad (25)$$

$$\text{damit ist } A_1 e^{\Phi} - A_2 e^{-\Phi} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad A_1 = A_2 e^{-2\Phi}$$

Einsetzen in (Gl. 24) ergibt:

$$c_A^s = A_2 e^{-2\Phi} + A_2 = A_2 (1 + e^{-2\Phi}) = A_2 e^{-\Phi} (e^{\Phi} + e^{-\Phi})$$

beziehungsweise

$$A_2 = \frac{c_A^s e^{\Phi}}{e^{\Phi} + e^{-\Phi}} \quad \text{und} \quad A_1 = \frac{c_A^s e^{-\Phi}}{e^{\Phi} + e^{-\Phi}}$$

Die Gleichung 23 a nimmt damit folgende Form an:

$$c_A = f(Z) = \frac{c_A^s}{e^{\Phi} + e^{-\Phi}} (e^{-\Phi} e^{\Phi Z} + e^{\Phi} e^{-\Phi Z}) \quad (26)$$

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

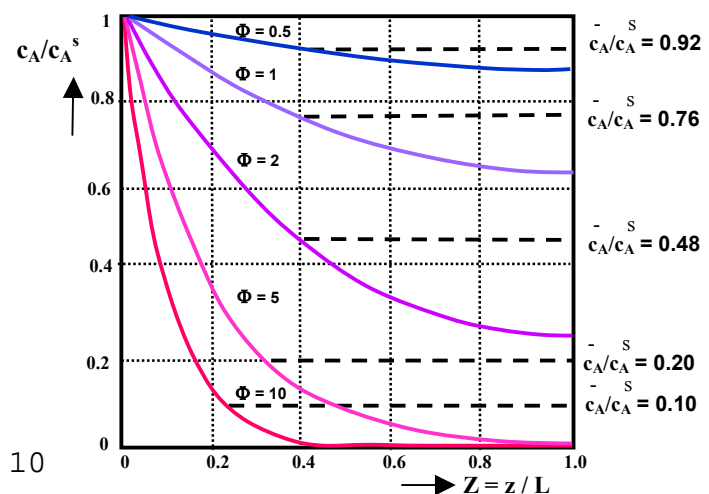


Abb. 7:  
Verteilung und Mittelwert der Reaktandenkonzentration innerhalb einer Katalysatorpore in Abhängigkeit vom *Thiele*-Modul  $\Phi$

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

$$\eta = \frac{\text{effektive Reaktionsgeschwindigkeit (mit Porendiffusion)}}{\text{Reaktionsgeschwindigkeit ohne Porendiffusionshemmung } (c_A = c_A^S)} \quad (27)$$

Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit in den Poren wird approximiert, indem man mit einer mittleren Konzentration in den Poren rechnet. Für eine Reaktion 1. Ordnung ergibt sich unter Berücksichtigung des integralen Mittelwerts<sup>#</sup> und Verwendung der Gleichungen (26) und (27):

$$\eta = \frac{\frac{k c_A}{k c_A^S} = \frac{k \int_0^1 c_A(Z) dZ}{k c_A^S} = \frac{k \int_0^1 \left[ \frac{c_A^S}{e^\Phi + e^{-\Phi}} (e^{-\Phi} e^{\Phi Z} + e^\Phi e^{-\Phi Z}) \right] dZ}{k c_A^S} \quad (28)$$

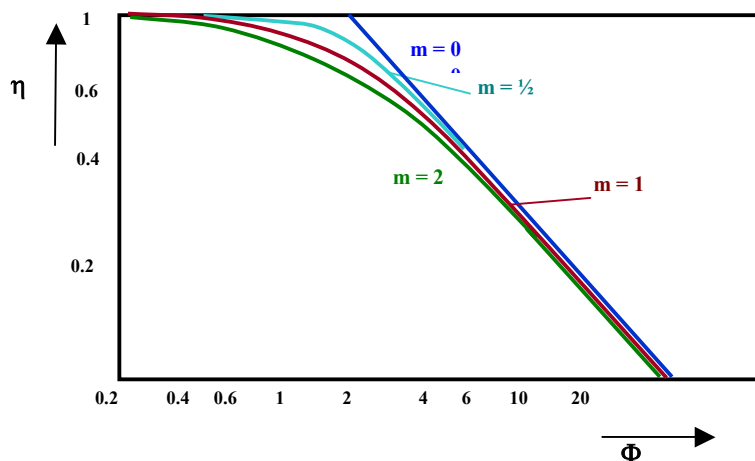
Die Lösung dieser recht kompliziert aussehenden Gleichung ist recht einfach, da  $(k c_A^S)$  gekürzt werden kann und im Integral viele Terme von  $Z$  unabhängig sind.

