

# ANGEWANDTE CHEMIE

Ausgabe B · 19. Jahrgang · Nr. 3 · Seite 57-84 · Februar 1947

## TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHER TEIL

CHEMISCHE TECHNIK · VERFAHRENSTECHNIK · APPARATEBAU

### Bedeutung der Oberflächendiffusion für die Nutzung poröser Kontakte

#### I. Oberflächendiffusion bei normalen Drücken

Von Dozent Dr. E. WICKE, Göttingen

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Bei der Verwendung poröser, körniger Kontakte und aufgeschütteter oder gepreßter Kontaktsschichten aus porösem Material besteht die Möglichkeit, daß Transportvorgänge merklichen Einfluß auf die Umsatzgeschwindigkeit erhalten. Die katalytische Wirksamkeit sitzt in diesen Fällen fast ausschließlich im Innern des porösen Kontaktmaterials, und die Möglichkeiten des Wärme- und Stofftransports sind verhältnismäßig gering. Es herrschen daher an den aktiven Zentren unter Umständen andere Temperaturen und Konzentrationen, als man sie durch Temperaturhaltung des Reaktionsraumes und durch die Frischgaszufuhr einzustellen wünscht. Dabei sind die beiden Effekte des Stoff- und Energietransports eng miteinander gekoppelt, indem z. B. eine Überhitzung der aktiven Zentren und die damit verbundene Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit eine Verarmung an reaktionsfähiger Substanz hervorruft. Im Endeffekt wird sich zwischen der Überhitzung und der Konzentrationsverarmung im Korninnern ein stationärer Zustand einstellen. Bisher wurde die Gesamtheit dieser Erscheinungen weder theoretisch noch experimentell angefaßt. Im folgenden Beitrag werden diese Vorgänge bei normalen Drücken besprochen, während in einer zweiten Arbeit die Oberflächendiffusion bei geringen Drücken behandelt wird.

#### Stofftransport und chemischer Umsatz

Bei der Untersuchung des Stoff- und Energietransportes bei Verwendung poröser, körniger Kontakte hat man sich zunächst auf die Behandlung des isothermen Stofftransports beschränkt. Hierüber sind einige Berechnungen angestellt worden, und zwar von Zeldowitsch<sup>1)</sup>, von Thiele<sup>2)</sup> und vor allem von C. Wagner<sup>3)</sup>. Den Kernpunkt der Theorie bildet die dimensionslose Kenngröße:

$$\frac{\tau_R}{\tau_D} = \frac{\text{mittl. Reaktionszeit}}{\text{mittl. Diffusionszeit}} \quad (1)$$

Als mittl. Diffusionszeit  $\tau_D$  pflegt man bekanntlich die Zeit  $x^2/2D$  anzusehen, die ein Teilchen im Mittel benötigt, um durch Diffusion die Strecke  $x$  zurückzulegen;  $D$  ist der Diffusionskoeffizient. Als mittlere Reaktionszeit  $\tau_R$  nimmt man bei Reaktionen erster Ordnung üblicherweise die reziproke Geschwindigkeitskonstante  $1/k$ . Die Kenngröße erhält, abgesehen von einem Zahlenfaktor, hiermit die Form:

$$\frac{\tau_R}{\tau_D} = \frac{D_{\text{eff}}}{R^2 \cdot k} = \frac{X_E^2}{R^2} \quad (2)$$

mit  $X_E = \sqrt{\frac{D_{\text{eff}}}{k}}$  = mittlere „Eindringtiefe“.

Hierbei bedeutet  $R$  eine charakteristische Längenausdehnung des Kontaktmaterials, z. B. den Kornradius.  $D_{\text{eff}}$  ist der effektive Diffusionskoeffizient in dem porösen Material, der durch die Gleichung:

$$\dot{n} = D_{\text{eff}} \cdot F \cdot \frac{c_1 - c_2}{l} \quad (3)$$

definiert wird. Denkt man sich aus dem porösen Kontaktmaterial einen Zylinder vom Querschnitt  $F$  und der Länge  $l$  herausgeschnitten, an dessen Stirnflächen die Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  eines adsorbierbaren Gases, jeweils im Adsorptionsgleichgewicht mit der festen Substanz, aufrecht erhalten werden, so erhält man aus der Transportgröße  $\dot{n}$  den Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$ .

Die vorhin erwähnte Theorie ergibt nun, daß sich der chemische Umsatz bei merklichem Einfluß des Stofftransports als Funktion dieser Kenngröße darstellen läßt. Und zwar nimmt die Umsatzgeschwindigkeit wie auch die wirksame Konzentration im Innern des Kontaktes mit sinkendem Wert dieser Kenngröße ab

(vgl. Bild 6). Dies ist unmittelbar einzusehen, wenn man bedenkt, daß die Kenngröße (2) ein Maß dafür ist, wie weit die Reaktion ins Innere der Kontaktmasse eindringt und diese daher ausnutzt.

#### Meßmethode für den Gesamttransport durch poröse Kontaktkörner

Um nun in einem konkreten Fall die Größe dieser Kennzahl angeben zu können, ist neben der Kenntnis der reaktionskinetischen Größe  $k$  erforderlich, den Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  zu kennen. Hier greift eine experimentelle Untersuchung ein, die gemeinsam mit Herrn Dr. Kallenbach ausgeführt wurde<sup>4)</sup>. Allerdings ging diese Untersuchung von etwas anderen Voraussetzungen aus. Es sollte nämlich festgestellt werden, ob an porösen Adsorbenzien, wie aktiver Kohle, Ton und dergl., auch Oberflächendiffusion vorhanden ist. An metallischen und sonstigen „glatten“ Oberflächen wurde ja die zweidimensionale Beweglichkeit adsorbiertener Teilchen durch Langmuir und Volmer<sup>5)</sup> eingehend untersucht und sichergestellt. An den stark zerklüfteten inneren Oberflächen poröser Adsorbenzien und Kontaktstoffe war zwar Oberflächendiffusion schon verschiedentlich vermutet worden, doch fehlte jeder experimentelle Nachweis. Dieser Nachweis war nicht ganz einfach, da der Messung unmittelbar zugänglich nur der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  ist. Dieser setzt sich aber aus verschiedenen Diffusionsarten zusammen, von denen eine die Oberflächendiffusion ist. Um diese Diffusionsarten einzeln herauszuschälen, war es notwendig, die Abhängigkeit des Gesamttransports  $\dot{n}$  in Gl. (3) in einem verhältnismäßig weiten Bereich vom Druck und von der Temperatur zu untersuchen.

