

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Kombination von Adsorptionsvolumetrie und -kalorimetrie

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Christian Bläker

aus

Bocholt

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen

Prof. Dr. rer. nat. Dirk Enke

Tag der mündlichen Prüfung: 30.04.2018

I. Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen.

Ein besonderer Dank gilt dem Lehrstuhlinhaber, Herrn Prof. Dr. Dieter Bathen, für das entgegengebrachte Vertrauen sowie die kontinuierliche Unterstützung und Förderung in den letzten vier Jahren. Vor allem der Austausch in den monatlichen Promotionsgesprächen war sehr hilfreich für das Gelingen dieser Forschungsarbeit.

Den akademischen Oberräten, Herrn Dr. Christoph Pasel und Herrn PD Dr. Michael Luckas, möchte ich für die herausragende fachliche Unterstützung danken. Insbesondere Christoph Pasel hat durch die vielen tiefgehenden Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen erheblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Den technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls, Anja Elsner und Guido Schraven, danke ich herzlich für die wertvollen Hilfestellungen im Labor sowie die Unterstützung bei der Einarbeitung in das neue Themengebiet. Vor allem die unzähligen Ideen und Anregungen von Guido Schraven haben mir bei der Entwicklung des Messgerätes sehr geholfen. Unserer Sekretärin Frau Iris Di Nisio möchte ich für die organisatorische Unterstützung danken.

Bei den Arbeitskollegen Martin Helmich, Bernd Burrichter, Roman Ortmann, Julian Treese, Christoph Cox, Volkmar Chowanietz, Florian Birkmann, Dirk Bucher, Frederik Berg, Jan Birkmann, Jonas Moritz Ambrosy, Johanna Muthmann und Sonja Schmittmann bedanke ich mich für die vielen fachlichen Diskussionen und das sehr gute kollegiale Umfeld in der Arbeitsgruppe.

Meinen Bachelor- und Masterarbeitern Janis Overhoff, Daniel Sowa, Amit Khot und Fabian Plaschna möchte ich für den hervorragenden Einsatz im Labor und die wertvollen fachlichen Beiträge zu dieser Arbeit danken.

Meiner Familie danke ich für die großartige Unterstützung in jeglicher Hinsicht während meiner gesamten Ausbildungszeit.

Der größte Dank gilt meiner Freundin Carina für die Geduld und den Rückhalt insbesondere in den letzten Monaten.

II. Inhaltsverzeichnis

I.	Danksagung	III
II.	Inhaltsverzeichnis	IV
III.	Formelverzeichnis	VI
IV.	Abbildungsverzeichnis	X
V.	Tabellenverzeichnis	XIV
1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Adsorptionseenthalpie	2
1.2	Stand des Wissens zur Adsorptionseenthalpie	3
1.2.1	Methoden zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpie	3
1.2.2	Daten zur Adsorptionseenthalpie	8
1.3	Aufgabenstellung	9
2	Theoretischer Hintergrund	11
2.1	Adsorption	11
2.1.1	Adsorptionsegleichgewicht	13
2.1.2	Wechselwirkungen bei der Adsorption	20
2.2	Volumetrie	28
2.3	Kalorimetrie	29
3	Apparative Entwicklung	31
3.1	Sensorgaskalorimeter: Zimmermann und Keller (Siegen)	31
3.2	Zwillingsanordnung mit externer Kalorimeterzelle	32
3.3	Zwillingsanordnung mit miniaturisierter Kalorimeterzelle	35
4	Experimentelles	38
4.1	Stoffeigenschaften	38
4.1.1	Adsorbentien	38
4.1.2	Adsorptive	47
4.2	Versuchsdurchföhrung	51
4.2.1	Vorbereitung	52
4.2.2	Versuchsablauf	55

4.3	Auswertung	57
4.3.1	Bestimmung der Gleichgewichtsbeladungen.....	57
4.3.2	Bestimmung der beladungsabhängigen Adsorptionsenthalpie	58
4.4	Kalibrierung.....	59
4.4.1	Aufbau und Messprinzip.....	59
4.4.2	Parameterstudie.....	62
4.4.3	Abschätzung von Wärmeverlusten	65
4.5	Fehlerrechnung.....	74
4.6	Verifizierung des Messprinzips.....	79
4.7	Grenzen der Messmethode	81
5	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	83
5.1	Gleichgewichtsdaten	83
5.1.1	Adsorption der homologen Reihe der n-Alkane	83
5.1.2	Adsorption der homologen Reihe der 1-Alkene	91
5.1.3	Adsorption von C5-Kohlenwasserstoffen.....	96
5.1.4	Adsorption von C6-Kohlenwasserstoffen.....	102
5.1.5	Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse.....	107
5.2	Abschätzung energetischer Beiträge von Wechselwirkungen.....	108
5.2.1	Eigenschaften der eingesetzten Faujasit-Zeolithe	108
5.2.2	Gleichgewichtsdaten	109
5.2.3	Annahmen und Vereinfachungen	112
5.2.4	Methodik zur Abschätzung der energetischen Beiträge.....	114
5.2.5	Energetische Beiträge zur Adsorptionsenthalpie	115
6	Zusammenfassung und Ausblick	122
6.1	Zusammenfassung.....	122
6.2	Kritische Diskussion der Arbeit.....	125
6.3	Ausblick.....	126
VI.	Literaturverzeichnis	XVI
VII.	Anhang.....	XXII

III. Formelverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
A	J/m^6	Konstante
A	m^2/s	Temperaturleitfähigkeit
A_i	m^2	Charakteristische Fläche
$A_{\text{Ads}}(n)$	Pa s	Fläche unterhalb der Druckdifferenzkurve des n-ten Adsorptionsschrittes
A_{Kal}	Pa s	Fläche unterhalb der Druckdifferenzkurve bei der Kalibrierung
B	J/m^{12}	Konstante
B'	$1/\text{Pa}$	2. Virialkoeffizient
b_{HDB}	$1/\text{kPa}$	Hill-de-Boer-Koeffizient
b_L	$1/\text{kPa}$	Langmuir-Koeffizient
c	–	Hill-de-Boer-Koeffizient
c_i	$\text{kJ}/(\text{kg K})$	Spezifische Wärmekapazität
$c_{v,i}$	$\text{kJ}/(\text{kg K})$	Wärmekapazität
D	nm	Durchmesser
d_{kin}	nm	Kinetischer Durchmesser
dU_i	J	Änderung der inneren Energie
E_{Ca}	J	Durchschnittlicher energetischer Beitrag eines Calcium-Kations
E_{el}	J	Elektrische Energie
E_{Na}	J	Durchschnittlicher energetischer Beitrag eines Natrium-Kations
g	m/s^2	Erdbeschleunigung
Gr	–	Grashof-Zahl
H	m	Höhe
Kf	$\text{J}/(\text{Pa s})$	Kalibrierfaktor
k_{Fr}	$\text{mol}/(\text{kg kPa}^n)$	Freundlich-Koeffizient
k_{H}	$\text{mol}/(\text{kg kPa})$	Henry-Konstante
k_i	$\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$	Wärmedurchgangskoeffizient
k'_i	$\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$	Formaler Wärmedurchgangskoeffizient bis zur Wandmitte
L	m	Charakteristische Länge

