

Frerich Keil

Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse

Springer

Berlin

Heidelberg

New York

Barcelona

Hongkong

London

Mailand

Paris

Singapur

Tokio

Frerich Keil

Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse

Mit 142 Abbildungen



Springer

Professor Dr. FRERICH KEIL
Technische Universität Hamburg-Harburg
Chair of Chemical Reaction Engineering
Eissendorfer Strasse 38
21071 Hamburg

ISBN-13: 978-3-642-64311-8 e-ISBN-13: 978-3-642-60224-5
DOI: 10.1007/978-3-642-60224-5

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Keil, Frerich:

Diffusion und chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse / Frerich Keil. – Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hongkong; London; Mailand; Paris; Singapur; Tokio: Springer, 1999
(VDI-Buch)

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1999

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Buch berechtigt 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.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI, VDE) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Einbandentwurf: Atelier Struve & Partner, Heidelberg
Satzerstellung: Reprofertige Vorlagen vom Autor
Gedruckt auf säurefreiem Papier SPIN: 10497851 68/3020 - 5 4 3 2 1 0

**Zum Gedenken an
Gerhard Damköhler**

Vorwort

Die Katalyse chemischer Reaktionen nimmt wissenschaftlich eine zentrale Position ein. Sie führt viele theoretische und experimentelle Disziplinen zusammen: statistische Mechanik, Quantenchemie, Festkörperphysik und -chemie, Synthesechemie, Disziplinen der physikalischen Chemie, wie Spektroskopie, Thermodynamik, Kinetik und die chemische Reaktionstechnik.

Das vorliegende Buch gibt einen zusammenfassenden Überblick über Methoden und Ergebnisse der Forschung auf dem Gebiet der Gas/Feststoff-Katalyse mit Betonung der Untersuchungsmethoden. Besonderer Wert wurde auf theoretische Verfahren gelegt, die, aufgrund immer leistungsfähigerer Rechner, viele Einsichten in die molekularen Mechanismen liefern. Auf experimenteller Seite haben die zahlreichen spektroskopischen Methoden der Oberflächenphysik eine in-situ Beobachtung von Katalysatoren möglich gemacht. Neuere experimentelle Verfahren erlauben die Beobachtung der Vorgänge auf Katalysatoren unter realen Bedingungen. Die Materialwissenschaft ermöglicht zunehmend die Synthese poröser Medien mit vorgegebener Porenstruktur. Die Katalysatorforschung bewegt sich in Richtung "Katalysatordesign", wenn der Weg auch noch weit ist.

Obgleich das vorliegende Buch nicht für Anfänger gedacht ist, können sich Studenten vom fünften Semester an mit seiner Hilfe einen schnellen Überblick über die besprochenen Gebiete verschaffen. Die angegebene Literatur ermöglicht ein tieferes Eindringen in die jeweiligen Arbeitsfelder. Die äußerst umfangreiche Literatur machte eine Auswahl unumgänglich, aber viele der wichtigen Ergebnisse wurden aufgenommen.

In das Buch sind auch Resultate aus der eigenen Arbeitsgruppe eingeflossen. Meinen ehemaligen Doktoranden Dr.-Ing. F. Hartig, Dr.-Ing. A. Beckmann, Dr.-Ing. C. Segsneider, Dr.-Ing. J. Hinderer, Dr.-Ing. U. Flügge und Dr.-Ing. C. Rieckmann habe ich zu danken. Frau Dipl.-Ing. T. Düren und Herrn Dipl.-Ing. A. Garayhi danke ich für die Durchsicht des Manuskriptes und für viele Verbesserungsvorschläge. Frau Dr. M. Hertel und Herrn T. Lehnert danke ich für die Betreuung seitens des Springer-Verlages. Meiner Sekretärin Frau H. Oppelaar danke ich für die mühevollen Anfertigung der vielen Zeichnungen und der Reinschrift.

F. J. Keil, August 1999

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Übersicht	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Das Dusty-Gas-Modell und seine Grundlagen, Binary Friction Model von Kerkhof	5
2.1.1 Die Boltzmann-Gleichung, Näherungen von Chapman, Enskog und Grad	9
2.1.2 Heuristische Herleitung des Dusty-Gas-Modells	11
2.1.3 Experimentelle Untersuchungen zum Dusty-Gas -Modell	21
2.1.4 Modellierung mit dem Dusty-Gas-Modell	23
2.1.5 Das Binary Friction Model (BFM)	25
2.2 Statistische Mechanik und Diffusion auf molekularer Ebene	26
2.2.1 Monte Carlo Simulation	36
2.2.2 Moleküldynamik	44
2.3 Adsorption, Desorption	54
2.3.1 Adsorptionsisotherme	59
2.3.2 Adsorptionskinetik	75
2.4 Oberflächendiffusion	94
2.5 Konfigurable Diffusion	107
2.6 Perkolationstheorie	117
2.7 Reaktionen auf katalytischen Oberflächen	124
2.7.1 Charakteristika der Gas/Feststoff-Katalyse	124
2.7.2 Beschreibung der Kinetik der Gas/Feststoff-Katalyse nach Langmuir und Hinshelwood sowie Hougen und Watson	128
2.7.3 Kontinuum-Modelle	137
2.7.4 Kinetische Modellierung mit Monte-Carlo-Methoden	139
2.7.5 Untersuchung katalytischer Prozesse mit Methoden der theoretischen Chemie	141
3 Beschreibung der Porenstruktur von Katalysatorträgern	151
3.1 Einfache Porenmodelle	153
3.2 Dreidimensionale Porenraummodelle und deren Charakterisierung	159
3.3 Fraktale Beschreibung von Porenoberflächen und porösen Trägern	170
3.4 Zeitlich veränderliche Porenstrukturen - Desaktivierung, Perkolationstheorie	179