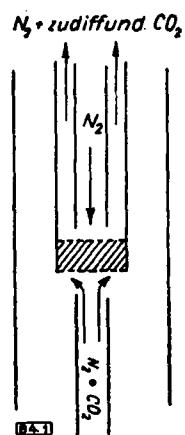


Bild 1  
Diffusionsanordnung (schematisch)  
Eingeckte Diffusionsprobe schraffiert

Die experimentelle Anordnung war weitgehend der Gl. (3) angepaßt, Bild 1. Als poröse Substanzen benutzten wir verschiedene Sorten aktiver Kohle, porösen Ton und Jenaer Glasfilter.

<sup>1)</sup> J. B. Zeldowitsch, Acta physicochim. U.S.S.R. 10, 583 [1939].

<sup>2)</sup> E. W. Thiele: Industr. Engng. Chem. 31, 916 [1939].

<sup>3)</sup> C. Wagner: Z. physik. Chem. (A) 193, 1 [1943].

<sup>4)</sup> E. Wicke u. R. Kallenbach: Kolloid-Z. 97, 135 [1941].

<sup>5)</sup> Zusammenfassende Übersicht bei M. Volmer: Trans. Farad. Soc. 28, 359, [1932].

terfritten. Hier von wurden scheibenförmige Stücke ausgesucht bzw. hergestellt und in das Ende eines Glasrohres eingekittet (in Bild 1 schraffiert). Diese Diffusionsprobe stellt also den vorhin erwähnten Zylinder vom Querschnitt  $F$  und der Länge  $b$  bzw. Dicke  $l$  dar. Auf der unteren Stirnseite wurde bei allen Versuchen eine Konzentration  $c_1$  von  $\text{CO}_2$  aufrechterhalten, die einem Partialdruck von 100 mm Hg entsprach und die durch einen Trägergasstrom von Stickstoff herangeführt wurde. Auf der oberen Stirnseite wurde die Konzentration  $c_2$  dauernd auf 0 gehalten, indem dort ein zweiter Stickstoffstrom die hindurchdiffundierten  $\text{CO}_2$ -Mengen dauernd wegführte. Der Gehalt des abströmenden Stickstoffs an  $\text{CO}_2$  wurde durch Wärmeleitfähigkeitsanalyse ermittelt, mit der noch ein Gehalt von 1% quantitativ bestimmt werden konnte. Hieraus ergab sich der Gesamttransport  $\dot{n}$  und somit der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$ .

Der Druck wurde bei den Messungen von 760 bis 100 mm Hg variiert, die Temperatur von 0 bis 300° C. Bei der Änderung des Druckes wurden die Stickstoffdrücke zu beiden Seiten des Korns entsprechend eingestellt, während der Partialdruck des  $\text{CO}_2$  immer dieselbe blieb. Dabei wurden natürlich Druckdifferenzen zu beiden Seiten des Korns sorgfältig vermieden, damit kein unerwünschter hydrodynamischer Transport auftreten konnte.

#### Die drei Komponenten des Gesamttransports

Die Ergebnisse der Messungen zeigen nun, daß drei verschiedene Transportarten vorhanden sind, die teils hintereinander, teils nebeneinander herlaufen:

1. Die normale Diffusion des  $\text{CO}_2$  im Stickstoff. Diese tritt auf in den Poren, deren Durchmesser groß ist im Vergleich zur mittleren freien Weglänge des  $\text{CO}_2$  im Gasraum.
2. Die Knudsen'sche Molekularströmung in den Poren, deren Durchmesser klein ist gegenüber der mittleren freien Weglänge.
3. Die Oberflächendiffusion des  $\text{CO}_2$  an den Porenwändungen.

Für jede dieser drei Transportarten ist ein Diffusionskoeffizient maßgebend: für die normale Diffusion der gewöhnliche Diffusionskoeffizient  $D_g$  für  $\text{CO}_2$  in Stickstoff, für die Molekularströmung der Knudsen'sche Koeffizient  $D_K$  und für die Oberflächendiffusion ein Diffusionskoeffizient  $D_O$ .

	$D_g$	$D_K$	$D_O$
$p$	$\sim 1/p$	—	—
$T$	$\sim T^{1,75}$	$\sim T^{0,5}$	$\sim \frac{Q-E_s}{e^{-RT}}$

Tabelle 1  
Druck- und Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten

Die Druckabhängigkeit des normalen Diffusionskoeffizienten geht bekanntlich mit  $1/p$ , vgl. Tabelle 1. Der Knudsen'sche Koeffizient ist an sich unabhängig vom Gesamtdruck. Es muß jedoch beachtet werden, daß bei abnehmendem Druck die mittlere freie Weglänge des  $\text{CO}_2$  im Gasraum zunimmt und daher immer mehr Poren von der normalen zur Knudsen'schen Diffusion übergehen. Obwohl somit der Koeffizient  $D_K$  in jeder einzelnen Pore unabhängig vom Druck ist, nimmt trotzdem der Anteil der Molekularströmung mit abnehmendem Druck auf Kosten der normalen Diffusion zu. Der Koeffizient der Oberflächendiffusion ist ebenfalls unabhängig vom Gesamtdruck, solange der Partialdruck des adsorbierbaren Gases konstant bleibt und die Adsorbierbarkeit des Trägergases zu vernachlässigen ist, wie es bei unseren Messungen der Fall war.

