

ANWENDUNG DER MOMENTENMETHODE BEI THERMOPHYSIKALISCHEN MESSUNGEN

K.-H. RADEKE

Zentralinstitut für physikalische Chemie der AdW der DDR, 1199 Berlin, DDR

(Eingegangen am 3. März, 1978)

Moment equations have been derived for the evaluation of non-stationary thermo-physical measurements for determining the specific heat capacities and thermal conductivities of solids. For specific examples the application of these equations is shown, with evaluation of temperature response curves of a solid in an agitated vessel for the cases of a step change in the surrounding gas, a rectangular thermal pulse and linear temperature rise (DTA).

Problemstellung

Die Momentenmethode hat sich bei der Auswertung von chromatographischen sowie adsorptionskinetischen und -dynamischen Untersuchungen [1–3], aber auch für die Verfolgung von Wärmetransport-Vorgängen in Kolonnen [4] bereits gut bewährt. Dabei wird die Konzentration bzw. Temperatur im allgemeinen in der Fluidphase, z. B. in der Gasphase eines Einzelkorn- bzw. Rühradsorbens [5–7] oder am Ausgang der Kolonne, gemessen. Bei thermophysikalischen Untersuchungen ist es dagegen oft zweckmäßiger, die Messung im Zentrum der Meßprobe vorzunehmen und die erhaltenen Meßkurven mittels speziell abgeleiteter Momentengleichungen auszuwerten. Im folgenden werden die Momentengleichungen zur Bestimmung von spezifischen Wärmekapazitäten und der Wärmeleitfähigkeit fester Körper abgeleitet und ihre Anwendung an einigen Beispielen gezeigt.

Mathematische Behandlung

Wir setzen die Fouriersche Wärmeleitungsgleichung für den Fall einer kugelförmigen Meßprobe an, lösen diese mittels Laplace-Transformation für den Fall des idealen Dirac-Impulses (Methode der Greenschen Funktion) und verknüpfen die Lösung $\tilde{G}(r=0, s)$ dann vermittels der Faltungsoperation, die im Laplace-Raum einer Multiplikation entspricht, mit den realen Randbedingungen der jeweiligen Versuchsführung:

$$\frac{\partial \vartheta_s}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 \vartheta_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \vartheta_s}{\partial r} \right) \quad (1)$$

$$\left. \frac{\partial \vartheta_s}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2)$$

$$\vartheta_s(R, t) = \delta(t) \quad (3)$$

Die Lösung im Laplace-Raum ist [8]

$$\bar{G}(r, s) = \frac{R}{r} \frac{\sinh r \sqrt{\frac{s}{a}}}{\sinh R \sqrt{\frac{s}{a}}} \quad (4)$$

bzw. für den Mittelpunkt der Kugel

$$\bar{G}(r=0; s) = \frac{R \sqrt{\frac{s}{a}}}{\sinh R \sqrt{\frac{s}{a}}} = \frac{B \sqrt{s}}{\sinh B \sqrt{s}} \quad (5)$$

Wir entwickeln $\bar{G}(0, s)$ in eine Potenzreihe in s und leiten diese gliedweise ab

$$\bar{G}(0, s) = \frac{B \sqrt{s}}{B \sqrt{s} + \frac{(B \sqrt{s})^3}{3!} + \frac{(B \sqrt{s})^5}{5!} + \dots} \quad (6)$$

$${}_0\lambda_0 = \lim_{s \rightarrow 0} \bar{G}(0, s) = 1$$

$${}_0\lambda_1 = - \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d\bar{G}(0, s)}{ds} = \frac{B^2}{6} = \frac{R^2}{6a} \quad (7)$$

