

Protokoll zum Versuch A.1

Messung effektiver Diffusionskoeffizienten

Bo Hyun Lee

Oliver Gobin

03 November 2004

1 Aufgabenstellung

Der effektive Diffusionskoeffizient bei der Diffusion von Stickstoff in einem porösen SiO₂-Katalysatorpellet soll durch Messung der Stickstoffkonzentration im Heliumstrom bestimmt werden.

Dazu werden in einer sog. Diffusionszelle die Gasströme im Gegenstrom am Pellet vorbeigeleitet. Die Stickstoffkonzentration im Heliumstrom wird anschließend mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Einleitung

Bei chemischen Reaktionen spielt der Antransport von Stoffen an das Reaktionszentrum eine entscheidende Rolle. Oftmals erfolgt die Reaktion in einer porösen Feststoffschüttung, die den Katalysator trägt oder selbst als Katalysator fungiert.

Der Antransport an diese Zentren ist oftmals gehemmt und ist bei Reaktionen mit schnellen Reaktionsraten meist der limitierende Faktor, das heißt die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion ist stark von den Stofftransportvorgängen bestimmt.

In diesem Versuch soll die Limitierung durch Diffusion und Konvektion durch die poröse SiO₂ Schüttung betrachtet werden.

2.2 Diffusion

2.2.1 Diffusionsarten

Abhängig von den freien Weglängen können hauptsächlich drei verschiedene Diffusionsarten in porösen Feststoffen unterschieden werden:

Ist die freie Weglänge der Moleküle klein gegenüber der Porenweite, so können Stöße mit der Feststoffwand praktisch ausgeschlossen werden, was einer *normalen Gasdiffusion* oder *brownischen Molekularbewegung* entspricht. Der Diffusionskoeffizient ist von Druck und Temperatur abhängig.

Als *Knudsen-Diffusion* bezeichnet man die Diffusion bei kleinen Porendurchmessern. Die diffundierenden Moleküle stoßen häufiger mit den Wänden zusammen als mit anderen Gasmolekülen. Die freien Weglängen sind daher größer als der Porendurchmesser. Der Diffusionskoeffizient ist unabhängig von Druck und Temperatur.

Die letzte wichtige Diffusionsart ist die molekulare oder *konfigurable Diffusion*. Die Poren sind in diesem Fall kaum größer als die diffundierenden Moleküle. Der Diffusionskoeffizient ist weitgehend konstant und bewegt sich im Rahmen von 10^{-8} bis 10^{-14} cm²/s.

Bei Gasreaktion mit Molzahänderung kann zusätzlich ein *konvektiver Ausgleichstrom* entstehen. Er entsteht bei einseitiger, eindimensionaler Diffusion an der Phasengrenzfläche.

2.2.2 Mathematische Beschreibung

Die Diffusion in einem ruhenden Medium wird allgemein nach dem ersten Fickschen Gesetz beschrieben:

$$j(l) = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = -D \cdot \frac{dc}{dl} \quad (1)$$

wobei $j(l)$ die Diffusionsstromdichte in Abhängigkeit der Länge l ist. D ist ein Proportionalitätsfaktor, der als Diffusionskoeffizient bezeichnet wird und die Änderung des Diffusionsstroms dN/dt im Verhältnis zum Konzentrationsgradienten setzt. Der Konzentrationsgradient ist bei der einfachen Diffusion die alleinige treibende Kraft.

Befindet man sich im Bereich der Knudsen-Diffusion, so lässt sich mit Hilfe der Porosität ϵ der Schüttung und Einführung eines Labyrinthfaktors κ , welches die Krümmung und den Querschnitt der Poren berücksichtigt, ein effektiver Diffusionskoeffizient für die Knudsen-Diffusion angeben:

$$D_{K,eff} = D \cdot \frac{\epsilon}{\kappa} \quad (2)$$

Es kann sich wie vorher schon besprochen an der Grenzfläche der Schüttung ein konvektiver Rückstrom zurück in das umgebende Gas bilden, welcher nach dem Stefanschen Gesetz für normale Gasdiffusion beschreiben lässt. Jedoch ist es nicht möglich Knudsen- und normale Gasdiffusion direkt zu messen, daher werden beide Anteile zu einem effektiven Diffusionsstrom \dot{N}_{eff} zusammengefasst, welcher sich experimentell ermitteln lässt.

Es wird von rohrförmigen Poren ausgegangen, wobei das das Katalysatorpellet als eine Anordnung paralleler, zylindrischer Kapillaren betrachtet. Ausserdem gibt es keinen Konzentrationsgradienten senkrecht zur Transportrichtung, was durch die Annahme von Querverbindungen zwischen den Poren gewährleistet wird. Man nennt dieses Modell, das *Parallel Path Pore Model*.

Folgende Gleichung ergibt sich für den effektiven Diffusionsstrom:

$$\dot{N}_{eff} = -D_{eff} \cdot A \cdot \frac{dc}{dl} \quad (3)$$

mit der Querschnittsfläche $A = \pi \cdot r^2$.