4	Diffusion und Reaktion in der Anwendung	181
4.1	Kontinuummodelle von Reaktion und Diffusion	181
4.2	Diffusion und Reaktion in Netzwerken	184
4.3	Auswirkungen der Diffusion auf die Selektivität	185
4.4	Katalysatordeaktivierung als Perkulationsphänomen	185
4.5	Diffusion und Reaktion in Zeolithen und anderen mikroporösen Materialien	191
4.5.1	Zeolithe	193
4.5.2	Pillared Clays	203
4.5.3	Membranen, Kohlenstoff-Molsiebe (Carbon Molecular Sieves), Vycor-Gläser	206
4.6	Optimierung der Struktur von Katalysatorträgern	211
4.7	Katalysatordesign?	215
4.8	Diffusion und Reaktion in Fraktalen	216
5	Experimentelle Methoden	227
5.1	Messung von Diffusionskoeffizienten in Gasen	227
5.2	Messung von Diffusionskoeffizienten in überkritischen Gasen	231
5.3	Wicke-Kallenbach-Zelle (WKZ)	234
5.3.1	Stationärer Betrieb der WKZ	234
5.3.2	Instationärer Betrieb der WKZ	238
5.4	Einzelpelletdiffusionsreaktor, Einzelpelletstrangreaktor	241
5.5	Diffusionskoeffizienten aus gaschromatographischen Messungen	243
5.6	Experimentelle Methoden zur Untersuchung von Diffusion in Zeolithen und anderen mikroporösen Materialien sowie Meßergebnisse	248
5.6.1	Pulsed Field Gradient NMR (PFG NMR)	249
5.6.2	Quasielastische Neutronenstreuung (QUENS)	256
5.6.3	Positron Emission Profiling (PEP)	257
5.6.4	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	258
5.6.5	Zero-Length-Column-Chromatographie (ZLC)	259
5.6.6	Frequency Response Methode (FR)	261
5.6.7	Wicke-Kallenbach-Zelle	263
5.6.8	Thermal Frequency Response Methode (TFR)	264
5.6.9	Sorptionsmessungen	265
5.7	Spektroskopische Methoden zur Untersuchung von Festkörperoberflächen	266
5.7.1	LEED, HEED, STM, AFM	268
5.7.2	XPS, AES, SIMS	270
5.7.3	IR, EELS	272
5.7.4	Temperature Programmed Desorption (TPD), Temperature Programmed Reduction (TPR)	273
5.7.5	Überwindung der "Pressure Gap"	274
5.8	Laborreaktoren, Messungen von Kinetiken	274
5.9	Ausblick	286

Literaturverzeichnis	289
Sachverzeichnis	325

1 Einführung und Übersicht

Diffusion und chemische Reaktion sind das Thema mehrerer wohlbekannter Bücher gewesen, wie z.B. Frank-Kamenetskii's Werk „Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik“ [1.1], das die Bemühungen der sowjetischen Forscher auf dem Gebiet zusammenfaßte oder Satterfield's „Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis“ [1.2], das mehr Betonung auf Anwendungen legte. Aris hat in seinem umfangreichen zweibändigen Werk „The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts“ [1.3] die auf diesem Gebiet bekannten theoretischen Arbeiten, ergänzt durch eigene Forschungen, zusammengefaßt.

Nach eingehenden experimentellen Vorarbeiten durch Graham (1830) und Adolf Fick (1855) haben Maxwell, Stefan und vor allem Boltzmann die erste umfassende Theorie der Transportprozesse erarbeitet [1.4]. Fast die gesamte konventionelle Verfahrenstechnik läßt sich aus der Gibbschen Fundamentalgleichung und der Boltzmann-Gleichung ableiten. Die Boltzmann-Gleichung ist Grundlage der Theorie der Transportprozesse. Erst die Bemühungen von Chapman und Enskog haben eine approximative Lösung dieser Gleichung möglich gemacht. Auf einer bestimmten Approximationsstufe treten auch die Navier-Stokes- und die Euler-Gleichung auf. Nach einigen theoretischen Bemühungen von Jüttner über Diffusions/Reaktionsprobleme [1.5] sowie entsprechenden Experimenten von Warburg [1.6], hat Damköhler [1.7] mit umfangreichen und systematischen Arbeiten zu Diffusions/Reaktionsproblemen begonnen. Seine Arbeiten haben tiefe Einsichten in Transportprozesse in Katalysatorpartikeln und katalytischen Festbettreaktoren geliefert. Damköhler hat auch die ersten pseudohomogenen Reaktormodelle aufgestellt und auf die Notwendigkeit der Strömungsmodellierung mit der Navier-Stokes-Gleichung hingewiesen. Sein Name wird in diesem Zusammenhang leider nicht mehr zitiert. In Rußland hat Zeldowitsch [1.8] und in den Vereinigten Staaten Thiele [1.9] über das Thema der Diffusion und Reaktion in Katalysatorpellets gearbeitet. Ihre Arbeiten erreichen aber nicht annähernd den Umfang und die Tiefe der Untersuchungen Damköhlers. So ist der heute allgemein genutzte Thiele-Modul bereits in den Arbeiten Damköhlers enthalten, jedoch nicht so anschaulich aufbereitet wie bei Thiele. Wicke und Mitarbeiter haben seit 1939 eine Fülle von experimentellen Arbeiten zu Problemen der Diffusion und chemischen Reaktionen ausgeführt. Dazu gehören Messungen effektiver Diffusionskoeffizienten [1.10] in der Wicke-Kallenbach-Zelle, wobei auch die Oberflächendiffusion berücksichtigt wurde. In weiteren Arbeiten wurden die Auswirkungen der Diffusion auf die gemessene (scheinbare) Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung untersucht [1.11, 1.12]. Bekannt sind auch die Messungen zu Multiplizitäten in Katalysatorpellets [1.13]. Umfangreiche Rechnungen zum Porenwirkungsgrad in nicht-isothermen Pellets wurden von Weisz und Hicks [1.14] vorgenommen. In den sechsziger Jahren setzte sich das Dusty-Gas-Modell [1.15] zur Beschreibung der Multikomponentendiffusion und Reaktion in porösen Medien immer mehr durch. Es ist heute ein routinemäßig angewandtes Modell.