Die Temperaturabhängigkeit des normalen Diffusionskoeffizienten beträgt in unserem Falle  $T^{1,75}$ ; dabei ist  $T$  die absolute Temperatur. Hierin steckt die Temperaturabhängigkeit der mittleren Molekulargeschwindigkeit und der mittleren freien Weglänge; der gebrochene Exponent kommt durch den Einfluß des Sutherlandfaktors zustande. Der Knudsen'sche Koeffizient geht mit  $T^{0,5}$ , da hier nur die mittlere Molekulargeschwindigkeit ein geht. Die Oberflächendiffusion nimmt mit steigender Temperatur zunächst mit der Adsorptionswärme  $Q$  exponentiell ab, da die Konzentration in der adsorbierten Schicht entsprechend abnimmt.

Andererseits nimmt sie jedoch mit der mittleren Energie  $E_s$  der Schwellen exponentiell zu, die die adsorbierten Moleküle bei ihrer Oberflächenwanderung zu überwinden haben. Es ergibt sich also im wesentlichen der Ausdruck in Tabelle 1, also eine exponentielle Abnahme mit steigender Temperatur.

#### Normale und Knudsen'sche Diffusion an verschiedenen porösen Stoffen

An Hand dieser vorauszusehenden Druck- und Temperatur-abhängigkeiten kann nun der gemessene Gesamttransport in die drei einzelnen Transportgrößen zerlegt werden. Bild 2 zeigt die

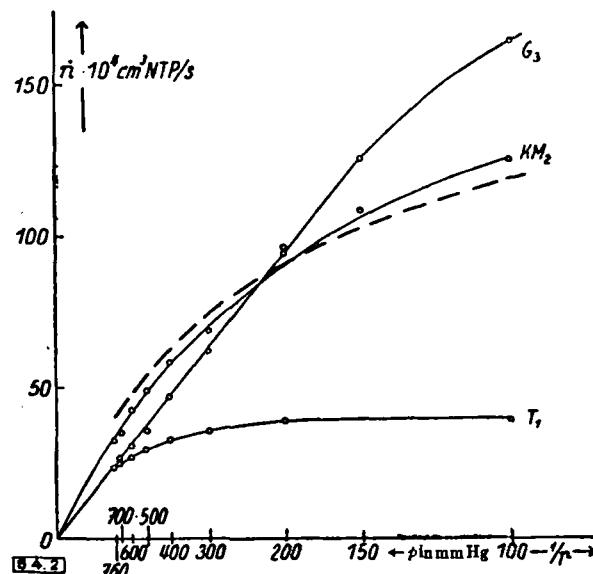


Bild 2  
Druckabhängigkeit der Gesamt diffusion bei 0° C (Isothermen)  
 $G_3$ : Glasfritte;  $KM_2$ : medizinische Aktivkohle;  $T_1$ : Tonkorn.  
(Bei  $T_1$  beträgt die Ordinate  $\dot{n} \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \text{ NTP/s}$ )  
--- für  $KM_2$  berechnete Druckabhängigkeit

gemessene Druckabhängigkeit des Gesamttransports für drei poröse Substanzen bei 0° C: eine Glasfritte  $G_3$ , eine medizinische Kohle  $KM_2$ , die in Komprettenform vorlag, und eine Tonschelbe  $T_1$ . Aufgetragen ist die je s diffundierte  $\text{CO}_2$ -Menge gegen  $1/p$ . Bei der Glasfritte nimmt der Gesamttransport über weite Druckbereiche linear mit  $1/p$  zu. Hier sind also die Poren so weit, daß in ihnen ausschließlich normale Diffusion stattfindet. Lediglich bei den kleinsten Drücken biegt die Kurve etwas ab, in dem Sinne, daß jetzt auch Knudsen'sche Diffusion mit ins Spiel kommt. Den entgegengesetzten Extremfall zeigt das Tonkorn  $T_1$ . Hier ist die Kurve bereits bei 760 mm Hg stark gekrümmt und verläuft von 300 mm Hg ab praktisch horizontal. Dies besagt, daß hier die Poren so eng sind, daß unterhalb dieses Druckes praktisch nur noch Knudsen'sche Molekularströmung vorliegt. Einen dazwischenliegenden Fall stellt die Aktivkohle  $KM$  dar. An der stetigen Krümmung der Kurve erkennt man, daß hier im gesamten Druckgebiet die Knudsen'sche Molekularströmung mitgespielt. Man kann die hier herrschenden Verhältnisse an einem einfachen Porenmodell berechnen, das sich aus Porenstücken mit normaler und mit Knudsen'scher Diffusion zusammensetzt, und erhält dann die gestrichelte Kurve. Bemerkenswert ist bei diesen drei Proben, daß der Gesamttransport mit steigendem Druck schließlich auf den Wert 0 absinkt, wie man durch Extrapolation leicht feststellt.