m_{Ads}	g	Masse an Adsorbens
m_{EZ}	g	Masse einer Einheitszelle
n	–	Freundlich-Exponent
N_{A}	1/mol	Avogadro-Konstante
$n_{\text{Ads}}(n)$	mol/kg	Adsorbierte Stoffmenge nach dem n-ten Adsorptionsschritt
$n^*_{\text{Ads}}(n)$	Moleküle/Einheitszelle	Adsorbierte Stoffmenge nach dem n-ten Adsorptionsschritt
$n_{\text{D},1}(n)$	mol	Stoffmenge in der Dosierstrecke vor dem Druckausgleich
$n_{\text{D},2}(n)$	mol	Stoffmenge in der Dosierstrecke nach dem Druckausgleich
N_{KS}	–	Anzahl der Kettensegmente
N_{Na}	–	Anzahl Natrium-Kationen auf den Kation-Plätzen II und III
Nu	–	Nußelt-Zahl
p	kPa	Druck
p_0	kPa	Sättigungsdampfdruck
$p_{\text{A,Gl}}$	kPa	Gleichgewichts Adsorptiv-Partialdruck
$p_{\text{D},1}(n)$	kPa	Druck in der Dosierstrecke vor dem Druckausgleich
$p_{\text{D},2}(n)$	kPa	Druck in der Dosierstrecke nach dem Druckausgleich
$p_{\text{PG,Gl}}(n)$	kPa	Druck im Probengefäß beim Adsorptionsgleichgewicht
Pr	–	Prandtl-Zahl
Q	A s	Elektrische Ladung
Q_i	W	Wärmestrom
r_0	m	Gleichgewichtsabstand
r_i	m	Abstand
R	J/(mol K)	Universelle Gaskonstante
Ra	–	Rayleigh-Zahl
s_{Wand}	m	Dicke der Gefäßwand
T	K	Temperatur
T_{Gl}	K	Gleichgewichts Temperatur
U_i	J	Innere Energie
u_i	–	Messunsicherheit
V_{D}	cm ³ [STP]	Volumen der Dosierstrecke
V_{m}	m ³ /mol	Molares Volumen
V_{PG}	cm ³ [STP]	Volumen des Probengefäßes

VIII Formelverzeichnis

w	J/mol	Adsorpt-Adsorpt Wechselwirkungsenergie
w_{Binder}	–	Binderanteil bei Zeolithen
X_{Gl}	mol/kg	Gleichgewichts Beladung
x_{BG}	Pa	Bestimmungsgrenze bei der Druckdifferenzmessung
x_i	–	Einganggröße mit bekannter Unsicherheit
X_{Mon}	mol/kg	Monomolekulare Beladung
Y	–	Berechnungsvorschrift zur Bestimmung des Messergebnisses
z_i	–	Koordinationszahl
Z_x	kJ/(mol cm ³)	Verhältnis aus dem energetischen Beitrag und dem Produkt aus der Anzahl der Bindungsstellen und der Polarisierbarkeit

Griechische Buchstaben / Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
α_i	cm ³	Polarisierbarkeit
α	W/(m ² K)	Wärmeübergangskoeffizienten
β	1/K	Wärmeausdehnungskoeffizient
Δh_{Ads}	kJ/mol	Adsorptionseenthalpie
$\Delta \Delta h_{\text{Ads}}$	kJ/mol	Differenz der Adsorptionseenthalpie
Δh_{B}	kJ/mol	Bindungseenthalpie
Δh_{Disp}	kJ/mol	Energetischer Beitrag der Dispersionswechselwirkungen
Δh_{Ind}	kJ/mol	Energetischer Beitrag der Induktionswechselwirkungen
$\Delta h_{\text{lateral}}$	kJ/mol	Energetischer Beitrag der lateralen Wechselwirkungen
$\Delta h_{\text{Quad-Kat}}$	kJ/mol	Energetischer Beitrag der Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen
Δh_{V}	kJ/mol	Verdampfungseenthalpie
Δh_x	kJ/mol	Energetischer Beitrag der Wechselwirkungsart x
$\Delta n_{\text{Ads}}(n)$	mol/kg	Beladungsänderung des n-ten Schrittes
$\Delta n_{\text{D}}(n)$	mol/kg	Änderung der Stoffmenge in der Dosierstrecke im n-ten Schritt
ΔN_{Na}	–	Differenz der Natrium-Kationen
$\Delta n_{\text{PG}}(n)$	mol/kg	Änderung der Stoffmenge im Probengefäß im n-ten Schritt
Δp_i	Pa	Druckdifferenz zwischen den Sensorgasvolumina
Δp_0	Pa	Ausgangswert der Druckdifferenz zwischen den Sensorgasvolumina
η_{Ads}	–	Sensitivitätsfaktor bei der Adsorption

η_{Kal}	–	Sensitivitätsfaktor bei der Kalibrierung
Θ_i	C m ²	Quadrupolmoment
θ	–	Bedeckungsgrad
θ_i	–	Winkel zwischen elektrischem Feld und Dipolmoment
λ	W/(m K)	Wärmeleitfähigkeit
μ_i	C m	Dipolmoment
ν	m ² /s	Kinematische Viskosität
ϕ	–	Winkel zwischen zwei Dipolmomenten

IV. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Begriffsdefinitionen in der Adsorptionstechnik [4].....	11
Abbildung 2: Darstellungsweisen von Adsorptionsgleichgewichten [60].....	13
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Isothermen (links) und der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie (rechts) ausgewählter Isothermen-Modelle.....	15
Abbildung 4: Einfluss von Mehrschichtadsorption und Kapillarkondensation sowie von Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf die Form der Isotherme (links) sowie die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie (rechts) bei der Adsorption an homogenen Adsorbentien.....	16
Abbildung 5: Einfluss von anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf die Form der Isotherme (links) sowie die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie (rechts) bei der Adsorption an heterogenen Adsorbentien	18
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Form von s-, p- und d-Orbitalen	21
Abbildung 7: Überlappung der p-Orbitale bei σ -Bindungen (links) und π -Bindungen (rechts).....	22
Abbildung 8: Multipole (n-Pole).....	23
Abbildung 9: Anordnungsmöglichkeiten von Quadrupolen.....	23
Abbildung 10: Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen am Beispiel von zwei Dipolen.....	24
Abbildung 11: Schematische Darstellung von Dispersionswechselwirkungen	24
Abbildung 12: Schematische Darstellung von induzierten Wechselwirkungen	25
Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Kation- π -Wechselwirkung	25
Abbildung 14: Schematische Darstellung von π - π -Wechselwirkungen.....	26
Abbildung 15: Anordnungsmöglichkeiten von Benzol-Molekülen untereinander [73]	26
Abbildung 16: Schematische Darstellung eines volumetrischen Messaufbaus (links) und eines zeitabhängigen Druckverlaufs während eines Adsorptionsschrittes (rechts).....	29
Abbildung 17: Sensorgaskalorimeter nach Zimmermann und Keller [39, 50].....	32
Abbildung 18: Probengefäß in Zwillingsanordnung mit externer Kalorimeterzelle (links) und der Versuchsaufbau mit Probengefäß in Zwillingsanordnung mit externer Kalorimeterzelle (rechts).....	33
Abbildung 19: Einfluss externer Störgrößen auf den Druckdifferenzverlauf bei Adsorptionsmessungen	34