Die transformierte Festkörpertemperatur im Kugelzentrum ist

$$\bar{\vartheta}_{0s} = \bar{G}(0; s) \cdot \vartheta_g \quad (8)$$

Eine Gleichung für die mittlere Wärmemenge erhalten wir durch Integration der Festkörpertemperatur, d.h. Gl. (4), über den Kugelradius r :

$$\bar{G}_m(s) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 \bar{G}(r; s) dr = 3 \left[\frac{B \sqrt{s} \coth B \sqrt{s} - 1}{B^2 s} \right] \quad (9)$$

$$= 1 - \frac{B^2 s}{15} + \frac{2B^4 s^2}{315} - \dots \quad (10)$$

und damit

$${}_m\lambda_0 = 1$$

$$m\lambda_1 = \frac{R^2}{15a} \quad (11)$$

Die transformierte mittlere Festkörpertemperatur ϑ_{sm} ist:

$$\bar{\vartheta}_{sm} = \bar{G}_m \cdot \bar{\vartheta}_g \quad (12)$$

Meßeinrichtung

Die Meßeinrichtung besteht aus einem Meßbehälter, durch den ein konstanter Gasstrom mit dem Durchsatz \dot{V} fließt, dessen Temperatur in bestimmter Weise verändert wird (Abb. 1). In diesem Behälter, der eine möglichst geringe Wärmekapazität haben sollte, ist die Meßprobe mit einem im Zentrum befindlichen feinen Thermoelement angeordnet; eine zweite Meßstelle befindet sich im Gasraum

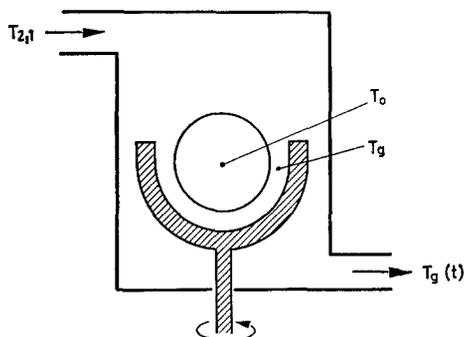


Abb. 1. Anordnung der Meßprobe in einem Rührkessel

direkt in der Nähe der Kugeloberfläche. Der Gasdurchsatz ist so einzustellen, daß die Temperatur im Gasraum möglichst gut der gewählten Randbedingung entspricht.

Zum Abbau von stagnierenden Zonen sowie von an der Oberfläche anhaftenden Grenzschichten empfiehlt es sich, entweder die Probe zu drehen oder um die Probe herum einen schnell rotierenden Flügelpropeller anzubringen.

1 Meßmethode: Temperatursprung zum Beginn der Messung

Der Gasstrom habe beim Eintritt in den Meßbehälter zunächst die Temperatur T_1 und werde zum Zeitpunkt $t = 0$ auf T_2 erhöht oder gesenkt. Durch Wärmeübergang zur Meßprobe wird die Gastemperatur am Ausgang nicht sofort den Wert T_2 annehmen, sondern diesen erst später erreichen. Mit

$$\vartheta = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1}$$

ergeben sich folgende Differentialgleichungen

$$\rho_g c_g \dot{V}(1 - \vartheta_g) = V_s \rho_s c_s \frac{d\vartheta_{sm}}{dt} + V_g c' \rho_g c_g \frac{d\vartheta_g}{dt} \quad (13)$$

bzw. nach Umformung und Transformation in den L -Raum:

$$\dot{V} \left(\frac{1}{s} - \bar{\vartheta}_g \right) = V_s K_{th} s \bar{\vartheta}_{sm} + V_g s \bar{\vartheta}_g c' \quad (14)$$

und mit Gl. (12)

$$\bar{\vartheta}_g = \frac{\dot{V}}{s(sV_s K_{th} \bar{G}_m + V_g s c' + \dot{V})} \quad (15)$$

und für die Festkörpertemperatur im Kugelzentrum

$$\bar{\vartheta}_{0s} = \bar{G}(0, s) \cdot \frac{\dot{V}}{s(sV_s K_{th} \bar{G}_m + V_g s c' + \dot{V})}$$

Bei der Temperaturmessung im austretenden Gasstrom gelten folgende Momentengleichungen:

$$\mu_0 = 1 \quad (16)$$

$$\mu'_1 = \frac{V_s K_{th} + V_g c'}{\dot{V}} \quad (17)$$

$$\mu_2 = \mu_1'^2 + \frac{2V_s K_{th}}{\dot{V}} \cdot m \lambda_1 \quad (18)$$

Bei Temperaturmessung im Kugelzentrum werden folgende Momente erhalten:

$$\mu_0 = 1 \quad (19)$$

$$\mu'_1 = o \lambda_1 + \frac{V_s K_{th} + V_g c'}{\dot{V}} \quad (20)$$

* c' enthält implicit die Wärmekapazitäten des Behälters und des Rührers.