Bild 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Gesamttransports an denselben Proben, und zwar bei 1 at. Es ist hier die je s diffundierte  $\text{CO}_2$ -Menge gegen die absolute Temperatur im doppellogarithmischen Maßstab aufgetragen, so daß die Neigung der Kurven direkt den Exponenten der Temperaturabhängigkeit angibt. Für die Glasfritte  $G_3$  ergibt sich dieser Exponent zu 1,85, was gut mit dem theoretischen Wert von 1,75 für die normale Diffusion übereinstimmt. Bei dem Tonkorn zeigt der geringe Exponent von im Mittel 0,85, daß hier der Transport bereits bei 1 at vorwiegend Knudsen'sche Molekularströmung ist, was ja auch schon aus der Druckabhängigkeit geschlossen wurde. Die Kurven für die Aktivkohle, von der hier zwei Proben  $KM_1$  und  $KM_2$  untersucht wurden, liegen wieder dazwischen und verlaufen mit dem Exponenten 1,4. Die gestrichelte Kurve gibt

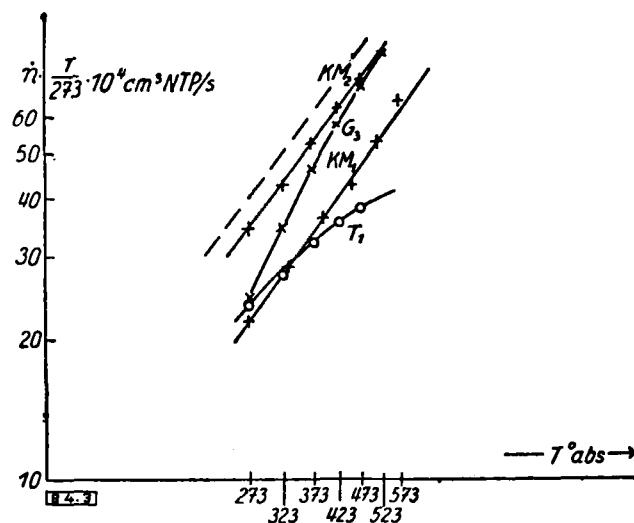


Bild 3  
Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion bei 1 at (Isobaren)  
 $GS_1$ , Glasfritte;  $KM_2$  und  $KM_1$ , medizinische Aktivkohle;  $T_1$ , Tonkorn  
(Bei  $T_1$  beträgt die Ordinate  $\dot{n} \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \text{ NTP/s}$ )  
... für  $KM_1$  berechnete Temperaturabhängigkeit

die mit demselben Porenmodell wie oben berechnete Temperaturabhängigkeit für die Probe  $KM_2$  an, die mit der gemessenen gut übereinstimmt.

#### Oberflächendiffusion an technischen Aktivkohlen

Bei den bisherigen Proben war es noch nicht nötig, Oberflächendiffusion anzunehmen. Das ändert sich aber bei Betrachtung der Ergebnisse mit anderen aktiven Kohlen, Bild 4. Die Druckab-

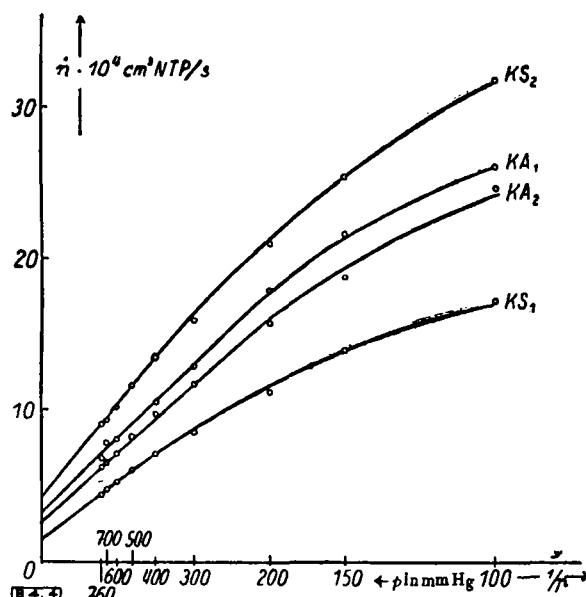


Bild 4  
Druckabhängigkeit (Isothermen) der Gesamtdiffusion bei 0°C an technischen Aktivkohlen

hängigkeit bei diesen vier Proben technischer Aktivkohlen verläuft im Prinzip ähnlich wie bei der Glasfritte: bei hohen Drücken geradliniger Verlauf gegen  $1/p$ , bei geringeren Drücken Krümmung im Sinne Knudsen'scher Molekularströmung. Jetzt aber nimmt mit steigendem Druck der Gesamttransport nicht bis auf 0 ab, sondern behält auch bei Extrapolation auf unendlichen Druck einen bestimmten Endwert bei. Dieser Restbetrag ist unmittelbar dem Transport durch Oberflächendiffusion gleichzusetzen. Denn in diesem Druckgebiet kommt als druckunabhängige Transportart nur die Oberflächendiffusion in Frage. Man sieht aus Bild 4, daß die Oberflächendiffusion bei 760 mm Hg etwa die Hälfte des Gesamttransportes ausmacht. Bei geringeren Drücken, z. B. bei 100 mm Hg, ist sie gegenüber den beiden anderen Transportarten zu vernachlässigen, bei höheren Drücken dagegen übernimmt sie einen immer größeren Bruchteil des Gesamttransportes.

Das Vorhandensein von Oberflächendiffusion folgt auch aus der bei diesen Proben gemessenen Temperaturabhängigkeit, Bild 5, wieder bei einem Gesamtdruck von 1 atm. Infolge der star-

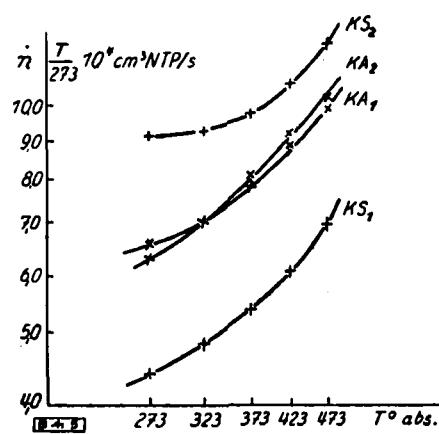


Bild 5  
Temperaturabhängigkeit (Isobaren) der Gesamtdiffusion bei 1 atm an technischen Aktivkohlen (doppeltlogarithmischer Maßstab).

ken Krümmung der Kurven kommt man hier mit  $T$ -Potenzen nicht mehr zum Ziel. Man muß vielmehr eine exponentielle Temperaturabhängigkeit mit hinzunehmen, und zwar eine solche, die mit steigender Temperatur abnimmt, also ein Glied entsprechend

$$\frac{Q - E_s}{e^{-RT}}$$

So betrachtet, stellen die Kurven eine Überlagerung der linear ansteigenden normalen Diffusion (Tangenten an die oberen Kurvenenden) und der exponentiell abnehmenden Oberflächendiffusion dar.