Abbildung 20: Probengefäß in Zwillingsanordnung mit miniaturisierter Kalorimeterzelle (links) sowie der Versuchsaufbau mit Probengefäß in Zwillingsanordnung mit miniaturisierter Kalorimeterzelle (rechts).....	36
Abbildung 21: Sekundäre Bausteine von Zeolithen [84].....	39
Abbildung 22: Sodalith-Käfig oder β -Käfig [85]	39
Abbildung 23: Faujasit Einheitszelle mit möglichen Kation-Plätzen	41
Abbildung 24: Porengrößenverteilung der verwendeten Faujasit Zeolithe	43
Abbildung 25: ZSM-5 (MFI)-Zeolith [010]-Ansicht entlang der gradlinigen Poren (links) und [100]-Ansicht entlang der sinusoidalen Poren (rechts) nach [85]	44
Abbildung 26: Porengrößenverteilung des ZSM-5 (MFI) Zeolithen HiSiv 3000	45
Abbildung 27: Porengrößenverteilung der Aktivkohle Norit R1 Extra	47
Abbildung 28: Eingabefenster für die Messparameter beim BELSORP-max	54
Abbildung 29: Volumetrische Messdaten (oben) und kalorimetrische Messdaten (unten) am Beispiel der Adsorption von n-Butan an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C.....	56
Abbildung 30: Invers aufgetragene Isotherme (oben), zeitabhängiger Druckdifferenzverlauf (Mitte) und beladungsabhängige Adsorptionenthalpie (unten)	59
Abbildung 31: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus bei Kalibrierexperimenten..	60
Abbildung 32: Mehrpunktkalibrierung mit unterschiedlichen elektrischen Leistungen	61
Abbildung 33: Peakfläche in Abhängigkeit der zugeführten Leistung.....	62
Abbildung 34: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß (25°C, CO ₂ , 100 kPa) bei einer Heizzeit von 30 Sekunden, 60 Sekunden und 120 Sekunden	63
Abbildung 35: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß (CO ₂ , 100 kPa) bei einer Temperatur von 25°C, 15°C und 5°C	64
Abbildung 36: Kalibrierkurven mit dem Glas- und dem Metallprobengefäß (CO ₂ , 100 kPa) ..	65
Abbildung 37: Schematische Darstellung der Wärmeströme in der Messzelle während der Kalibrierung.....	66
Abbildung 38: Summenkurven der modellierten Wärmeströme mit dem Glasprobengefäß ..	71
Abbildung 39: Sensitivitätsfaktoren für das Glasprobengefäß bei 25°C	72
Abbildung 40: Sensitivitätsfaktoren für das Glasprobengefäß und das Metallprobengefäß bei 25°C.....	72
Abbildung 41: Vergleich der Sensitivitätsfaktoren von Kalibrierung und Adsorption.....	74
Abbildung 42: Statistischer Messfehler unter Verwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung am Beispiel der Adsorption von n-Butan am Zeolith 13X-APG bei 25°C	78

Abbildung 43: Sorptionsisothermen (links) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (rechts) von fünf Wiederholungsmessungen von n-Butan am Zeolith 13X-APG bei 25°C.....	78
Abbildung 44: Vergleich der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien eigener Messungen mit Literaturdaten am Beispiel von CO ₂ an 13X Zeolithen bei 25°C (oben) und n-Butan an 13X Zeolithen bei 25°C (unten).....	80
Abbildung 45: Druckverläufe im Probengefäß und Druckdifferenz zwischen den Sensorgasvolumina bei schneller Kinetik (oben) und langsamer Kinetik (unten).....	81
Abbildung 46: Adsorptionseenthalpien (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) der n-Alkane Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan am Zeolith 13X-APG bei 25°C.....	84
Abbildung 47: Ausschnitt aus Abbildung 46: Anfangsbereich der Adsorptionseenthalpien der n-Alkane Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan am Zeolith 13X-APG bei 25°C.....	85
Abbildung 48: Adsorptionseenthalpien (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) der n-Alkane Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan am Zeolith HiSiv 3000 bei 25°C.....	87
Abbildung 49: Adsorptionseenthalpien (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) der n-Alkane Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C.....	89
Abbildung 50: Adsorptionseenthalpien (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) der 1-Alkene Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen am Zeolith 13X-APG bei 25°C.....	92
Abbildung 51: Adsorptionseenthalpien (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) der 1-Alkene Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen am Zeolith HiSiv 3000 bei 25°C.....	94
Abbildung 52: Adsorptionseenthalpien (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) der 1-Alkene Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C.....	95
Abbildung 53: Adsorptionseenthalpien (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Pentan, 1-Penten, Neopentan, Cyclopentan und Cyclopenten am Zeolith 13X-APG bei 25°C.....	97
Abbildung 54: Adsorptionseenthalpien (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Pentan, 1-Penten, Cyclopentan und Cyclopenten am Zeolith HiSiv 3000 bei 25°C	99

Abbildung 55: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Pentan, 1-Penten, Neopentan, Cyclopentan und Cyclopenten an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C...	101
Abbildung 56: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Hexan, 1-Hexen, Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol am Zeolith 13X-APG bei 25°C.....	103
Abbildung 57: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Hexan, 1-Hexen, Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol am Zeolith HiSiv 3000 bei 25°C.....	104
Abbildung 58: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Hexan, 1-Hexen, Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C.....	106
Abbildung 59: Beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien von Propan, Propen, n-Pentan und 1-Penten an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K (oben links), NaY K (oben rechts), Ca(60)MSX K (unten links) und Ca(75)MSX K (unten rechts) bei 25°C; zusätzlich ist die Anzahl an Kationen auf den Plätzen II und III (gestrichelte Linie) und die darin enthaltene Anzahl an Calcium-Kationen (gepunktete Linie) aufgetragen.....	110
Abbildung 60: Beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien sowie energetische Beiträge der Wechselwirkungen von Propan (oben) und Propen (unten) an den Zeolithen NaMSX K (links) und NaY K (rechts).....	117
Abbildung 61: Beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien sowie energetische Beiträge der Wechselwirkungen von n-Pentan (oben) und 1-Penten (unten) an den Zeolithen NaMSX K (links) und NaY K (rechts).....	119
Abbildung 62: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß (25°C, CO ₂ , 100 kPa) mit ursprünglicher und modifizierter Heizkurve.....	XXII
Abbildung 63: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß (25°C, CO ₂) bei einem Gasphasendruck von 100 kPa, 10 kPa und 1 kPa.....	XXII
Abbildung 64: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß bei 25°C mit CO ₂ und n-Butan.	XXIII
Abbildung 65: Summenkurven der modellierten Wärmeströme für einen Kalibrierschritt mit dem Metallprobengefäß.....	XXIII
Abbildung 66: Sorptionsisothermen von Propan, Propen, n-Pentan und 1-Penten an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K (oben links), NaY K (oben rechts), Ca(60)MSX K (unten links) und Ca(75)MSX K (unten rechts) bei 25°C.....	XXIV

V. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Potenzielle Wechselwirkungsenergien für starre Moleküle [75].....	27
Tabelle 2: Eigenschaften der verwendeten Faujasit-Zeolithe.....	43
Tabelle 3: Eigenschaften des verwendeten ZSM-5 (MFI) Zeolithen.....	45
Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten Aktivkohle Norit R1 Extra.....	46
Tabelle 5: Molekülstruktur der verwendeten C5-Kohlenwasserstoffe.....	49
Tabelle 6: Eigenschaften der verwendeten Adsorptive	51
Tabelle 7: Kalibrierfaktoren bei einer Messtemperatur von 25°C	65
Tabelle 8: Gleichungssystem für die Modellierung der Wärmeübergänge bei der Kalibrierung.....	67
Tabelle 9: Statistische Fehler der relevanten Einflussgrößen	75
Tabelle 10: Vergleich der Adsorptionenthalpien [kJ/mol] im Bereich geringster Beladungen von Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan an 13X Zeolithen bei 25°C.....	79
Tabelle 11: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan.....	85
Tabelle 12: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen.....	91
Tabelle 13: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Neopentan, Cyclopentan und Cyclopenten.....	96
Tabelle 14: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol	102
Tabelle 15: Verteilung der Kationen (Natrium/Calcium) auf die Kation-Plätze in den Faujasit-Zeolithen in Anlehnung an [75, 89, 90, 111, 112]	109
Tabelle 16: Energetische Beiträge bei der Adsorption von Propan und Propen an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K und NaY K	116
Tabelle 17: Energetische Beiträge bei der Adsorption von n-Pentan und 1-Penten an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K und NaY K	118
Tabelle 18: Normierte energetische Beiträge der C3- und C5-Kohlenwasserstoffe an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K und NaY K	121
Tabelle 19: Übertragene Wärmen bei der Kalibrierung mit dem Glas- und dem Metallprobengefäß.....	XXIV
Tabelle 20: Sensitivitätsfaktoren bei Kalibrierexperimenten.....	XXV
Tabelle 21: Sensitivitätsfaktoren bei Adsorptionsmessungen	XXVI
Tabelle 22: Statistische Messfehler unter Verwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung am Beispiel von n-Butan an dem Zeolithen 13X-APG...XXVII	