In diesem Buch sollen einige Weiterentwicklungen des Diffusions/Reaktionsproblems behandelt werden. Zwei Faktoren haben die Entwicklungen vorangetrieben. Zum einen ist durch die Verfügbarkeit leistungsfähiger Computer die numerische Lösung vieler komplexer Probleme möglich geworden, deren Behandlung früher nicht zugänglich war. Immer realistischere Modelle lassen sich numerisch behandeln. Zum anderen geht die Modellierung immer stärker in Richtung auf die molekulare Ebene zu. Molekulardynamik, Monte-Carlo-Rechnungen sowie quantenchemische Methoden werden zunehmend in der Verfahrenstechnik genutzt. Diffusionsvorgänge in mikroporösen Medien können mit konventionellen Mitteln nicht befriedigend verstanden werden. Auch Vorgänge auf katalytisch aktiven Oberflächen, wie Adsorption, Reaktion und Desorption, können mit den numerischen Methoden der statistischen Physik besser erfaßt und durchschaut werden als mit herkömmlichen, meist rein empirischen Anpassungen. Auf diese Entwicklungen soll besonders eingegangen werden.

Das Dusty-Gas-Modell wird im Abschnitt 2.1 behandelt. Die nachfolgenden Abschnitte des zweiten Kapitels orientieren sich an folgender Abbildung.

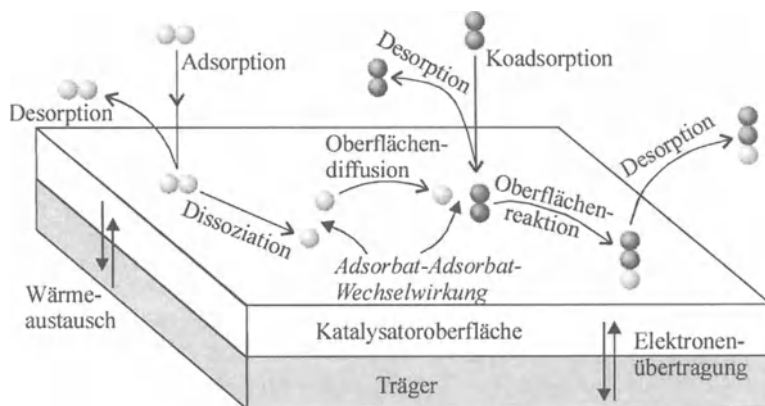


Abb. 1.1 Vorgänge auf Katalysatoroberflächen

Zunächst werden einige Grundlagen der statischen Physik und die numerischen Verfahren der Molekulardynamik und Monte-Carlo-Methode kurz erläutert. Ausführliche Literaturhinweise erleichtern die Einarbeitung in diese Gebiete. Ein wichtiger Teilschritt der Gas/Feststoff-Katalyse ist die Adsorption von mindestens einem Edukt. Das Verständnis der Physisorption und Chemisorption auf Oberflächen hat durch intensive experimentelle Arbeiten mit Surface-Science-Verfahren und Modellrechnungen mit den Methoden der statistischen Physik erheblich zugenommen. Einige Ergebnisse dieser Arbeiten werden in den nächsten Abschnitten vorgestellt. Insbesondere wird die in der Verfahrenstechnik noch nicht ausreichend behandelte Oberflächendiffusion genauer besprochen. Quantenchemische Methoden unterschiedlichen Niveaus der Näherung erlauben vertiefte Einsichten in Reaktionsvorgänge auf katalytischen Oberflächen. Dies wird in einem Abschnitt dargestellt. Der umfangreiche Einsatz von Zeolithen in der industriellen Praxis wegen

ihrer herausragenden formselektiven Eigenschaften hat ein starkes Bedürfnis nach einem vertieften Verständnis der konfigurrellen Diffusion hervorgerufen. Auch hier haben die Verfahren der statistischen Physik zu neuen Einsichten geführt.