Auf Grund dieses Sachverhaltes läßt sich die Differenz  $Q - E_s$  zu etwa 2 kcal/mol abschätzen, woraus sich ergibt, daß  $E_s$  etwa 75 % der Adsorptionswärme beträgt. Die Energieschwellen  $E_s$ , die bei der Oberflächenwanderung zu überwinden sind, reichen also fast an die Adsorptionswärme heran. Das ist bei so stark zerklüftetem Material, wie es aktive Kohle darstellt, ja auch nicht wunderlich.

Einen weiteren eindeutigen Hinweis auf das Vorhandensein von Oberflächendiffusion lieferte folgender einfacher Versuch: Schließt man im Diffusionsgefäß beide Gasströme ab, so daß sich auf der einen Seite des Korns reiner  $N_2$ , auf der anderen ein Gemisch von  $N_2$  und  $CO_2$  in Ruhe befindet, so stellt sich bei den Körnern, bei denen keine Oberflächendiffusion gefunden wurde, auf der Seite des Gemisches ein Überdruck von einigen cm WS ein. Dieser Überdruck wird dadurch bewirkt, daß der  $N_2$  infolge seines kleineren Molekulargewichts schneller durch die Poren hindurchdiffundiert als das  $CO_2$ , und daß somit auf der Seite des Gemisches mehr Moleküle in der Zeiteinheit ankommen als auf der Seite des reinen Stickstoffs. — Bei den technischen Aktivkohlen dagegen steigt der Druck auf der Seite des Stickstoffs an. Hier beschleunigt also die Oberflächendiffusion den Transport der  $CO_2$ -Moleküle durch das Korn so erheblich, daß hierdurch der Unterschied der Molekulargeschwindigkeiten überkompensiert wird. Vielleicht ließe sich diese Beobachtung zu einem verhältnismäßig einfachen Test poröser Adsorbenzen auf Oberflächendiffusion ausbauen.

#### Numerische Auswertung für Kontaktreaktionen<sup>a)</sup>

##### Die Konzentrationsverarmung im Korninnern

Aus dem gemessenen Gesamttransport läßt sich nun mittels Gl. (3) der Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  berechnen. Es ergeben sich hierfür bei den verschiedenen Proben Werte von 5 bis  $13 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  bei 0°C und 1 atm, während der gewöhnliche Diffusionskoeffizient von  $CO_2$  in Stickstoff unter den gleichen Bedingungen  $0,14 \text{ cm}^2/\text{s}$  beträgt. Hierbei entfällt bei den technischen Aktivkohlen noch die Hälfte von  $D_{eff}$  auf die Oberflächendiffusion. Diese enorme Verkleinerung der Diffusion auf  $1/10$  bis  $1/30$  wird hervorgerufen durch die Einengung des Diffusionsquerschnitts und durch die Verlängerung der Diffusionswege infolge der vielfachen Windungen und Krümmungen der Poren.

Mit diesen Ergebnissen läßt sich nun die erwähnte Kenngröße (2) numerisch abschätzen, indem man die hier gefundene Größenordnung für  $D_{eff}$  auf reagierende Gase und poröse Kontaktsubstanzen überträgt. Hierdurch wird dann auch eine Ab-

<sup>a)</sup> Im Anschluß an E. W. Thiele, Fußnote 2, sowie C. Wagner, Fußnote 3

schätzung des Nutzungsgrades poröser Kontakte möglich. Bei kugelförmigen Kontaktkörnern und einer Reaktion erster Ordnung gilt für die Konzentrationsverarmung im Korninnern:

$$\bar{c}/c_a = 3\alpha \left( \frac{1}{\bar{x}_0 1/a} - \alpha \right); \bar{x}_0 x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} \quad (4)$$

Hierin bedeutet  $\bar{c}$  die mittlere Konzentration des reagierenden Gases im Innern des porösen Korns und  $c_a$  die Konzentration an der äußeren Kornoberfläche.  $\alpha$  ist die schon erwähnte Kenngröße:

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \sqrt{\frac{D_{\text{eff}}}{k}} = \frac{x_E}{R} = \text{mittlere Eindringtiefe/Kornradius}$$

Die Formel liefert unmittelbar den Nutzungsgrad  $\eta = \bar{c}/c_a$ , d. h. das Verhältnis der tatsächlichen Umsatzgeschwindigkeit zur maximal möglichen.