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

Für  $Z = 1$  (obere Grenze) ist der Term in der eckigen Klammer gleich Null, so dass sich der Porennutzungsgrad wie folgt errechnet:

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \frac{e^\Phi - e^{-\Phi}}{e^\Phi + e^{-\Phi}} = \frac{1}{\Phi} \tanh \Phi \quad (29)$$

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



Für Reaktionen beliebiger Ordnung (Definitionsgleichung für den *Thiele*-Modul siehe Fußnote Seite 9) liegen die Kurvenverläufe sehr dicht nebeneinander. Ebenso werden die verschiedenen Geometrien des Katalysatorkorns keine wesentlich unterschiedlichen Ergebnisse bedingen, so dass mit Hilfe eines einfachen von *Prater* und *Weisz* entwickelten Kriteriums eine Aussage darüber möglich ist, ob die Porendiffusion oder die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Dabei wird angenommen, dass die Filmdiffusion vernachlässigbar ist und eine Reaktion 1. Ordnung vorliegt:

$$-r_A = k \bar{c}_A = k c_A^s \eta \quad (30)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist unbekannt und muss unter Zuhilfenahme der Gl. 22 eliminiert werden:

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

$$\curvearrowleft -r_A = \frac{\Phi^2}{L^2} D^{eff} \cdot c_A^s \cdot \eta \quad \text{bzw.:} \quad \frac{(-r_A)L^2}{D^{eff} c_A^s} = \Phi^2 \eta \quad (31)$$

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

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

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

**Aufgabe:**

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

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

**Wird die Umsetzung durch den Stofftransportwiderstand im äußeren Film, durch Porendiffusionshemmung oder durch die Mikrokinetik bestimmt ?**

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

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

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

$$c^s = 20 \text{ mol/m}^3$$

## 4 Temperaturabhängigkeit makrokinetischer Modelle

Die Geschwindigkeit der Reaktion eines gasförmigen Edukts an einem suspendierten Katalysatorpartikelchen kann durch

- den Gaseintrag in die Suspensionsphase
- den Stoffübergang an der Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Feststoff
- die Diffusion im Porengefüge des Katalysators
- die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche (Adsorption, Reaktion, Desorption)

bzw. das Zusammenwirken mehrerer dieser Teilschritte bestimmt sein. Jeder dieser Teilschritte ist in einem unterschiedlichen Ausmaß von Temperaturänderungen abhängig.

Für den Fall, dass die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche geschwindigkeitsbestimmend sind (Mikrokinetik) gilt die Arrhenius-Gleichung (Gl. 39 im Skript Kinetik homogener Reaktionen – Formalkinetik). Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich aus dem Arrhenius-Diagramm, in dem die Steigung der Geraden  $\alpha = -E_A/R$  ist. Die scheinbaren Aktivierungsenergien von reaktionskontrollierten Prozessen liegen in der Regel bei Werten  $> 40$  kJ/mol und können bei Reaktionen, die erst oberhalb 400 K befriedigend schnell ablaufen, Werte von  $> 200$  kJ/mol annehmen.

Bestimmt die Porendiffusion die Geschwindigkeit gilt nach Gl. (30)

$$-r_A = k \bar{c}_A = k \eta c_A^S$$

Da in diesem Bereich  $\eta \approx 1/\Phi$  (wie auf S.13 erörtert), ist unter Berücksichtigung von Gl. 22 (gültig für Reaktionen 1. Ordnung !)

$$-r_A = k \bar{c}_A = \frac{k c_A^S}{\Phi} = \frac{k c_A^S}{\sqrt{\frac{k}{D^{eff}} L}} \quad (32)$$

damit errechnet sich:

$$-r_A = \frac{k c_A^S}{\sqrt{k} \sqrt{\frac{1}{D^{eff}} L}} = \frac{k}{\sqrt{k}} \frac{c_A^S}{\sqrt{\frac{1}{D^{eff}} L}} = k^{0.5} \frac{c_A^S}{\sqrt{\frac{1}{D^{eff}} L}}$$

und unter Verwendung der Arrhenius-Gleichung ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit:

$$k^{0.5} = [k_0 \exp(-E_A/R)]^{0.5} = k_0^{0.5} \exp(-\frac{1}{2} E_A/R) \quad (33)$$

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit bei Vorliegen einer Porendiffusionshemmung ist demzufolge nur halb so groß, wie es der Mikrokinetik entspricht.