Bei geeigneter Gestaltung der Versuchsparameter, z. B. sehr großem Gasdurchsatz \dot{V} , wird das 2. Glied in (20) klein gegenüber dem ersten, so daß aus dem experimentellen μ'_1 direkt $o \lambda_1$ bestimmt werden kann. Ansonsten bestimmt man durch Auswertung des 1. Momentes im Gasstrom den thermischen Gleichgewichtskoeffizienten K_{th} und damit die spezifische Wärmekapazität c_s und aus dem 1. Moment der Messung im Kugelzentrum und dem bekannten Wert K_{th} die Temperaturleitfähigkeit a und daraus wiederum λ_s .

Die Temperaturleitfähigkeit aus dem 2. Moment der Messung im Gasstrom zu bestimmen, ist im allgemeinen unzweckmäßig, da das 2. Glied in Gl. (18) meist klein gegenüber dem ersten ist, so daß bei einem μ_2 -Meßfehler von 10–20% die Leitfähigkeit a nur sehr ungenau abgeschätzt werden kann.

Die experimentelle Bestimmung der Momente geschieht nach folgenden Gleichungen

$$\mu'_1 = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} t dT \approx \frac{1}{T_2 - T_1} \sum_{T_1}^{T_2} t \Delta T \quad (21)$$

$$\mu_2 = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (t - \mu_1')^2 dT \approx \frac{1}{T_2 - T_1} \sum_{T_1}^{T_2} (t - \mu_1')^2 \Delta T \quad (22)$$

Bei hinreichend symmetrischen Meßkurven gelten näherungsweise folgende Beziehungen (s. Abb. 2)

$$\mu_1' \approx t(\vartheta = 0.5) \quad (23)$$

bzw.

$$\mu_1' \approx t(F_1 = F_2) \quad (24)$$

$$\text{und } \mu_2 \approx \frac{1}{4} (t_{0,84} - t_{0,16})^2 \quad (25)$$

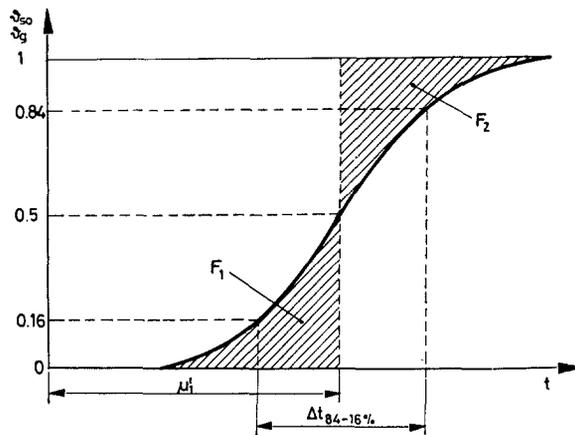


Abb. 2. Näherungsweise Ermittlung der Momente bei symmetrischen Sprungantwortkurven

Wir haben Messungen dieser Art an Katalysator-Kugeln ausgeführt [9] und bei der Auswertung mittels einer analytischen Näherung erhalten:

$$a = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 15\%$$

Mit der Momentenmethode nach Gl. (20) erhalten wir:

$$a = 1.45 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 10\%$$

also eine recht gute Übereinstimmung.