Die Gestalt dieser Funktion zeigt Bild 6,  $\bar{c}/c_a$  gegen  $\alpha$  in doppelt logarithmischem Maßstabe. Bei großen Werten von  $\alpha$ , d. h. großer Eindringtiefe bzw. großem Diffusionskoeffizienten, kleinem Kornradius und kleiner Reaktionsgeschwindigkeit wird  $\bar{c} = c_a$ , es tritt also im Innern keine Konzentrationsverarmung ein. Mit kleiner werdenden  $\alpha$ -Werten nimmt die Konzentration  $\bar{c}$  im Korninnern ab und wird bei sehr kleinen  $\alpha$ -Werten proportional

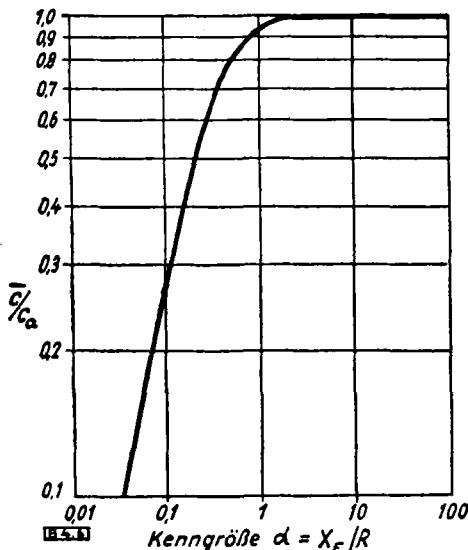


Bild 6  
Die Konzentrationsverarmung im Korninnern als Funktion der relativen Eindringtiefe der Reaktion

nal zu  $\alpha$  ( $\bar{c}/c_a \approx 3\alpha$  für  $\alpha \leq 0,03$ ), also proportional zur Eindringtiefe; das besagt, daß jetzt nur noch eine dünne äußere Kugelschale des Kontaktkorns mit reagierendem Gas beliefert wird.

Da man nun bei Laboratoriumsversuchen mit Geschwindigkeitskonstanten von etwa  $k = 10^{-3}$  bis  $10 \text{ s}^{-1}$  und mit Kornradien von etwa 0,1 bis 1 mm zu arbeiten pflegt, erhält man hier  $\alpha$ -Werte von etwa 100 bis 1. Man hält sich also im Laboratorium, wie Bild 6 zeigt, im allgemeinen oberhalb des Beginns der Konzentrationsverarmung.

Anders ist dies jedoch bei technischen Kontaktprozessen, wenn mit wesentlich größeren Kordimensionen gearbeitet wird, und vor allem, wenn höhere Drücke angewandt werden. Wie wir gesehen haben, nimmt der Gesamttransport in porösem Material mit  $1/p$  ab, so daß mit steigendem Gesamtdruck sehr bald das Gebiet erreicht werden darf, in dem die Umsatzgeschwindigkeit durch die Transportvorgänge begrenzt wird.

#### Einfluß auf die Aktivierungsenergie

Ebenso wie auf den Nutzungsgrad hat die Konzentrationsverarmung im Korninnern auch Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante. Für eine Reaktion erster Ordnung gilt bekanntlich:

$$dn/dt = k \cdot \bar{c} \quad (5)$$

worin  $k$  die Geschwindigkeitskonstante und  $\bar{c}$  die mittlere Konzentration im Korninnern bedeutet. Diese Konzentration ist aber im allgemeinen nicht bekannt, man bezieht die Reaktionsgeschwin-

digkeit vielmehr auf die leicht meßbare Außenkonzentration  $c_a$ , erhält also eine Geschwindigkeitskonstante  $k^*$ , die durch

$$dn/dt = k^* \cdot c_a \quad (6)$$

gegeben ist. Man erhält also experimentell:

$$k^* = k \cdot \frac{\bar{c}}{c_a} = k_0 \cdot e^{-\frac{A_E}{RT}} \cdot \frac{\bar{c}}{c_a} \quad (7)$$

Außer der Temperaturabhängigkeit infolge der Aktivierungsenergie  $A_E$  der Reaktion mißt man also auch noch die Temperaturabhängigkeit des Nutzungsgrades  $\bar{c}/c_a$  mit. Für die Temperaturabhängigkeit des Nutzungsgrades ist nun im wesentlichen dieselbe Kenngröße  $\alpha$  maßgebend:

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \sqrt{\frac{D_{\text{eff}}}{k}} = \alpha_0 \cdot e^{\frac{A_E}{2RT}} \quad (8)$$

In dem Gebiet, in dem der Nutzungsgrad kleiner als 1 ist, erhält man somit für  $k^*$ :

$$k^* = k_0 \cdot e^{-\frac{A_E}{RT}} \cdot e^{\frac{A_E}{2RT}} = k_0 \cdot e^{-\frac{A_E}{2RT}} \quad (9)$$

Man erhält also experimentell nur die halbe Aktivierungsenergie.

Das Ergebnis einer genaueren Durchrechnung ist in Bild 7 dargestellt. Es wurde hierbei die Aktivierungsenergie der Reaktion zu 30 kcal/mol angenommen. Die übrigen numerischen Daten wurden so gewählt, daß man bei  $600^\circ \text{abs}$ . den Wert  $\alpha = 1$  erreicht, der

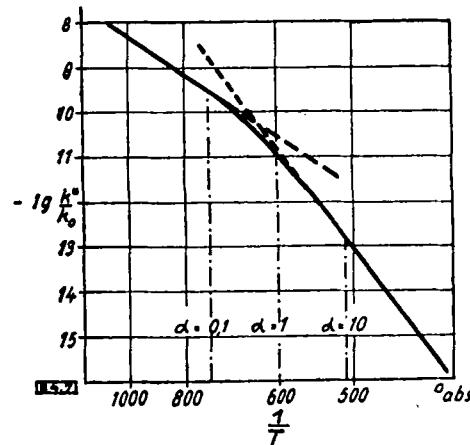


Bild 7  
Der Einfluß des Stofftransports ( $\alpha = 1$  bei  $T = 600^\circ \text{abs}$ ) erniedrigt die Aktivierungsenergie des Gesamtorgangs auf die Hälfte