Wird die Gleichung gelöst so ergibt sich unter Einführung des Volumenstroms \dot{v} :

$$\dot{N}_{eff} = \dot{v} \cdot c = D_{eff} \cdot (c_0 - c) \cdot \frac{A}{l} \quad (4)$$

Hier beschreibt die Länge l die Höhe des Pellets, \dot{v} den Volumenstrom des Gases, c_0 die Anfangskonzentration der Komponente im Gas und c die gemessene Konzentration.

3 Versuchsdurchführung

Die Volumenströme des Meßgases, des Kalibriergases und des Helium-Stroms werden mit Hilfe von sog. Seifenblasenströmungsmessern möglichst genau aufeinander abgestimmt. Um eine genaue Messung zu erhalten, sollten sich diese um nicht mehr als eine Sekunde voneinander unterscheiden.

Die Messung des Diffusionskoeffizienten wird mit einem Wärmeleitfähigkeitdetektor (WLD), an dem ein Schreiber ange-schlossen ist, durchgeführt. Die Meßanordnung besteht aus einer Meßzelle und einer Vergleichszelle. Die vier Hitzedrähte beider Zellen sind über eine Wheatstone'sche Zelle geschaltet, die zuerst über ein Eichgas bekannter Zusammensetzung (Meßzelle) und einem Vergleichsheliumstrom (Vergleichszelle) geeicht wird.

Als erstes wird das reine Heliumtransportgas ohne Stickstoff gegen den Heliumvergleichsstrom gemessen. Dadurch wird die Nulllinie festgelegt.

Als nächstes wird die Kalibrierung mit einem He-N₂-Gasgemisch bekannter Zusammensetzung durchgeführt. Es wird die N₂-Zufuhr geöffnet und das Pellet von der einen Seite mit N₂, von der anderen Seite mit He umströmt. Nach der Kalibrierung wird gleiches mit dem Messgas durchgeführt. Die N₂-Moleküle diffundieren durch das Katalysatorpellet und werden auf der anderen Seite vom He-Strom erfasst und zum WLD transportiert. Dort verursachen sie ein Meßsignal, welches vom Schreiber registriert wird.

4 Auswertung und Diskussion

4.1 Messergebnisse

Die abgelesenen Messerwerte am Seifenblasenströmungsmesser sind in Tabelle 1 zu finden.

n	He-Vergleich t in [s]	Messgas t in [s]	Eichgas t in [s]
1	60,0	60,9	60,3
2	60,0	60,3	60,4
3	60,0	60,4	60,6
4	60,3	60,2	60,3
5	60,2	60,0	60,4
6	60,6	61,0	60,6
7	60,4	60,1	60,3
8	60,4	59,5	60,4
9	60,2	60,3	60,4
10	60,2	60,1	60,2
\bar{t}	60,23	60,28	60,39
S ²	0,04	0,19	0,02
S	0,20	0,43	0,13

Tabelle 1: Messwerte

Es ergibt sich ein Mittelwert der Zeitmessungen von $\bar{t} = 60,28$ s des Messgases (SB1). Daraus ergibt sich ein Volumenstrom vom Messgas von:

$$\dot{v}_{mess} = \frac{50 \text{ ml}}{\bar{t}} = 8,29 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

Weiterhin ergibt sich aus dem Schreiberprotokoll eine Höhe $h_{N_2}^{kal} = 14,3$ cm für das Kalibriersignal welches durch einem Stickstoffanteil von $x_{N_2}^{kal} = 2,01\%$ hervorgerufen wird. Bei

der eigentlichen Messung wo der Stickstoffanteil im Gas unbekannt ist, konnten wir aus dem Schreiberprotokoll einen Ausschlag mit der Höhe von $h_{N_2}^{mess} = 1,3$ cm ablesen.

4.2 Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten

Der Anteil x_{N_2} vom Stickstoff im Messgas lässt sich aus folgender Beziehung aus dem bekannten Stickstoffanteil des Kalibriergases berechnen:

$$x_{N_2} = x_{N_2}^{kal} \cdot \frac{h_{H_2}^{kal}}{h_{N_2}^{mess}} = 0,182727 \% \quad (5)$$

Aus Gleichung (4) ergibt sich, durch Umstellen und Substitution der Konzentrationen gegen Anteile, die folgende Gleichung für den effektiven Diffusionskoeffizienten:

$$D_{eff} = \frac{L}{\pi \cdot r^2} \cdot \frac{\dot{v}_{mess} \cdot x_{N_2}}{x_0 - x_{N_2}} = 1,16205 \cdot 10^{-7} \frac{m^2}{s} \quad (6)$$

Dabei wurde mit einer Pelletlänge von $L = 10,07$ mm und einem Radius von $r = 6,47$ mm gerechnet.