Die spezifische Wärmekapazität c_s haben wir aus dem ersten Moment der Messung im austretenden Gas nach Gl. (17) bestimmt [9, 10] und haben für 2 verschiedene Katalysator-Chargen folgende Werte bestimmt:

$$\left. \begin{array}{l} c_s \text{ I} = 0.748 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ c_s \text{ II} = 0.777 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{array} \right\} \pm 3\%$$

2. Meßmethode: endlicher Rechteckimpuls

Statt einer stufenförmigen Temperaturerhöhung kann auch ein endlicher Rechteckimpuls (Abb. 3) als Eingangsstörung angewendet werden. Bei großen

Gasdurchsätzen \dot{V} (Diskussion siehe oben) zeigt dann die Meßstelle im Kugelzentrum einen gegenüber dem Rechteckimpuls verzögerten und verschmierten Impuls; die Verzögerungszeit entspricht dann dem ersten Moment:

$$\mu'_1 \approx {}_0\lambda_1 + \frac{t_0}{2} \quad (26)$$

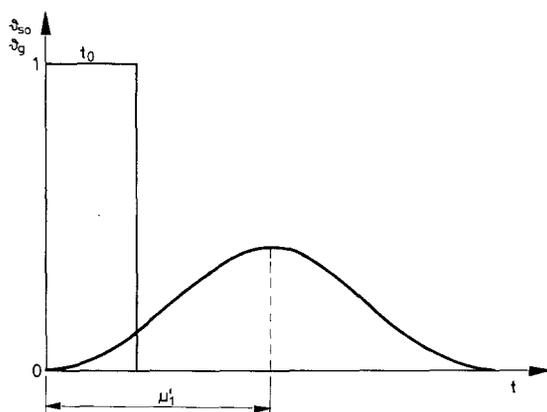


Abb. 3. Momentenauswertung bei einem Rechteckimpuls als Eingangssignal

Experimentell bestimmt man μ'_1

$$\mu'_1 = \int_0^{\infty} t \vartheta_{0s} dt; \quad (27)$$

bei symmetrischen Peaks gilt näherungsweise:

$$\mu'_1 \approx t(\vartheta_{0s} = \max) + \frac{t_0}{2} \quad (28)$$

3. Meßmethode: linearer Temperaturanstieg ($T = At$)

Diese Methode nutzt das Prinzip und die Apparatur der Differential-Thermoanalyse (DTA), indem die sich nach hinreichend langer Zeit einstellende stationäre Temperaturdifferenz zwischen Kugeloberfläche bzw. Gasraum und dem Kugelzentrum beim linearen Aufheizen der Kugel gemessen wird (Abb. 4). Das 1. Moment μ'_1 ist die Zeitverzögerung zwischen den Temperaturverläufen im Kugelzentrum und im Gasraum. Es gilt

$$\mu'_1 = \frac{|\Delta T|}{A} = {}_0\lambda_1 \quad (29)$$

Wir haben diese Beziehung bei der Messung einer anderen Charge des gleichen Katalysators wie bei Methode 1 angewendet und erhielten bei $R = 0.9$ cm,

$A = \frac{1}{6}$ K s⁻¹ eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 17$ K und daraus

$$a = 1.32 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

in recht guter Übereinstimmung mit den obengenannten Ergebnissen [11].

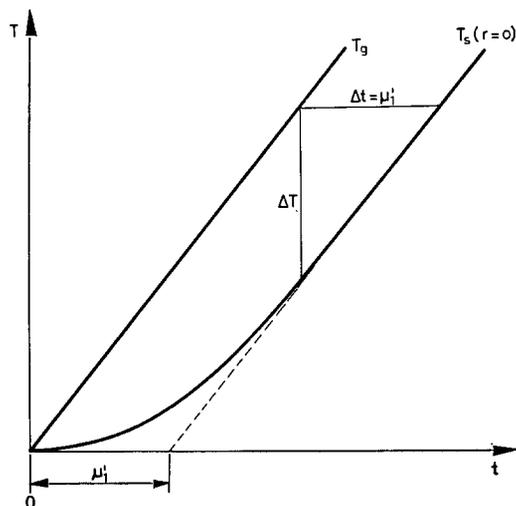


Abb. 4. Momentenauswertung bei linearem Temperaturanstieg (DTA)