also der in Bild 6 gezeigten Grenze entspricht, bis zu der man bei Laboratoriumsversuchen im allgemeinen kommt. Unterhalb dieser Temperatur, also bei kleinerer Reaktionsgeschwindigkeit, ist der Nutzungsgrad 1, man erhält die normale Aktivierungsenergie. Oberhalb dieser Temperatur nimmt der Nutzungsgrad, ebenso wie die Kenngröße  $\alpha$  und die Eindringtiefe, mit der halben Aktivierungsenergie exponentiell ab; es bleibt also für die Zunahme der gemessenen Geschwindigkeitskonstante nur noch die halbe Aktivierungsenergie übrig. Die Gerade verringert ihre Neigung auf die Hälfte. Bei noch höheren Temperaturen nehmen schließlich nur noch die äußeren Kornoberflächen an der Reaktion teil, so daß jetzt die Umsatzgeschwindigkeit durch den Herantransport des reagierenden Stoffes aus dem Gasraum an diese Oberfläche bestimmt wird. In diesem Gebiet nimmt dann die Geschwindigkeitskonstante  $k^*$  die geringe Temperaturabhängigkeit von Diffusionsgeschwindigkeiten im Gasraum an. — Die einzige Kurve dieser Art, die uns bisher aus Laboratoriumsversuchen bekannt geworden ist, wurde von Schwab und Zorn<sup>7)</sup> bei der Athylenhydrierung an sehr aktiven Nickelskelettkontakten erhalten; sie wurde von diesen Autoren auch qualitativ auf den Einfluß von Transportvorgängen zurückgeführt. Zur numerischen Auswertung reichen Zahl und Genauigkeit dieser Messungen allerdings nicht aus.

<sup>7)</sup> G.-M. Schwab u. H. Zorn: Z. physik. Chem. (B) 33, 169 [1936].

### **Folgerungen speziell für die Ammoniaksynthese**

Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß es sowohl für den Nutzungsgrad als auch für die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes eine Schranke gibt, die etwa durch den Wert der Kenngröße  $\alpha = 1$  angegeben wird. Jenseits dieser Schranke nimmt der Nutzungsgrad wie auch die Temperaturabhängigkeit infolge der Konzentrationsverarmung im Korninnern ab. Diese Schranke läßt sich natürlich durch Zerkleinerung der Kontaktmasse hinausschieben, indem man also in der Kenngröße (2) den Faktor  $1/R^2$  vergrößert. Doch ist dies oft unerwünscht, da hierdurch der Stromungswiderstand der Kontaktsschicht ansteigt. Es gibt nun aber noch eine zweite Möglichkeit. Diese besteht darin, den Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}$  zu erhöhen. Zu diesem Zwecke hat man als Grundmaterial des Katalysators eine solche Substanz zu wählen, an der die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionspartner oder Reaktionsprodukte eine gute Oberflächendiffusion besitzen. Denn die Oberflächendiffusion bleibt auch bei höheren Gesamtdrücken in ihrer Transportkapazität erhalten.

Es könnte daher bei solchen technischen Kontaktprozessen ein Grundmaterial mit guter Oberflächendiffusion gleichsam als Promoter wirken. Andererseits wäre es interessant, die von der Technik entwickelten Hochdruckkatalysatoren daraufhin zu untersuchen, ob und wieweit ihre spezielle Wirksamkeit für höhere Drücke auf Oberflächendiffusion beruht.

Dieser Fall scheint bei der Hochdrucksynthese des Ammoniaks tatsächlich vorzuliegen. Denn bei Annahme normaler Diffusion im Kontaktinnern folgt aus den angeführten Rechnungen, daß man sich bereits weit im Gebiet der niedrigen Nutzungsgrade befinden müte<sup>8).</sup>

Dies leuchtet ohne weiteres ein, wenn man bedenkt, daß bei einem Druck von 200 at der Diffusionskoeffizient im Gasraum (der Poren) nur  $\frac{1}{200}$ stel seines Wertes bei Atmosphärendruck besitzt. Nach den Erfahrungen der Technik soll jedoch Zerkleinerung des

<sup>9)</sup> Eine numerische Abschätzung mit diesem Ergebnis wurde von C. Wagner, Fußnote 3, dort S. 13f. durchgeführt.

Kontaktmaterials (übliche Körndurchmesser 1 cm) nicht zu nennenswerter Umsatzsteigerung führen. Das kann nach obigem darauf beruhen, daß eben nicht nur normale Diffusion im Porenquerschnitt vorliegt, sondern daß die  $\text{NH}_3$ -Moleküle bzw. die Zwischenstoffe  $\text{NH}_2$  und  $\text{NH}_3$  erhebliche Oberflächendiffusion an den Porenwandungen aufweisen, so daß sich vom Korninnern zur äußeren Kornoberfläche keine großen Konzentrationsdifferenzen ausbilden können.

Nun liegt allerdings in diesem Falle, im Gegensatz zur physikalischen Adsorption des  $\text{CO}_2$  an Aktivkohlen, aktivierte Adsorption vor, bei der zur Oberflächendiffusion erheblich höhere Energieschwellen zu überwinden sind. Da die Temperaturen der Ammoniaksynthese aber um  $470^\circ \text{C} \approx 750^\circ$  abs. liegen, dürfte die thermische Energie der adsorbierten Partikeln, insbesondere der  $\text{NH}$ - und  $\text{NH}_2$ -Radikale, zur Überwindung dieser Energieschwellen ausreichen. Aus der bei  $\text{CO}_2$  an Aktivkohlen erhaltenen Aktivierungsenergie von 6 kcal/mol bei  $0^\circ \text{C}$  läßt sich jedenfalls abschätzen, daß bei der absoluten Temperatur  $T$  i. a. Energieschwellen von  $10 RT$  durch Oberflächenwanderung noch leicht überwunden werden können. Das entspricht bei der Ammoniaksynthese also Energieschwellen von rund 15 kcal/mol.