Tabelle 23: Berechnete Massen pro Einheitszelle der verwendeten Faujasit-Zeolithe...	XXVIII
Tabelle 24: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan	XXIX

1 Einleitung und Motivation

Adsorptive Verfahren kommen in einer Vielzahl von verfahrenstechnischen Prozessen zum Einsatz, da mit diesem Trennverfahren Spuren- und Schadstoffe bis in extrem niedrige Konzentrationsbereiche abgereichert werden können. Bekannte Anwendungen sind die Entfernung von schwefelhaltigen Komponenten aus Erd-/Biogasen, VOCs aus Prozessabläufen, Geruchsstoffen aus der Lebensmittelverarbeitung oder Dioxinen aus Rauchgasen [1–6]. Neuere Anwendungen zielen vor allem auf Innenluftsysteme, wie die Entfernung von Anästhetika in Krankenhausabläufen.

Die Auslegung von technischen Adsorptionsprozessen (Größe und Anzahl der Adsorber, Adsorbens, Regenerationsverfahren, Taktzeiten) basiert dabei zurzeit im Wesentlichen auf der Messung von Reinstoffisothermen sowie auf vereinfachten Wärme- und Stoffaustauschmodellen zur Berechnung der Gemischgleichgewichte und zur Vorhersage von Durchbruchkurven [3–5, 7, 8]. Da den Modellen stark vereinfachende Annahmen zugrunde liegen, ist die Berechnung der für die Auslegung wichtigen Durchbruchkurven oft fehlerbehaftet. Besonders bei der Vorhersage von nichtisothermen Sorptionsprozessen in Festbetten ist die Kenntnis der freiwerdenden Adsorptionswärme von entscheidender Bedeutung. Da technische Adsorber aufgrund des relativ kleinen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses quasi adiabate Systeme darstellen, werden der Zeitpunkt des Durchbruchs und die Gestalt der Durchbruchkurven durch kalorische Effekte stark beeinflusst.

Sehr kritisch ist eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Adsorptionseenthalpie, da sich insbesondere bei TSA-Prozessen (Temperature Swing Adsorption) die Temperaturen bei der Adsorption und der Desorption deutlich unterscheiden und die Adsorptionseenthalpie die jeweiligen Prozessschritte in unterschiedlicher Weise beeinflusst.

Aus industrieller Sicht ist die beladungsabhängige Messung von Adsorptionseenthalpien wünschenswert, um die Auslegung von Adsorptionsprozessen zu verbessern und zusätzlich wichtige Informationen für die sicherheitstechnische Betrachtung, wie beispielsweise zur Vermeidung von Adsorberbränden, zu erhalten.

Aus wissenschaftlicher Sicht ist vor allem die energetische Charakterisierung von molekularen Adsorptionsprozessen von großem Interesse. Diese erlaubt eine tiefgehende Untersuchung und Diskussion der Mechanismen und der vorherrschenden Wechselwirkungen bei der Adsorption, welche bisher bei den meisten Stoffsystemen nur eingeschränkt erfolgt ist.

1.1 Adsorptionseenthalpie

Als Adsorptionseenthalpie Δh_{Ads} wird die Enthalpiedifferenz zwischen dem Zustand eines Systems aus Adsorbens und Adsorptiv vor und nach der Adsorption bezeichnet. Die Enthalpiedifferenz wird auf die adsorbierte Stoffmenge bei einer Temperatur, einem Druck und einer Beladung bezogen. Bei der Adsorptionseenthalpie wird zwischen der integralen und der differentiellen Adsorptionseenthalpie unterschieden. Die integrale Adsorptionseenthalpie entspricht der Wärmemenge, die freigesetzt wird, wenn das Adsorbens in einem Adsorptionsschritt vom unbeladenen Zustand bis zur Maximalkapazität beladen wird. Im Gegensatz dazu wird bei der differentiellen Adsorptionseenthalpie das Adsorbens schrittweise beladen und die Adsorptionseenthalpie für jeden Schritt einzeln bestimmt. Während sich die integrale Adsorptionseenthalpie lediglich zur Bestimmung der mittleren Eigenschaften der Adsorbensoberfläche eignet [9], ermöglicht die differentielle Adsorptionseenthalpie die detaillierte Charakterisierung der Adsorbensoberfläche sowie der Porenstruktur. Durch die Summation der differentiellen Enthalpien aller Adsorptionsschritte lässt sich die integrale Adsorptionseenthalpie bestimmen. Da die integrale Adsorptionseenthalpie nicht beladungsabhängig gemessen wird, ist die umgekehrte Vorgehensweise, bei der die differentielle Adsorptionseenthalpie aus der integralen Adsorptionseenthalpie berechnet wird, nicht möglich [10].

Die Adsorptionseenthalpie, die in einem Adsorptionsschritt freigesetzt wird, hängt jeweils von der Stärke der auftretenden Wechselwirkungen der adsorbierenden Moleküle ab. Bei isothermen Adsorptionmessungen aus der Gasphase können die Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekülen und Adsorbensoberfläche mit der Bindungsenthalpie Δh_B und die Wechselwirkungen der Adsorpt-Moleküle untereinander mit der Verdampfungsenthalpie Δh_V beschrieben werden [11].

Bei einer geringen Beladung des Adsorbens ist die Anzahl bereits adsorbierter Moleküle gering, sodass adsorbierende Moleküle mit der größtenteils freien Adsorbensoberfläche wechselwirken können. Infolge der Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekülen und Adsorbensoberfläche hängt die Adsorptionseenthalpie somit hauptsächlich von der Bindungsenthalpie ab. Mit zunehmender Anzahl an adsorbierten Molekülen und der damit abnehmenden freien Adsorbensoberfläche adsorbieren weniger Adsorpt-Moleküle direkt an der Oberfläche, sondern bilden übereinanderliegende Schichten auf bereits adsorbierten Molekülen. Infolgedessen kommt es zu einer Überlagerung der Wechselwirkungen, wobei der Anteil der Bindungsenthalpie an der Adsorptionseenthalpie abnimmt, während durch die immer ausgeprägteren Wechselwirkungen der Adsorpt-Moleküle untereinander der Anteil der Verdampfungsenthalpie zunimmt.

Da in Abhängigkeit der Beladung bei der Adsorption verschiedene Wechselwirkungen auftreten, stellt die Adsorptionsenthalpie eine beladungsabhängige Größe dar. Der beladungsabhängige Verlauf der Adsorptionsenthalpie kann dabei abhängig vom System aus Adsorbens und Adsorptiv unterschiedliche Formen aufweisen. Beim Adsorbens sind insbesondere die Porengröße, die Porenstruktur, die Oberflächenchemie sowie die energetische Heterogenität der Oberfläche und beim Adsorptiv die Größe und Geometrie der Moleküle sowie verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften ausschlaggebend.