Nomenklatur

A	Aufheizgeschwindigkeit	K s ⁻¹
a	Temperaturleitfähigkeit des Feststoffes $a = \frac{\lambda_s}{\rho_s c_s}$	cm ² s ⁻¹
B	$B = \frac{R}{\sqrt{a}}$	s ^{1/2}
c	spezifische Wärmekapazität bei konst. Druck	J g ⁻¹ K ⁻¹
c'	Eichkonstante	—
G	Laplace-transformierte Systemübertragungsfunktion	—
K_{th}	thermische Gleichgewichtskonstante $K_{th} = \frac{\rho_s c_s}{\rho_R c_R}$	—
n	Ordnung des Momentes	—
r	laufender Kugelradius	cm
R	Gesamtkugelradius	cm
s	Laplace-variable	s ⁻¹
T	Temperatur	K

t	Zeit	s
t_0	Breite des Eingangsimpulses	s
V	Volumen	cm ³
\dot{V}	Volumendurchsatz	cm ³ s ⁻¹
$\delta(t)$	Zeitfunktion des idealen Dirac-Impulses	—
λ_s	Wärmeleitfähigkeit	J cm ⁻¹ s ⁻¹ K ⁻¹
λ_n	s. Gl. (7, 11)	s ⁿ
μ'_n	Statistisches Anfangsmoment der Ordnung n	s ⁿ
μ_n	Statistisches zentrales Moment der Ordnung n	n s ⁿ
ρ	Dichte	g cm ⁻³
ϑ	reduzierte Temperatur $\vartheta = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1}$	—

Indices

- 1, 2 Anfangs- und Endzustand der Temperatur
 0 auf $r = 0$ bezogen
 g im Gasraum
 s im Festkörper
 m über dem Kugelradius gemittelt
 n Ordnung der Momente

Literatur

1. E. KUCÉRA, J. Chromatography, 19 (1965) 237.
2. M. KUBIN, Collection Czech. Chem. Commun., 30 (1965) 1104 und 30 (1965) 2900.
3. M. KOČÍŘIK, und A. ZIKANOVÁ, Z. Phys. Chemie NF, 71 (1970) 311.
4. D. GELBIN, K.-H. RADEKE und MITARBEITER, Int. J. Heat Mass Transfer, 19 (1976) 9 und 19 (1976) 987.
5. K.-H. RADEKE, P. STRUVE und K. EHRHARD, Z. Physik. Chem. Leipzig, 259 (1978) 568.
6. M. KOČÍŘIK, Collection Czech. Commun., 39 (1974) 2542.
7. W. RICHTER, A. ROETHE, K.-P. ROETHE und D. GELBIN, Chem. Techn., 29 (1977) 276.
8. A. V. LYKOV, Teorija teploprovodnosti, Moskwa, 1967.
9. H. M. GAWLIK und K.-H. RADEKE, Silikat Tech., 26 (1975) 99.
10. H. M. GAWLIK, K.-H. RADEKE, und D. GELBIN, Chem. Techn., 28 (1976) 228.
11. K.-H. RADEKE und J. SCHULZ, Silikat Tech., 27 (1976) 312.

RÉSUMÉ — On a utilisé la méthode des moments pour dépouiller les résultats des expériences en régime non-stationnaire afin de déterminer la chaleur spécifique et la conductibilité thermique des corps solides. La méthode est illustrée à l'aide d'exemples spécifiques.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wird die Anwendung der Momentenmethode zur Auswertung von instationären Versuchen zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität und der Temperaturleitfähigkeit beschrieben und anhand von eigenen Untersuchungen illustriert.

Резюме — Выведены уравнения моментов для оценки нестационарных термофизических измерений при определении удельной теплоемкости и теплопроводности твердых тел. Применение этих уравнений показано на таких специфических примерах как оценка кривых температурного отклика твердого образца в сосуде с перемешивающим устройством в случае ступенчатого изменения температуры окружающего газа, прямоугольных импульсов и линейного роста температуры (ДТА).