Die katalytisch aktiven Kristallite befinden sich im Inneren poröser Pellets, in die die Edukte hinein und die Produkte hinaus diffundieren müssen. Um die Diffusionsvorgänge hinreichend genau berechnen zu können, ist eine realistische Beschreibung der Porenstruktur erforderlich. Dem Problem ist das dritte Kapitel gewidmet. Es darf als gesichert gelten, daß nur dreidimensionale Porenstrukturmodellierung befriedigende Ergebnisse bringt, insbesondere bei der Ermittlung von Porenverstopfungen und Porenstrukturoptimierungen. Auch viele Diskrepanzen zwischen stationären und instationären Diffusionsmessungen haben anscheinend ihre Ursache in einer unrealistischen Beschreibung der Porenstruktur der Katalysatorträger. Es gibt experimentelle Hinweise, daß die Porenwände oft eine fraktale Struktur haben. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen werden in einem Abschnitt diskutiert.

Das vierte Kapitel befaßt sich mit Ergebnissen und Anwendungen von Diffusions- und Reaktionsphänomenen in der Praxis. Selektivität, Desaktivierung, Optimierung von Porenstrukturen und Probleme des Katalysatordesign werden behandelt. Den Phänomenen in mikroporösen Medien wird dabei besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Das abschließende fünfte Kapitel beschreibt die experimentellen Methoden. Zunächst werden Verfahren zur Messung von Gasdiffusionskoeffizienten, auch unter überkritischen Bedingungen, aufgeführt. Die Wicke-Kallenbach-Zelle und der Einzelpellettdiffusionsreaktor sind die am häufigsten eingesetzten Methoden zur Messung von effektiven Diffusionskoeffizienten auch unter reaktiven Bedingungen. Eine breite Betrachtung wird den chromatographischen Methoden gewidmet, die ein Standardwerkzeug zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bilden. Hier werden auch die Fortschritte der Auswertungsmethoden aufgeführt. Die mikroporösen Medien haben noch weitere Verfahren zur Messung der Diffusionskoeffizienten erforderlich gemacht. Die Diskrepanzen zwischen den Werten der Diffusionskoeffizienten, die mit unterschiedlichen Verfahren gewonnen wurden, werden diskutiert. Ein besonderes Problem der Praxis ist die Bestimmung reaktionskinetischer Ansätze unter stationären und instationären Bedingungen. Dazu werden die Standardreaktoren und neuere Entwicklungen aufgezeigt. Um definitive Aussagen über die Teilschritte einer Reaktion zu erhalten, sind Beobachtungen der Vorgänge auf der Oberfläche zwingend erforderlich. Deshalb ist der abschließende Abschnitt einer kurzen Diskussion der wichtigsten Surface-Science-Methoden gewidmet.

Aufgrund der sehr großen Fülle des Materials mußte eine Auswahl getroffen werden. Die wichtigsten Trends werden aber aufgeführt. Zu jedem Gebiet ist eine größere Zahl von Büchern und neueren Übersichtsartikeln angegeben, so daß eine weitere Einarbeitung in die Literatur möglich ist.

2 Theoretische Grundlagen

2.1

Das Dusty-Gas-Modell und seine Grundlagen, Binary Friction Model

Das Dusty-Gas-Modell (DGM) ist gegenwärtig der meistverwendete Ansatz zur Berechnung von Diffusionvorgängen in der Gas/Feststoffkatalyse, wenn mehr als zwei Komponenten beteiligt sind. Bereits im Jahre 1860 hat Maxwell ein Modell zur Beschreibung des konvektiven Gasstromes und der Diffusion in porösen Medien vorgeschlagen [2.1], in dem das poröse Medium als zufällige Anordnung großer Partikel, die im Raum fixiert sind, beschrieben wurden (s. Abb. 2.1.1). Diese Arbeit blieb bis in die 60er Jahre unbeachtet. Deriagin und Bakanov haben im Jahre 1957 [2.2, 2.3] ein ähnliches Modell entwickelt, in dem das poröse Medium als eine Ansammlung von Molekülen großer Masse („Dust“) mittels einer Chapman-Enskog-Näherung der Boltzmann-Gleichung beschrieben wurde (s. Abschnitt 2.1.1). Das poröse Medium wird wie eine zusätzliche Gaskomponente behandelt. Unabhängig davon wurde das Modell von Evans et al. [2.4–2.8] erneut aufgestellt, wobei allerdings einige mathematische Schwierigkeiten, die in den Arbeiten von Deriagin und Bakanov aufgetreten waren, vermieden wurden. Durch formale Variation des Molanteils der Staubpartikel („Dust Particles“) konnte der gesamte Bereich von der Knudsen-Diffusion bis zur molekularen Diffusion beschrieben werden. Das DGM erlaubt auch die Beschreibung der Gleitungsreibung und Diffusionsleitung.