Aus der Fehlerrechnung lässt sich für den effektiven Diffusionskoeffizienten ein Fehler von $\Delta D_{eff} = \pm 0,120946 \cdot 10^{-7}$ angeben. Es ergibt sich somit D_{eff} genau zu:

$$D_{eff} = 1,162 \pm 0,121 \cdot 10^{-7} \frac{m^2}{s}$$

Die Berechnung des Fehlerbereichs wird im folgenden aufgeführt.

4.3 Fehlerdiskussion

4.3.1 Quantitative Fehlerbetrachtung

Folgende statistische Fehler traten im Laufe des Versuches auf:

1. Zeitungenauigkeit bei der Ablesung der Stoppuhr: $\Delta t = 0.1$ s
2. Fehler bei der Volumenmessung: $\Delta v = 1.0$ ml
3. Ablesefehler des Schreibers: $\Delta h = 1.0$ mm

Die Werte entsprechen der praktischen Ablesegenauigkeit, die auf den Geräten angegebene theoretische Genauigkeit ist meist viel zu hoch für eine angemessene Fehlerbetrachtung, die auch Ableseungenauigkeiten beinhalten soll. Aus der Streuung S^2 (Varianz) und der Standardabweichung S der gemessenen Werte (siehe Tabelle 1) zeigt sich, dass sich die angenommene Zeitungenauigkeit im richtigen Größenbereich befindet. Die Angabe des Stickstoffgehalts im Eichgas wird als quasi fehlerfrei betrachtet und kann daher als mögliche Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

Mit Gleichung (5) ergibt sich nach Gauss folgender maximaler Fehler für den Stickstoffanteil:

$$\begin{aligned}
\Delta x_{N_2} &= \pm \left(\left| \frac{\partial x_{N_2}}{\partial h_{N_2}} \cdot \Delta h \right| + \left| \frac{\partial x_{N_2}}{\partial h_{kal}} \cdot \Delta h \right| \right) \\
&= \pm \left(\left| \frac{x_{N_2}^{cal}}{h_{kal}} \cdot \Delta h \right| + \left| \frac{x_{N_2} \cdot x_{N_2}^{kal}}{h_{kal}^2} \cdot \Delta h \right| \right) \\
&= \pm (1,40559 \cdot 10^{-2} + 0,127781 \cdot 10^{-2}) \% \\
&= \pm 1,53337 \cdot 10^{-2} \%
\end{aligned}$$

Und für den Volumenstrom nach der Zeit t :

$$\begin{aligned}
\Delta \dot{v}_{mess} &= \pm \left| \frac{\partial \dot{v}}{\partial V} \cdot V \right| = \pm \left| \frac{1}{t} \cdot \Delta V \right| \\
&= \pm 0,165893 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}
\end{aligned}$$

Nun kann der maximale Fehler für den effektiven Diffusionskoeffizienten analog mit dem Gaussschen Fehlerfortpflanzungsgesetz aus Gleichung (6) berechnet werden:

$$\begin{aligned}
\Delta D_{N_2,eff} &= \pm \left(\left| \frac{\partial D_{N_2,eff}}{\partial x_{N_2}} \cdot \Delta x_{N_2} \right| + \left| \frac{\partial D_{N_2,eff}}{\partial \dot{v}_{mess}} \cdot \Delta \dot{v}_{mess} \right| \right) \\
&= \pm \frac{L}{\pi \cdot r^2} \cdot \left(\left| \dot{v}_{mess} \cdot \frac{x_0}{(x_0 - x_{N_2})^2} \cdot \Delta x_{N_2} \right| + \left| \frac{x_{N_2}}{x_0 - x_{N_2}} \cdot \Delta \dot{v}_{mess} \right| \right) \\
&= \pm 76,5722 \frac{1}{\text{m}} \cdot (1,27582 \cdot 10^{-10} + 0,303686 \cdot 10^{-10}) \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \\
&= \pm 0,120946 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}
\end{aligned}$$

4.3.2 Qualitative Fehlerbetrachtung

Neben den statistischen Fehlern traten auch einige generelle Fehlerquellen auf, die nicht direkt zu quantisieren sind.

- Als erstes mussten alle Volumenströme möglichst gleich angepasst werden. Dies war allerdings nur sehr schwer möglich und eine gewisse Abweichung war noch immer vorhanden. Die ungleichen Ströme bedingen einen ungleichen Wärmetransport und verändern damit die Ergebnisse des Wärmeleitfähigkeitsdetektors.
- Aufgrund des defekten Differenzdruckmanometers konnte nicht sichergestellt werden, dass neben dem Konzentrationsgradienten nicht auch ein Druckgradient für den Stofftransport verantwortlich ist.
- Die Umgebungstemperatur unterlag leichten Schwankungen welche den Wärmeleitfähigkeitsdetektor beeinflussen. Diesen Fehler kann man abschätzen indem man den Werteverlauf des Schreibers analysiert.
- Für die Auswertung der Schreiberdaten wird angenommen, dass ein linearer Zusammenhang besteht. Dies ist nur für kleine Konzentrationen der Fall, in unserem Versuch können jedoch die Konzentrationen als klein angesehen werden.