Überdies konnten *Joris* und *Taylor*<sup>10</sup> einen mittelbaren Nachweis für die Oberflächenwanderung der Stickstoffhydride erbringen. Wie sie feststellten, verläuft der Isotopenaustausch



außerordentlich langsam, wenn man ein Gemisch der beiden Stickstoffisotopen ohne weiteren Zusatz an Ammoniak-Eisenkontakten adsorbiert. Mischt man jedoch Wasserstoff bei, so daß sich auf der Oberfläche NH und NH<sub>3</sub> bilden können, so geht der Austausch wesentlich schneller vor sich. Bereits *Joris* und *Taylor* führen diesen Effekt auf die naheliegende Möglichkeit zurück, daß die NH- und NH<sub>3</sub>-Gruppen leichter auf der Oberfläche wandern können als die wesentlich fester gebundenen N-Atome. [B 4]

Eingelegt. 17. Okt. 1944.

1) G. G. Jorts u. H. S. Taylor, J. chem. Physics 7, 893 [1939].

# Untersuchungen über galvanische Vermessung

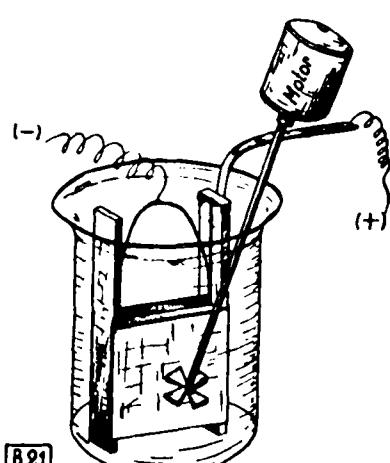
*Von Prof. Dr. KURT UEBERREITER,*

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie, Berlin-Dahlem und Physikal.-Chem. Institut der Universität Berlin

Wegen ihrer großen technischen Bedeutung wurden die galvanischen Messingbäder schon häufig untersucht<sup>1)</sup>. Besonders Raub und Krause<sup>2)</sup> befassen sich in einer größeren Arbeit mit dem Aufbau galvanischer Messing-Niederschläge. Im folgenden werden Versuchsergebnisse mit Messing-Bädern bei höheren Meßtemperaturen mitgeteilt. Zweck der Untersuchung ist, die Zusammenhänge zwischen Legierungszusammensetzung, Stromausbeute und der Niederschlagsmenge in Abhängigkeit von Badzusammensetzung, Temperatur sowie Stromdichte zu erforschen.

## Meßvorrichtung

Längere Vorarbeit benötigte die Entwicklung einer einfachen Apparatur, die gut reproduzierbare Werte liefert und die sowohl in kleinsten Gläsern als auch in großtechnischen Messing-Bädern als Prüfgerät eingesetzt werden kann. Sie besteht gemäß Bild 1 im wesentlichen aus einem Rahmen aus Kunststoff, der die Elektroden auf 0,8 cm Abstand hält. Diese stehen einander flächengleich gegenüber, die Anoden sind starke Messing-Bleche, die Kathode ein Platin-Blech von je etwa  $4 \times 4 \text{ cm}^2$ . Um Fehlerquellen zu vermeiden, die bei längerer Benutzung ein und desselben Bades durch Auflösung der Elektroden und Änderung der Badzusammensetzung entstehen, muß für jeden Versuch ein neues Bad genommen werden. Das Gerät muß daher im Hinblick auf sparsamen Lösungsver-



### Bild 1 Meßvorrichtung für Messingbäder

brauch klein sein. Bei dieser Arbeitsweise fällt dann auch die vom Bad abweichende Zusammensetzung der Anoden nicht ins Gewicht. Ganz besonders zweckmäßig ist diese kleine Einhängeform für die Nachprüfung großtechnischer Bäder, sie kann im Fabrikationsprozeß als Prüfgerät für die Arbeit des Bades, seine Stromausbeute und Legierungszusammensetzung eingesetzt werden.

### Ausführung der Messung

Das Platinblech wird zur Ausführung der Messung in Säure gereinigt, getrocknet, gewogen und dann in die Mitte des Elektrodenhalters eingeschoben und mit diesem in ein passendes Becherglas gebracht. Zur Zeitsparnis ist es zweckmäßig, die für eine ganze Versuchsserie ausreichende Badflüssigkeit bereits vorher auf die Untersuchungstemperatur zu bringen. Eine bestimmte Menge davon wird in ein Becherglas, das sich in einem Thermostaten befindet, überführt und nach Inbetriebsetzen des Kunststofführers auf die genaue Endtemperatur gebracht. Diese Arbeit erübrigt sich, wenn das Gerät zur Kontrolle eines großen Galvanisierbades dienen soll. Es wird dann einfach während des laufenden Fabrikationsbetriebes in einer Ecke des Bades angebracht, wo natürlich noch ausreichende Rührung vorhanden sein muß.

Nach 5 oder 10 Minuten Elektrolysendauer wird das Platin-Blech aus dem Elektrodenrahmen herausgezogen, getrocknet und gewogen. Man kann jetzt die Stromausbeute berechnen, sowie Farbe und Güte des Niederschlages beurteilen. Man bestimmt das Kupfer quantitativ sehr bequem wie folgt: Der Niederschlag wird in verd. Schwefelsäure elektrolytisch abgelöst; das Blech befindet sich zu diesem Zweck im Innern einer Platin-Netzelektrode, es wird dann abgespült und durch eine umlaufende Elektrode o. dgl. ersetzt. Das Kupfer kann auf 1% genau bestimmt werden; deshalb kann man, wenn das Bad keine Verunreinigungen enthält, das Zink zumeist durch Differenzbildung mit der Gesamtniederschlagsmenge berechnen.

<sup>7</sup>) Literatur bei W. Pfanhauser: Galvanotechnik, Leipzig 1941, S. 683/706.  
<sup>8</sup>) S. Raub u. F. Krause, Z. Elektrochem. 50, 91 (1944).