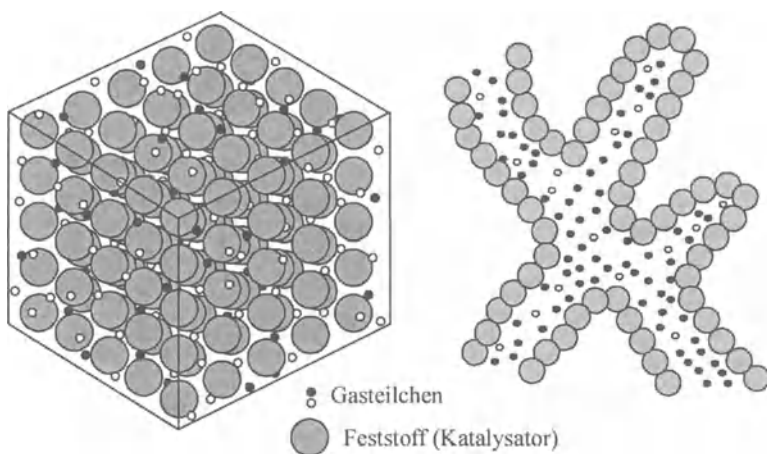


Abb. 2.1.1 Dusty-Gas-Modell; dreidimensionales Pellet und zweidimensionaler Schnitt

Wesentliche Grundlage des DGM bildet die Boltzmann-Gleichung mit ihren Näherungslösungen von Chapman und Enskog [2.9] sowie Grad [2.10] und Zhdanov et al. [2.11]. Das DGM hat eine fundierte gaskinetische Basis. Elementare Ableitungen der Boltzmann-Gleichung findet man z.B. im Buch von Reif [2.12] oder in Boltzmanns Vorlesungen zur Gastheorie [2.13]. Die Näherungen von Chapman und Enskog sind beispielsweise auch im Buch von Cunningham und Williams [2.14] oder von Gombosi [2.15] und Hirschfelder et al. [2.16] aufgeführt. Die physikalischen Grundlagen der Boltzmann-Gleichung werden im nächsten Abschnitt zusammengestellt. Hier sei lediglich angemerkt, daß die Gleichung binäre Stöße zwischen hochverdünnten Gasmolekülen behandelt. Es werden nur klassische Streuquerschnitte berücksichtigt. Die Reichweite der zwischenmolekularen Potentiale muß klein sein. Evans et al. [2.4, 2.5] wurden zur Entwicklung des DGM durch eine Untersuchung von Waldmann [2.17] angeregt, der sich mit der Analyse von Kräften auf kleine Kugeln befaßte, die in inhomogenen Gasen verteilt sind. Das DGM setzt voraus, daß die „Staubpartikel“, die die Wände im Katalysatorträger bilden, kugelförmig sind und bewegungslos im Raum verharren. Es wird angenommen, daß der Gastransport durch poröse Medien oder Röhren gemäß den folgenden Mechanismen abläuft:

- Knudsen-Diffusion
Sie tritt nur auf, wenn die mittlere freie Weglänge größer ist als der Porendurchmesser. Es treten ganz überwiegend Molekül-Wand-Stöße auf, während die Molekül-Molekül-Stöße vernachlässigbar sind.
- Konvektiver Fluß
- Hier agiert das Gas als Kontinuum und wird durch Druckgradienten bewegt. Molekül-Molekül-Stöße überwiegen Molekül-Wand-Stöße.
- Molekulare Diffusion
- Die Moleküle bewegen sich gegeneinander aufgrund von Konzentrationsgradienten oder externer Kräfte. Es dominieren die Molekül-Molekül- gegenüber den Molekül-Wand-Stößen.
- Oberflächendiffusion
Dieser Mechanismus unterscheidet sich grundlegend von den drei vorigen. Die auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle bewegen sich lateral auf dieser. Im Abschnitt 2.4 wird die Oberflächendiffusion eingehend behandelt.

Von völlig anderer Art ist die konfigurable Diffusion, die im Abschnitt 2.5 dargestellt wird.

Alle oben genannten Arten des Gastransportes können kombiniert auftreten. Man kann sich die Kombinationen durch ein Analogiebild einer elektrischen Schaltung (s. Abb. 2.1.2) veranschaulichen. Die diffusiven Ströme verhalten sich wie in Reihe geschaltete Widerstände. Diese Tatsache wurde zuerst von Bosanquet [2.18] im Jahre 1944 herausgefunden.

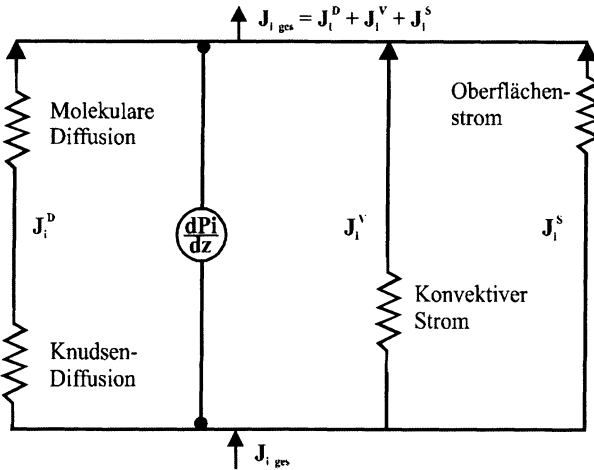


Abb. 2.1.2 Schaltbild der Transportwiderstände

Er betrachtete die Kombination von Molekül-Molekül- und Molekül-Wandstößen und fand intuitiv folgenden Ausdruck für den kombinierten Selbstdiffusionskoeffizienten der Diffusionsvorgänge in einer zylindrischen Kapillare

$$\frac{1}{\bar{D}} = \frac{1}{D_{AK}} + \frac{1}{D_{AA}}. \quad (2.1.1)$$

Knudsen-Diffusion und molekulare Diffusion verhalten sich wie in Reihe geschaltete Widerstände. Damit war ein Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten zwischen molekularer Diffusion und Knudsen-Diffusion aufgestellt worden. Pollard und Present [2.19] haben mit Hilfe der kinetischen Gastheorie einen komplizierten Ausdruck für \bar{D} abgeleitet und numerisch für einige Werte von D_{AK} gelöst. Es konnte eine gute Übereinstimmung zwischen ihren Resultaten und der Bosanquet-Beziehung gefunden werden. Allerdings verwendeten Pollard und Present den falschen Ausdruck $D_{AA} = 1/3\lambda\bar{v}$ statt $D_{AA} = 1/2\lambda\bar{v}$. Dabei ist \bar{v} die mittlere Gasgeschwindigkeit und λ die mittlere freie Weglänge.