Beim Gaseintrag in die Suspension sowie beim Stoffübergang an der Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Feststoff wird eine Temperaturänderung den oder die Stoffübergangskoeffizienten verändern. Da diese Koeffizienten sowohl von den hydrodynamischen Bedingungen als auch von der Größe des Diffusionskoeffizienten abhängen, ist der Temperatureinfluß auf diese Transportvorgänge sehr komplex. Verallgemeinernd lässt sich feststellen, dass bei Prozessen, bei denen der Gaseintrag oder der Stoffübergang Flüssigkeit/Feststoff geschwindigkeitsbestimmend ist, die scheinbare Aktivierungsenergie einen Wert  $< 20$  kJ mol<sup>-1</sup> annimmt.

In der Auftragung des logarithmischen Werts der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur (*Arrhenius*-Diagramm) ergibt sich unter Berücksichtigung der verschiedenen geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge das in Abb.9 dargestellte Bild.

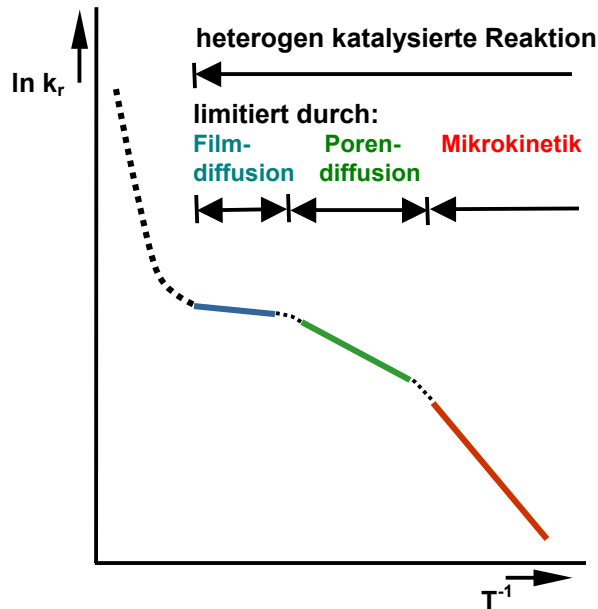


Abb.9: *Arrhenius*-Diagramm für Reaktionen an porösen Katalysatoren

**Aufgabe:**

Überprüfen Sie unter Verwendung der Gleichungen 30 und 22 b (Fußnote auf Seite 9), ob bei Vorliegen einer Limitierung durch Porendiffusionshemmung ( $\eta = \phi^{-1}$ ) eine Beeinflussung der experimentell bestimmten Reaktionsordnung zu erwarten ist, wenn die mikrokinetisch bestimmte Reaktionsordnung  $n \neq 1$  ist !

**Aufgabe:**

Die Hydrierung von Ethylen wurde an einem Kupfer-Magnesiumoxid-Katalysator untersucht. Verwendet wurden dabei kleine Körner und durch Pelletisierung erhaltene größere Kugeln. In beiden Fällen kann eine Filmlimitierung ausgeschlossen werden. Bei jeweils etwa gleichen Konzentrationen im Kernstrom der fluiden Phase wurden folgende Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen:

$\delta$ (°C)	$10^6 \cdot r$ (mol / s g <sub>Kat</sub> ) kleine Körner	$10^6 \cdot r$ (mol / s g <sub>Kat</sub> ) Pellets
124	14.5	6.8
112	6.8	6.7
97	2.9	6.4
84	1.2	6.0
72	-	5.5
50	-	4.3

- Bestimmen Sie die Aktivierungsenergie der Reaktion !
- Berechnen Sie den Wert für den Porennutzungsgrad und die scheinbare Aktivierungsenergie für die Reaktion an den Pellets !