1.2 Stand des Wissens zur Adsorptionsenthalpie

Die Bestimmung der Adsorptionsenthalpie kann über verschiedene Methoden erfolgen. Diese lassen sich hinsichtlich der Genauigkeit und des Messaufwands unterscheiden. Stehen keine experimentellen Daten zur Verfügung, lässt sich die Adsorptionsenthalpie nach Ruthven et al. [7] als das 1,5- bis 2-fache und nach v. Gemmingen et al. [11] als das 1,2- bis 3-fache der Verdampfungsenthalpie abschätzen. Da die Verdampfungsenthalpie nur die Wechselwirkungen der Adsorpt-Moleküle untereinander berücksichtigt und unterschiedliche Adsorbentien mit dem Adsorptiv verschieden starke Wechselwirkungen eingehen, ist dies nur als grober Anhaltswert zu betrachten.

1.2.1 Methoden zur Bestimmung der Adsorptionsenthalpie

Eine Bestimmung der Adsorptionsenthalpie in Abhängigkeit der Beladung kann über mathematische Berechnungen oder kalorimetrische Messungen erfolgen. Bei den Berechnungen finden die Isosterenmethode, die Methode unter Nutzung der van't-Hoff-Gleichung, die Potentialtheorie von Polanyi und die Großkanonische Monte-Carlo Methode (GCMC) Verwendung. Zu den kalorimetrischen Messprinzipien zählen die temperaturprogrammierte Desorption, die thermogravimetrische Differenzial-Scanning-Kalorimetrie, das Tian-Calvet-Mikrokalorimeter und das Sensorgaskalorimeter.

Isosterenmethode

Die in der Literatur am häufigsten verwendete Berechnungsmethode ist die Isosterenmethode in Anlehnung an die Gleichung von Clausius-Clapeyron [10, 12–15]. Hierbei müssen mehrere Isothermen bei verschiedenen Temperaturen gemessen und Gleichgewichtspunkte gleicher Beladung in das Isosterendiagramm (Auftragung des logarithmischen Drucks $\ln(p)$ gegen den Kehrwert der Temperatur $1/T$) eingezeichnet werden. Unter der Annahme, dass die Adsorptionsenthalpie temperaturunabhängig ist, kann unter Verwendung der Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{d(\ln(p))}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta h_{Ads}}{R} \quad 1.1$$

aus der Steigung der Isosteren und der universellen Gaskonstante R die Adsorptionseenthalpie bestimmt werden. Für eine beladungsabhängige Beschreibung der Adsorptionseenthalpie können Isosteren bei unterschiedlichen Beladungen ausgewertet werden. Im Bereich geringer Beladungen treten jedoch häufig große Fehler auf, da die Unterschiede zwischen den Isothermen bei verschiedenen Temperaturen sehr klein sind, wodurch die Messfehler einen großen Einfluss auf die Steigung der Isosteren sowie die Adsorptionseenthalpie ausüben.

Bei einer ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Adsorptionseenthalpie weisen die Isosteren anstelle eines linearen einen gekrümmten Verlauf auf [10, 16, 17]. Da sich die Steigung der Isosteren über den Temperaturbereich ändert, wird die Auswertung der Adsorptionseenthalpie erschwert.

Weitere Berechnungsmethoden

Die Bestimmung der Adsorptionseenthalpie kann neben der Isosterenmethode auch über der van't-Hoff-Gleichung sowie über die Potentialtheorie von Polanyi erfolgen. Die Methode unter Nutzung der van't-Hoff-Gleichung [18–20] ist eine Abwandlung der Isosterenmethode. Hierbei werden die Anfangssteigungen von Isothermen bei verschiedenen Temperaturen gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Werden diese Punkte miteinander verbunden, ergibt sich eine Gerade, deren Steigung anstelle der Isosterensteigung in die Clausius-Clapeyron-Gleichung eingesetzt wird. Diese Berechnungsmethode wird fast ausschließlich bei Henry-Isothermen und Langmuir-Isothermen verwendet, da bei beiden Isothermenformen die Steigung im Anfangsbereich beladungsunabhängig und somit konstant ist.

Bei Anwendung der Potentialtheorie von Polanyi [21, 22] wird eine Potentialdichtefunktion angenommen und so umgeformt, dass sich die Beladung in Abhängigkeit von temperaturabhängigen Parametern beschreiben lässt. Durch Anpassung der Isotherme an Messdaten lassen sich die temperaturabhängigen Größen bestimmen. Anschließend wird die Isothermen-Gleichung nach dem Druck umgestellt, logarithmiert und in die Clausius—Clapeyron-Gleichung eingesetzt, um die Adsorptionseenthalpie zu bestimmen. Die Qualität der Ergebnisse dieser Methode hängt von der Gültigkeit der angenommenen Potentialfunktion sowie der exakten Bestimmung der temperaturabhängigen Größen ab. Werden Gleichgewichtsdaten bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und die Isotherme an alle Messdaten angepasst, können Fehler bei der Bestimmung der temperaturabhängigen Größen minimiert werden.

Großkanonische Monte-Carlo Simulation

Wird die Adsorptionseenthalpie unter Verwendung der Großkanonische Monte-Carlo Simulation [23, 24] bestimmt, müssen einige Annahmen zur Bestimmung des Stoffsystems getroffen werden. Zunächst müssen ein Molekülmodell zur Beschreibung der Adsorpt-Moleküle und ein Porenmodell zur Beschreibung des Adsorbens ausgewählt werden, um ein Potential-

feld berechnen zu können. Wird das Potentialfeld in eine Standard GCMC Simulationsbox [23, 25] implementiert, können verschiedene Adsorptionsgleichgewichte simuliert werden. Für jeden Gleichgewichtsschritt muss dem System die Anzahl an Adsorpt-Molekülen und an Simulationsschritten übergeben werden. Aus der Konfigurationsenergie sowie der Anzahl an Molekülen in den Poren lässt sich mit der Fluktuationstheorie [26] die Adsorptionenthalpie für jeden Gleichgewichtsschritt berechnen. Bei der Simulation der Adsorptionenthalpie entscheidet insbesondere die Auswahl eines geeigneten Potentialfeldes über die Qualität der Ergebnisse.

Temperatur-programmierte Desorption

Eine simple Messmethode zur näherungsweise Bestimmung der Adsorptionswärme stellt die Temperatur-programmierte Desorption (TPD) dar [27–31]. Zunächst wird das Adsorbens bei einer konstanten Temperatur vollständig mit Adsorpt-Molekülen beladen. Anschließend wird die Probe kontrolliert geheizt, wobei im Regelfall ein linearer Temperaturanstieg gewählt wird. Infolge des Temperaturanstiegs desorbiert ein Teil der Moleküle und führt zu einem Druckanstieg im Probenraum. Aus der zeitabhängigen Druckänderung lässt sich die Desorptionsrate bestimmen. Die Desorptionsrate entspricht der Anzahl an Molekülen, die in einem bestimmten Zeitintervall desorbieren. Wird die Desorptionsrate anstelle der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in die Arrhenius-Gleichung eingesetzt, lässt sich die Aktivierungsenergie, die näherungsweise der Adsorptionenthalpie entspricht, in Abhängigkeit der Temperatur bestimmen.

Der Vorteil dieser Methode liegt in dem einfachen und direkten Messprinzip. Nachteilig bei der Interpretation der Daten ist jedoch, dass sich die Aktivierungsenergie der Desorption von der Adsorptionswärme unterscheiden kann. Verantwortlich hierfür können Hystereseerscheinungen beim Befüllen von Mesoporen, laterale Wechselwirkungen der Moleküle untereinander und im Falle von chemisorptiven Prozessen das Auftreten irreversibler Reaktionen sein [29].