Dagegen kombinieren der konvektive Transport und die Oberflächendiffusion wie parallele Widerstände. Diese Kombinationsregeln gelten lokal um jeden kleinen Bereich des Systems und führen auf einen Satz von Differentialgleichungen für den Transport aller Spezies in der Mischung in Termen der Gradienten des Druckes, der Konzentration und der Temperatur. Dieses System muß dann unter Berücksichtigung von Randbedingungen gelöst werden. Erst hier tritt das Problem der geometrischen Struktur des porösen Mediums auf. Eine besondere Eigenschaft des DGM besteht darin, daß das Problem der geometrischen Struktur bis zuletzt aufgeschoben und völlig unabhängig von den Transportmechanismen behandelt werden kann. In der ursprünglichen Form des DGM wird die Geometrie des Mediums in den Transportkoeffizienten oder im Porositäts-Tortuositätsfaktor (Permeabilität) ε/τ berücksichtigt. Im Prinzip kann das DGM an jede Porengeometrie angepaßt werden. Ein weiterer Vorteil des DGM liegt darin, daß neue Ergebnisse der kinetischen Theorie in das DGM übernommen werden können, ohne die Lösungen von

Chapman und Enskog immer erneut formal durchzurechnen. Da die Wände des porösen Feststoffs wie sehr große Moleküle behandelt werden, können die Ergebnisse der Chapman-Enskog-Näherung der Boltzmann-Gleichung unmittelbar übernommen werden. Betrachtet man nur Abweichungen erster Ordnung von der Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung, dann besteht das DGM aus zwei wesentlichen Teilen:

- einem Diffusionsteil, der ein System von Stefan-Maxwell-Gleichungen umfaßt;
- einen Konvektionsteil, der die Bewegungsgleichung für die Bewegung der gesamten Gasmischung enthält.

Diese beiden Teile sind nun in dem Sinn unabhängig voneinander, als es keine Diffusionsterme in der Bewegungsgleichung und keine Impulstransportterme in den Diffusionsgleichungen gibt. Diese Unabhängigkeit ist die Grundlage für die einfache Additivität des diffusiven und konvektiven Flusses, wie es in der Abb. 2.1.2 angegeben ist. Diese beiden Teile werden auf der Basis der kinetischen Theorie formuliert und addiert. Das ist der Kern des DGM. Es wurde der Einwand vorgebracht, daß die Additivität nicht streng gilt, wenn Abweichungen höherer Ordnung von der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung berücksichtigt werden. In der Tat treten Kopplungsterme zwischen diffusivem und konvektivem Fluß auf. Evans et al. [2.8] konnten aber zeigen, daß die neu auftretenden Terme zweiter Ordnung meist sehr klein sind und experimentelle Ergebnisse nicht spürbar beeinflussen. Außerdem treten bei einigen Termen höherer Ordnung mathematische Inkonsistenzen auf. Andere Einwände gegen bestimmte Annahmen des DGM konnten ebenfalls ausgeräumt werden.

Erweitert man das DGM durch Einbeziehung innermolekularer Freiheitsgrade, dann stellten Monchick et al. [2.20–2.22] fest, daß sich die Transportgleichungen nicht ändern, sondern nur diejenigen Transportkoeffizienten, die Terme für die inelastischen Stöße enthalten. Somit können die Resultate des DGM sowohl für monoatomare als auch für polyatomare Gase verwendet werden, wobei die Transportkoeffizienten entsprechend zu ändern sind. Zum gleichen Ergebnis kamen Alievski und Zhdanov [2.23]. Eine Zusammenfassung des DGM geben Mason und Malinauskas [2.24].

Das DGM ist eingehend experimentell geprüft worden. Einzelheiten dazu sind im Abschnitt 2.1.3 angegeben.

Es soll noch eine andere Version eines Modells zur Beschreibung der Multikomponentendiffusion erwähnt werden, und zwar das Mean-Transport-Pore-Model (MTPM) von Schneider und Mitarbeitern [2.25, 2.26]. Das Modell nimmt an, daß der weitaus größte Teil des Gastransportes in den weiten Transportporen stattfindet, die als zylindrische Kapillaren modelliert werden, die sich um einen mittleren Radius (r) verteilen (erster Modellparameter). Die Annahme von Transportporen ist gerechtfertigt, wie sich aus Berechnungen mit Netzwerkmodellen gezeigt hat. Dies gilt jedoch nur, wenn keine chemischen Reaktionen in den Poren auftreten. Die Breite der Radienverteilung wird durch den Mittelwert der quadrierten Transportradien, $\langle r^2 \rangle$, charakterisiert (zweiter Modellparameter). Der dritte Parameter ist die Permeabilität $\Psi = \epsilon_i / \tau_i$ ($\epsilon_i \equiv$ Leervolumenanteil der Transportporen, $\tau_i \equiv$ Tortuosität der Transportporen). Der Vorteil des MTPM liegt darin, daß keine Texturdaten aus z.B. der Quecksilberporosimetrie benötigt werden, deren Datenauswertung

selbst auf meist einfachen Porenmodellen beruht. Das MTPM bestimmt die Texturdaten aus Diffusionsmessungen mit mehreren Gasen.