## Versuch zur Reaktionskinetik heterogener Systeme

### Aufgabenstellung

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

$$0 \text{ g}_{\text{As}_4\text{O}_6} / \text{dm}^3_{\text{Pufferlösung}} \leq c_{\text{Kat}} \leq 0.1 \text{ g}_{\text{As}_4\text{O}_6} / \text{dm}^3_{\text{Pufferlösung}}$$

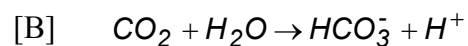
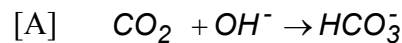
### **Beachten Sie ,dass Arsenoxid ein starkes Gift ist!**

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

Ermitteln Sie aus Ihren Messdaten den flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_l$  sowie aus der Steigung der Geraden des Plots die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Kat}}$  !

### **Absorptionskinetik in einer Rührzelle**

Physikalisch gelöstes  $\text{CO}_2$  reagiert sowohl mit Hydroxidionen als auch mit Wasser



wobei die in Reaktion [B] gebildeten Protonen schnell mit  $\text{OH}^-$  bzw.  $\text{HCO}_3^-$  abreagieren. Ohne Gegenwart eines Katalysators läuft fast ausschließlich Reaktion [A] ab. Durch Arsenit kann die Geschwindigkeit der Reaktion [B] soweit erhöht werden, dass diese Reaktion überwiegt. Die Geschwindigkeitsgleichung für die chemische Adsorption ergibt sich summarisch aus den Beiträgen der unkatalysierten Reaktionen [A], [B] und der katalysierten Reaktion [B].

Da Wasser im starken Überschuss vorliegt und die  $\text{OH}^-$ -Konzentration konstant ist (Reaktion läuft in einer Pufferlösung ab), werden diese Konzentrationen in der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung nicht als Variablen auftreten. Der  $\text{CO}_2$ -Druck wird während der Messungen konstant gehalten ( $c_A^* = \text{konst.}$ ). Deshalb sind die Beiträge der unkatalysierten Reaktionen unabhängig vom Reaktionsfortschritt und können zur Konstante  $k_0$  zusammengefasst werden. Für die katalysierte Reaktion gilt, dass die Konzentration des gelösten Katalysators von Messreihe zu Messreihe geändert wird. Um dies zu berücksichtigen muss die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Katalysatorkonzentration ausgedrückt werden. Damit ergibt sich für Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion:

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

Da der Prozess sehr schnell ist und irreversibel abläuft ( $c_A^b = 0$ ), gilt entsprechend Gleichung 14 (Skript) unter Einbeziehung des Beschleunigungsfaktor für das instationäre Stoffübergangsmodell von *Higbie* (formuliert nach Gleichung 16 b):

$$j_A a = E k_L a (c_A^* - 0) = \sqrt{1 + k_r D_{1,2}^L / k_L^2} k_L a c_A^*$$

beziehungsweise (Einbeziehung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ( $k_r = k_0 + k_{\text{Kat}} c_{\text{Kat}}$ )):

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

Wird  $(j_A a)^2$  gegen  $c_{Kat}$  graphisch aufgetragen, ergibt sich eine Gerade mit der Steigung

$$\tan \gamma = D_{1,2}^L a^2 c_A^{*2} k_{Kat}$$

Bei  $c_{Kat} = 0$ , also Absorption ohne Verwendung eines Katalysators, ist  $k_r = k_0$ , so dass gilt:

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

Somit kann mit Hilfe der experimentell ermittelbaren Absorptionrate und der Kenntnis von  $k_0$  (ermittelt durch Voruntersuchungen – nichtkatalysierte Reaktion),  $c_A^*$  (Henry-Gesetz), des Diffusionskoeffizienten und der Phasengrenzfläche der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet werden.

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

$$A = 70.9 \text{ cm}^2$$

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

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

## Versuchsablauf

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

Gemessen wird die Absorption von  $CO_2$  in  $400 \text{ cm}^3$  Pufferlösung unter Variation der Katalysatorkonzentration (0, 80, 160 und  $240 \text{ mg/dm}^3$ ). Da es zweckmäßig ist, eine Stammlösung herzustellen und diese nach Bedarf zu verdünnen, werden in  $400 \text{ cm}^3$   $0.5 \text{ m Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung  $200 \text{ mg As}_4\text{O}_6$  unter ständigem Rühren gelöst.

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

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

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