Thermogravimetrische Dynamische-Differenz-Kalorimetrie

Bei der Thermogravimetrischen Dynamischen-Differenz-Kalorimetrie [32, 33] (Thermogravimetric Differential Scanning Calorimetry: TG-DSC) wird eine thermogravimetrische Messeinheit um einen kalorimetrischen Aufbau erweitert. In dem kalorimetrischen Block befinden sich eine Probenzelle und eine Referenzzelle in Zwillingsbauweise. In die Wand der Messzellen sind jeweils mehrere Temperatursensoren eingelassen. Die Temperatursensoren werden in Reihe geschaltet, sodass anhand der Thermospannung ein räumlich gemittelt Temperatur signal bestimmt werden kann. Bei den Gleichgewichtsmessungen befinden sich die mit Adsorbens befüllte Probenzelle und die leere Referenzzelle in einem kontinuierlichen Gasstrom. Mittels gravimetrischer Analyse wird die Beladung als Massenzunahme über eine

Waage detektiert. Aus der Thermospannung kann nach einer Kalibrierung die freigesetzte Adsorptionenthalpie bestimmt werden. Zur Kalibrierung des kalorimetrischen Aufbaus wird eine definierte elektrische Energie in die Messzelle eingebracht und die resultierende Thermospannung gemessen.

Der Vorteil bei diesem Messverfahren liegt darin, dass die Adsorptionenthalpie direkt aus der Thermospannung ermittelt werden kann. Da die Messzelle von einem kontinuierlichen Gasstrom durchströmt wird, ist es jedoch möglich, dass ein Teil der Adsorptionswärme aus der Messzelle ausgetragen wird. Die ausgetragene Wärme wird dabei von den Temperatursensoren nicht detektiert, wodurch die ermittelte Adsorptionenthalpie fehlerbehaftet sein kann.

Tian-Calvet-Kalorimeter

Das in der Literatur am häufigsten verwendete kalorimetrische Messprinzip zur Bestimmung der beladungsabhängigen Adsorptionenthalpie ist das 1932 von Calvet et al. entwickelte Tian-Calvet-Mikrokalorimeter [34]. Das Messprinzip wurde seitdem von verschiedenen Arbeitsgruppen verwendet und der Messaufbau stetig weiterentwickelt [9, 15, 16, 35–38]. Bei Tian-Calvet-Mikrokalorimetern befinden sich die symmetrisch aufgebaute Mess- und Referenzzelle in einem temperierten Aluminium- oder Edelstahlblock. Bei der Adsorption führt die freigesetzte Wärme zu einem Temperaturanstieg in der Adsorptionszelle und ruft einen Wärmestrom aus der Adsorptionszelle in den umgebenen Metallblock hervor. Zur Ermittlung der freigesetzten Wärme sind Widerstandstemperatursensoren in die Grenzfläche zwischen Adsorptionszelle und Metallblock eingelassen, mit denen die Änderung der Temperatur gemessen wird. Die Temperatursensoren sind in Reihe geschaltet, sodass sich aus den Einzelwiderständen ein Gesamtwiderstand berechnen lässt. Die Thermospannung, die über dem Gesamtwiderstand abfällt, wird in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Dies dient als indirekte Größe zur Berechnung der mittleren Temperatur aller Temperatursensoren und ist proportional zum auftretenden Wärmestrom. Da die Temperatur eine lokale Messgröße darstellt, kann die Messung der mittleren Temperatur Ungenauigkeiten aufweisen, die zu Fehlern bei der Bestimmung der Adsorptionenthalpie führen.

Für die Auswertung der Adsorptionenthalpie muss ein Kalibrierfaktor ermittelt werden, der den Zusammenhang zwischen auftretendem Wärmestrom und gemessener Thermospannung beschreibt. Bei der chemischen Kalibrierung werden Adsorptionsmessungen von Stoffsystemen mit bekannten Adsorptionenthalpien durchgeführt und zeitgleich die Thermospannung der Temperatursensoren gemessen. Bei der physikalischen Kalibrierung wird in der Adsorptionszelle gezielt elektrische Leistung zugeführt und die resultierende Thermospannung gemessen. Der Kalibrierfaktor gibt das Verhältnis von zugeführter Leistung zu resultierender Thermospannung an.

Ein vergleichsweise einfacher Aufbau des Tian-Calvet-Mikrokalorimeters wird von Garcia-Cuello et al. [37] beschrieben. Zur Temperaturmessung werden bei diesem Aufbau 10 Temperatursensoren in Reihe geschaltet, um die mittlere Temperatur zu ermitteln. Aufgrund der geringen Anzahl an Temperatursensoren treten bei der Bestimmung der mittleren Temperatur Ungenauigkeiten auf.

Eine höhere Genauigkeit kann erreicht werden, indem ein Tian-Calvet-Mikrokalorimeter mit mehreren hundert in Reihe geschalteten Temperatursensoren zur Temperaturmessung verwendet wird, wie Handy et al. [9] zeigen. Zudem befindet sich zwischen Adsorptionszelle und Temperatursensoren eine thermisch leitende Schicht, um die Wärme möglichst gleichmäßig zu verteilen.

Llewellyn et al. [36] verwenden zur Messung des Temperaturprofils etwa 1000 Temperatursensoren, welche die Adsorptionszelle umgeben. Für eine gute Verteilung der Wärme wird anstelle der wärmeleitenden Schicht ein kontinuierlicher Heliumstrom verwendet, der die Adsorptionszelle umspült.

Ein Tian-Calvet-Mikrokalorimeter mit modifiziertem Aufbau der Adsorptionszelle verwenden Dunne et al. [16]. Die zylindrische Adsorptionszelle wird durch einen würfelförmigen Aufbau, welcher an fünf von sechs Seiten mit Temperatursensoren umgeben ist, ersetzt.

Sensorgaskalorimeter

Um den bei Tian-Calvet-Mikrokalorimetern erforderlichen hohen experimentellen Aufwand zu minimieren, wurde von Zimmermann und Keller [39] ein Sensorgaskalorimeter entworfen. Das Sensorgaskalorimeter verfügt über eine Adsorptionszelle, die von einem Sensorgasvolumen umgeben und über einen Druckdifferenzsensor mit einem zweiten Sensorgasvolumen verbunden ist. Beide Sensorgasvolumina befinden sich während der Messung in einem temperierten Wasserbad. Zur Bestimmung der Adsorptionenthalpie wird die Änderung der Druckdifferenz zwischen beiden Sensorgasvolumina gemessen, die infolge der Wärmefreisetzung in der Adsorptionszelle und der daraus resultierenden Temperaturerhöhung im Sensorgas auftritt. Da der Druck in einem abgeschlossenen Volumen dieser Größe überall gleich ist, ist zur Erfassung der Wärmefreisetzung im Gegensatz zur aufwändigen Messung des Temperaturfeldes beim Tian-Calvet-Mikrokalorimeter lediglich ein einziger Druckdifferenzsensor erforderlich. Nachteilig ist allerdings der nicht symmetrische Aufbau beider Sensorgasvolumina, bei dem schwankende Umgebungseinflüsse die Druckdifferenz beeinflussen und zu einer fehlerbehafteten Adsorptionenthalpie führen können.

1.2.2 Daten zur Adsorptionseenthalpie

In der Literatur sind einige Forschungsarbeiten zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpie dokumentiert. Hauptsächlich wurden Adsorptionseenthalpien von Kohlenwasserstoffen an Zeolithen und Aktivkohlen untersucht.