2.1.1

Die Boltzmann-Gleichung, Näherungen von Chapman, Enskog und Grad

Die Boltzmann-Gleichung ist eine Integrodifferentialgleichung, die entweder mit Hilfe des Liouvilleschen Satzes [2.16] oder mit der Methode von Grad [2.10] abgeleitet werden kann. Sie ist die Grundlage der Transporttheorie. Die Boltzmann-Gleichung beschreibt Transporteigenschaften auf der Basis einer Verteilungsfunktion $f_k(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit Teilchen des Zustands k zur Zeit t in einem Volumenelement am Ort \mathbf{r} und in einem Geschwindigkeitsintervall um die Geschwindigkeit \mathbf{v} herum anzutreffen sind. Man kann anstelle der Geschwindigkeit den Impuls als Variable benutzen. Die Verteilungsfunktion f ändert sich zeitlich, in dem Teilchen

- zur Zeit t aus einem Volumenelement bei \mathbf{r} mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} herauswandern und zur Zeit $t + dt$ in das Volumenelement bei \mathbf{r} und $d\mathbf{r} = \mathbf{r} + \mathbf{v} dt$ gelangt sind;
- die zur Zeit t die Geschwindigkeit \mathbf{v} besitzen, durch äußere Kräfte \mathbf{K} eine Beschleunigung $\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{K}/m$ (m =Masse des Atoms oder Moleküls) erhalten, so daß sie zur Zeit $t + dt$ die Geschwindigkeit $\mathbf{v} + \dot{\mathbf{v}} dt$ haben;
- durch Stöße untereinander oder mit anderen Teilchen ihre Geschwindigkeiten umverteilen.

Bilanziert man die eben angegebenen Änderungen, so erhält man, nachdem eine Taylor-Reihe nach dem ersten Glied abgebrochen wird, schließlich die Boltzmann-Gleichung

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{v}} \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{v}} = \left(\frac{\partial f_k}{\partial t} \right)_s. \quad (2.1.1.1)$$

Im stationären Fall ist $\partial f_k / \partial t = 0$, d.h. es liegt ein Gleichgewicht zwischen Konvektions- und Stoßprozessen vor. Der zweite Term beschreibt einen Diffusionsstrom und der dritte einen Strom durch Einwirkung äußerer Felder. Der Term auf der rechten Seite ist das *Boltzmannsche Stoßintegral*, das an das jeweilige Teilchensystem angepaßt werden muß. Für ein ideales Gas ergibt sich

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t} \right)_s = \int (f'_k f'_j - f_k f_j) g_{kj} \tau(\Omega) d\Omega dv_j. \quad (2.1.1.2)$$

Dabei sind f' und f die Verteilungsfunktionen nach bzw. vor dem Stoß, g_{kj} ist der Betrag der Relativgeschwindigkeiten zwischen den Teilchen k und j , und $\tau(\Omega)$ ist der Wirkungsquerschnitt des Stoßes. Die Boltzmann-Gleichung ist gelöst, wenn eine Verteilungsfunktion gefunden ist, die sie erfüllt.

Auf die detaillierte Ableitung der Boltzmann-Gleichung kann hier nicht eingegangen werden [2.12, 2.15, 2.16].

Die physikalischen Voraussetzungen der Boltzmann-Gleichung sind im wesentlichen:

- Die Dichte der Moleküle im Raum ist so hoch, daß statistische Gesetze gelten (Kontinuumshypothese).
- Es werden nur binäre Zusammenstöße von Teilchen betrachtet. Die Stoßzeiten sind also so kurz, daß die Wechselwirkung mit einem dritten Teilchen vernachlässigt werden kann (Zweiteilchenstöße).
- Beachte: Diese Voraussetzung ist in hochverdichteten Gasen und Flüssigkeiten nicht erfüllt.
- Die Verteilungsfunktion f (durchschnittliche Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit in einem Phasenraumelement des μ -Raumes, der durch die Orts- und Impulskordinaten der Moleküle aufgespannt wird) ändert sich nur langsam in Raum und Zeit; f muß über die Distanz eines Moleküls konstant sein, kann aber über die mittlere freie Weglänge variieren. Die Boltzmann-Gleichung ist daher nicht zur Beschreibung von Strömungen um Körper von Molekülgröße geeignet.
- Die Verteilungen der einzelnen Teilchen (Moleküle, Atome) sind stochastisch voneinander unabhängig (d.h. die Hamilton-Funktion des Gesamtsystems muß in den Koordinaten der einzelnen Teilchen separierbar sein). Diese Bedingung führt, über die Boltzmann-Gleichung, zur Irreversibilität des Systems. (Hypothese des molekularen Chaos.)
- Quantenmechanische Effekte sind vernachlässigbar. Dies schließt die Behandlung von Tieftemperaturphänomenen aus. Es sei aber darauf hingewiesen, daß auch quantenmechanisch begründete Stoßintegrale verwendet werden können.