Kiselev et al. [40] veröffentlichten Studien der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie von n-Pentan an Faujasit-Zeolithen vom Typ X, die mit einem Tian-Calvet-Kalorimeter gemessen wurden. Die Autoren untersuchten den Einfluss der eingebrachten Alkali-Kationen. Die Adsorptionseenthalpie steigt mit zunehmender Elektronegativität der Kationen.

Bezus et al. [41] verwendeten die Isosterenmethode zur Untersuchung der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie von Ethan und Ethen an Faujasit Typ X-Zeolithen. Die Messungen von Ethen zeigen im Vergleich zum Ethan über den gesamten Beladungsbereich höhere Enthalpien, da Ethen mit den positiv geladenen Kationen im Kristallgitter zusätzlich Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen ausbilden kann.

Die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie von Ethan an NaX- und an MFI-Zeolithen wurde von Dunne et al. [42] mit einem Tian-Calvet-Kalorimeter gemessen. Während die Adsorptionseenthalpie am MFI-Zeolith über dem gesamten Beladungsbereich konstant ist, steigt diese am NaX-Zeolith mit steigender Beladung an.

Ebenfalls unter Verwendung eines Tian-Calvet-Mikrokalorimeter führten Stach et al. [43] kalorimetrische Studien der Adsorption von Ethan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan an MFI- und Faujasit-Zeolithen durch. Die anfängliche Adsorptionseenthalpie ist für alle Adsorptive am MFI-Zeolith höher als am Faujasit-Zeolith und steigt bei beiden Adsorbentien mit der Kettenlänge der Adsorptive an.

Adsorptionseenthalpien von n-Alkanen sowie zyklischen Kohlenwasserstoffen an einem 13X Zeolith im geringen Beladungsbereich wurden von Diaz et al. [44] untersucht. Während bei gleicher Anzahl an C-Atomen die zyklischen Alkane im Vergleich zu den unverzweigten n-Alkanen eine geringere Adsorptionseenthalpie aufweisen, ist die Adsorptionseenthalpie des aromatischen Benzols infolge von Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen höher als beim n-Hexan. Barthomeuf et al. [45, 46] untersuchten ebenfalls die Adsorptionseenthalpie von Cyclohexan und Benzol an Faujasit-Zeolithen und zogen vergleichbare Schlussfolgerungen.

Weitere Studien der Adsorptionseenthalpien von Kohlenwasserstoffen an MFI- und Faujasit-Zeolithen zeigen Thamm et al. [47], Ferreira et al. [48] und Makowski et al. [28].

Adsorptionseenthalpien von n-Alkanen an 13X Zeolithen im geringen Beladungsbereich sind von Loughlin et al. [49] für isosterische und kalorimetrische Untersuchungen tabellarisch zusammengestellt worden.

Einzelne Adsorptionenthalpien von Kohlenwasserstoffen an Aktivkohlen wurden von Himeno et al. [14], Diaz et al. [44], Keller et al. [50], Walton et al. [51], Zhu et al. [52], Saha et al. [53], Bandosz et al. [54] und Wang et al. [55] untersucht. Da die Porenstruktur sowie die Oberflächenchemie infolge von unterschiedlichen Ausgangsmaterialien und verschiedenen Aktivierungsparametern bei Aktivkohlen deutliche Unterschiede aufweisen können, ist ein Vergleich von Adsorptionenthalpien an unterschiedlichen Aktivkohlen anders als bei den regelmäßig aufgebauten Zeolithen schwierig.

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Adsorptionenthalpie wurden lediglich von Cao et al. [56] für die Adsorption von CO_2 an einem dealuminierten MFI-Zeolith und für die Adsorption von N_2 an einem 5A-Zeolith sowie von Huang et al. [17] für die Adsorption von N_2 an Faujasit-Zeolithen und einem Silicagel durchgeführt. Während Cao et al. keine Temperaturabhängigkeit der Adsorptionenthalpie feststellen konnten, zeigten Huang et al. eine Abnahme der Adsorptionenthalpie mit steigender Temperatur.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Vielzahl von Studien zur Untersuchung der Adsorptionenthalpie vorliegt. Allerdings sind die Daten sehr lückenhaft und die Ergebnisse kaum vergleichbar, um daraus z.B. fundierte Schlussfolgerungen über Adsorptionsmechanismen ziehen zu können. Vor allem für die Adsorption an Aktivkohlen liegen meistens nur einzelne Messungen vor. Zudem wird häufig nur die Enthalpie bei geringen Beladungen und nicht der beladungsabhängige Verlauf angegeben. Eine systematisch aufgebaute, vergleichbare Untersuchung der beladungsabhängigen Adsorptionenthalpie homologer Reihen von Kohlenwasserstoffen an verschiedenen Adsorbentien ist bislang noch nicht vorhanden.

1.3 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit soll aufbauend auf den Arbeiten von Zimmermann und Keller [39] das Sensorgaskalorimeter weiterentwickelt werden, um kalorimetrische und volumetrische Gleichgewichtsmessungen simultan in einem Gerät durchführen zu können. Unter Verwendung dieses Messgerätes soll eine systematische Untersuchung der Adsorptionskapazität und der beladungsabhängigen Adsorptionenthalpie homologer Reihen von Kohlenwasserstoffen an verschiedenen Adsorbentien erfolgen. Aus dem systematischen Vergleich der Daten sollen Schlussfolgerungen auf die Art und Stärke vorherrschender Wechselwirkungen und die Mechanismen bei der Adsorption aus der Gasphase gezogen werden.

Den ersten Teil der experimentellen Arbeit bilden Gleichgewichtsmessungen von n-Alkanen, 1-Alkenen sowie verzweigten und zyklischen Kohlenwasserstoffen an einem Faujasit-Zeolith, einem MFI-Zeolith und einer Aktivkohle. Anhand der beladungsabhängigen Adsorptionenthalpie werden beladungsabhängige Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekülen und

Adsorbensoberfläche sowie zwischen den adsorbierten Molekülen untereinander analysiert und charakterisiert. Insbesondere werden hierbei die Porengeometrie und Oberflächenchemie der Adsorbentien sowie die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Adsorptive berücksichtigt. Durch den Vergleich der Adsorptionseenthalpien von unverzweigten und zyklischen Kohlenwasserstoffen wird zudem der Einfluss der Molekülgeometrie betrachtet. Bei der Diskussion wird ein besonderer Fokus auf den Bereich geringster Beladung gelegt, in dem die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv dominieren. Dabei lässt sich die Adsorptionseenthalpie zur energetischen Charakterisierung dieser Wechselwirkungen und damit zur mechanistischen Untersuchung der Bindung auf der Oberfläche verwenden.

Im zweiten Teil der experimentellen Arbeit werden Adsorptionmessungen von Propan, Propen, n-Pentan und 1-Penten an Faujasit-Zeolithen durchgeführt, bei denen entweder das Modul oder die Art der eingebrachten Kationen variiert wurden. Aufgrund ihres definierten periodischen Aufbaus sind die molekularen Eigenschaften dieser Zeolithe im Vergleich zu vielen anderen Adsorbentien gut bekannt. Somit lässt sich durch den Vergleich der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien bei den verschiedenen Modifikationen beispielsweise der Einfluss der Art und Anzahl der Kationen auf die Adsorption analysieren. Anhand der Ergebnisse wird ein Modell entwickelt, mit dem die energetischen Beiträge der Wechselwirkungen zur Adsorptionseenthalpie abgeschätzt werden können. Vergleichbare Arbeiten sind bisher in der Literatur nicht zu finden.