Die zusammengestellten physikalischen Voraussetzungen fließen in das Dusty-Gas-Modell ein. Die Boltzmann-Gleichung kann, neben der Gibbsschen Fundamentalgleichung, als die Basisgleichung der Verfahrenstechnik angesehen werden. Aus ihr folgen z.B. die Erhaltungssätze für Masse, Energie und Impuls, die Kontinuitätsgleichung, die Euler- und Navier-Stokes-Gleichungen, die Schwingungsgleichung, die Transportkoeffizienten etc. In diese Gleichungen fließen die obigen Näherungen ein. Für die Boltzmann-Gleichung ist keine allgemeine Lösung bekannt. Sie kann aber numerisch gelöst werden. Umfangreiche Arbeiten dazu haben Bird [2.27] und Nanbu [2.28] durchgeführt. Die verwendeten Methoden werden als dynamische Monte-Carlo-Verfahren bezeichnet (engl. Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)). Der wesentliche Vorteil der DSMC im Vergleich zu den Navier-Stokes-Gleichungen liegt daran, daß auch turbulente Strömungen ohne Rückgriff auf z.B. das k - ε -Modell gelöst werden können. Der Rechenaufwand ist hoch. Verbesserte numerische Methoden zur Lösung der Boltzmann-Gleichung wurden ebenfalls veröffentlicht [2.41]. Numerik und Anwendungen der Boltzmann-Gleichung findet man in den Büchern von Cercignani [2.42] und Babovsky [2.43].

Frühe erfolgreiche Bemühungen, die Boltzmann-Gleichung näherungsweise zu lösen, haben Chapman und Enskog vorgenommen. Sie haben ein störungstheoretisches Verfahren eingesetzt, bei dem für die Verteilungsfunktion f der Ansatz

$$f = f^{(0)} + \varepsilon f^{(1)} + \varepsilon^2 f^{(2)} + \dots \quad (2.1.1.3)$$

gemacht wird. Diese Methode kann auf Systeme mit starken Gradienten der thermodynamischen Größen angewandt werden. In nullter Näherung, in der die Verteilung eine lokale Maxwellische Verteilung $f^{(0)}$ ist, erhält man die Eulerschen

Gleichungen der Hydrodynamik. Berücksichtigt man Störungen 1. Ordnung mit dem Ansatz

$$f^{(1)} = f^{(0)}(1 + \varphi), \quad (2.1.1.4)$$

wobei φ eine Störungsfunktion ist, findet man die Navier-Stokes-Gleichungen, wenn man $f^{(1)}$ in die Boltzmann-Gleichung einsetzt. Die Störung φ muß klein sein. Ansätze 2. Ordnung führen auf die Burnett'schen Gleichungen, die wesentlich komplizierter als die Navier-Stokes-Beziehungen sind. Da die Parameter der Störungsentwicklung die lokale Temperatur, die lokale Dichte und die lokale Strömungsgeschwindigkeit (mittlere Massengeschwindigkeit) sind, liefert die Enskog'sche Methode nur eine beschränkte Klasse von Lösungen. Es wird im allgemeinen angenommen, daß die Enskog'sche Entwicklung konvergiert. Es gibt dafür aber noch keinen Beweis.

Im Jahre 1949 entwickelte Grad [2.10] ein Verfahren zur näherungsweise Lösung der Boltzmann-Gleichung. Die Methode von Grad erlaubt eine vollständige Beschreibung in Termen von $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ und der hydrodynamischen Beschreibung. Die Gradschen Lösungen ermöglichen die Verwendung sehr komplexer Randbedingungen bei der Lösung hydrodynamischer Probleme. Die Methode von Grad geht im Prinzip so vor:

- Die Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ wird als Produkt der Gleichgewichtsverteilungsfunktion $f^{(0)}$ und einer Reihe von Hermite-Polynomen geschrieben.
- Es wird ein Geschwindigkeitstensor aus den n Komponenten der Geschwindigkeitsvektoren der einzelnen Teilchen gebildet. Zu jedem Geschwindigkeitstensor wird ein Momententensor der Verteilungsfunktion f gebildet:

$$\text{Momententensor} = \int \text{Geschwindigkeitstensor } f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \, dv. \quad (2.1.1.5)$$

Das erste Moment ist der makroskopische Fluß. Der Drucktensor hängt mit dem zweiten und der Energiefluß mit dem dritten Moment zusammen. Man kann sukzessive höhere Momente erhalten, indem man die Boltzmann-Gleichung aufsteigend jeweils mit den Geschwindigkeitstensen n -ter Stufe multipliziert und über die Geschwindigkeiten integriert. Die 13-Momenten-Approximation drückt die Verteilungsfunktion in Termen von 13 Skalaren aus. Sie führt auf die Navier-Stokes-Gleichungen [2.15].

2.1.2

Heuristische Herleitung des Dusty-Gas-Modells

In diesem Abschnitt soll eine heuristische Ableitung des DGM gegeben werden. Außerdem sollen einige Formen des DGM, die in der Reaktionstechnik verwendet werden, zusammengestellt werden.

Man betrachtet eine binäre Gasmischung, in der der Nettogasstrom gleich null ist und in dem kein Druckgradient vorliegt (keine Konvektion). Dann gilt für die molekularen Diffusionsströme:

$$J_{1D} = -D_{12} \frac{dn_1}{dz}, \quad (2.1.2.1)$$