2 Theoretischer Hintergrund

Im Fokus des folgenden Abschnittes stehen die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind. Hierbei wird insbesondere auf das Adsorptionsgleichgewicht sowie auf Wechselwirkungen bei der Adsorption eingegangen. Im Anschluss werden das volumetrische Messverfahren, welches zur Messung der Adsorptionsgleichgewichte in dieser Arbeit verwendet wird, sowie die grundlegenden Zusammenhänge der Kalorimetrie beleuchtet.

2.1 Adsorption

Als Adsorption wird die selektive Anlagerung von Molekülen aus der fluiden Phase an einer Feststoffoberfläche definiert. In Abhängigkeit der fluiden Phase wird zwischen Gas- und Flüssigphasenadsorption unterschieden. Die Umkehrung der Adsorption, bei der zuvor adsorbierte Moleküle von der Oberfläche des Feststoffs entfernt werden, wird Desorption genannt. Der meistens poröse Feststoff wird als Adsorbens bezeichnet. Zur Beschreibung der Moleküle werden je nach Zustand verschiedene Bezeichnungen verwendet. Während Moleküle in der fluiden Bulkphase als Adsorptiv bezeichnet werden, werden am Adsorbens gebundene Moleküle als Adsorpt bezeichnet. Der Komplex aus Adsorbens und Adsorpt wird unter dem Begriff Adsorbat zusammengefasst [4]. Abbildung 1 zeigt graphisch den Zusammenhang der eingeführten Begriffe. Die Stoffmenge des Adsorpts bezogen auf die Masse des Adsorbens wird in der Adsorptionstechnik üblicherweise als Beladung [mol/kg] bezeichnet.

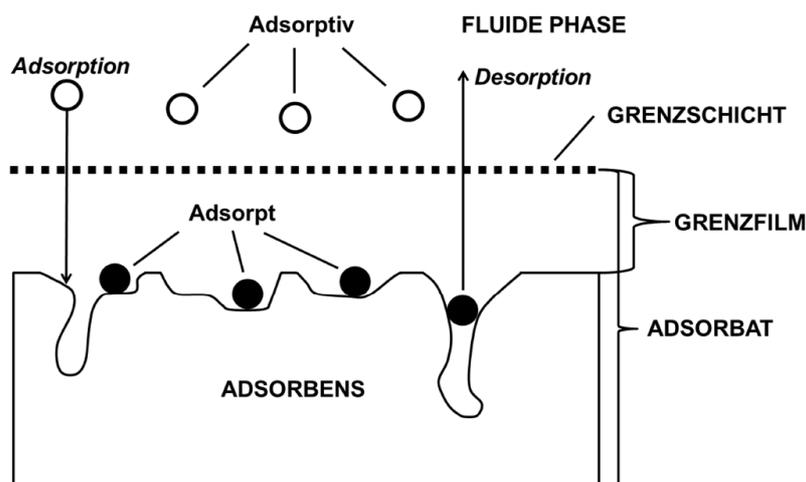


Abbildung 1: Begriffsdefinitionen in der Adsorptionstechnik [4]

Die Adsorption gehört zu den thermischen Trennverfahren, da die Phasentrennung auf der Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts basiert. Dabei besitzen die Adsorpt-

Moleküle auf der Feststoffoberfläche im Vergleich zu Adsorptiv-Molekülen in der fluiden Phase einen energetisch günstigeren Zustand. Die Energiedifferenz zwischen beiden Energieniveaus wird bei der Adsorption als Adsorptionswärme freigesetzt, sodass die Adsorption einen exothermen Prozess darstellt.

Die Menge der freigesetzten Energie stellt ein Maß für die Stärke der Bindung zwischen Adsorpt und Adsorbat dar und ermöglicht eine Unterscheidung von Adsorptionsvorgängen in Physisorption, Chemisorption und Kapillarkondensation. Bei der Physisorption beruht die Adsorption maßgeblich auf intermolekularen Kräften, wie beispielsweise Multipol-, Dispersions- oder Induktionskräften. Sie zeichnet sich durch eine Mehrschichtadsorption mit charakteristischen Adsorptionsenthalpien im Bereich von < 50 kJ/mol aus [10, 57]. Die Chemisorption basiert auf einer chemischen Reaktion zwischen Adsorbens und Adsorptiv mit einem Elektronenübergang zwischen beiden Reaktionspartnern. Die freigesetzte Adsorptionsenthalpie liegt mit 60 bis 450 kJ/mol in der Größenordnung von Reaktionsenthalpien [57]. Typischerweise tritt aufgrund der chemischen Reaktion zwischen Adsorbens und Adsorptiv die Chemisorption in der Monoschicht auf. Weitere Schichten adsorbieren durch Physisorption oder Kapillarkondensation. Eine Ausnahme bildet beispielsweise die radikalische Polymerisation, bei der infolge einer von der Porenoberfläche ausgelösten Kettenreaktion mehrere Adsorpt-Schichten chemische gebunden werden [7]. Die vollständige Regenerierung des Adsorbens ist unter wirtschaftlichen Bedingungen im Gegensatz zur Physisorption bei der Chemisorption nicht möglich [4].

Bei der Gasphasenadsorption kann in Poren kleiner 100 nm und bei hohen Adsorptivkonzentrationen zusätzlich Kapillarkondensation als weiterer Mechanismus auftreten. Die Gleichgewichtsbeladung nimmt ab einem gewissen Adsorptiv-Partialdruck deutlich stärker zu als bei einer rein physisorptiven Adsorption zu erwarten wäre. Dies beruht darauf, dass das Adsorpt in einem flüssigen Zustand vorliegt und in den Poren konkave Flüssigkeitsmenisken ausbildet [7]. An der konkav gekrümmten Grenzfläche tritt in der Gasphase eine Dampfdruckabsenkung auf, die durch die Kelvin Gleichung beschrieben werden kann. Die Dampfdruckabsenkung führt zu einem Phasenübergang der Adsorpt-Moleküle von gasförmiger zu flüssiger Phase. Bei der Kapillarkondensation dominieren demnach die Wechselwirkungen der Adsorpt-Moleküle untereinander im Vergleich zu den Wechselwirkungen zwischen Adsorpt und Adsorbens, sodass die Adsorptionsenthalpie in der Größenordnung der Verdampfungsenthalpie liegt.

Da sich die drei Mechanismen überlagern können, ist eine scharfe Trennung der Mechanismen anhand der Adsorptionsenthalpie allein nicht möglich.

2.1.1 Adsorptionsgleichgewicht

Bei Adsorptionsprozessen wird die Lage des Gleichgewichts durch die Thermodynamik und die Geschwindigkeit, mit der dieser Zustand angestrebt wird, die Kinetik, bestimmt. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Gleichgewichtszustände diskutiert werden, wird an dieser Stelle der Einfluss der Kinetik auf die Adsorptionsprozesse nicht näher behandelt. Für eine detaillierte Diskussion der Kinetik sei auf entsprechende Fachliteratur verwiesen [4, 57–59].

Adsorptionsgleichgewichte zeichnen sich durch ein mechanisches, thermisches und chemisches Gleichgewicht zwischen der fluiden Phase und der Adsorbatphase aus. Im Falle der Adsorption resultiert die Triebkraft, wie bei allen thermischen Trennverfahren, demnach aus einem von außen aufgeprägtem Ungleichgewicht zwischen beiden Phasen. Das System versucht dem Ungleichgewicht entgegenzuwirken, indem die Komponente in der fluiden Phase abgereichert und in der Adsorbatphase angereichert wird. Ein erneuter Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn sich beide Phasen wieder im mechanischen, thermischen und chemischen Gleichgewicht befinden. Die Gleichgewichtslage ist eindeutig über die Temperatur T_{Gl} , den Partialdruck des Adsorptivs in der fluiden Phase $p_{A,Gl}$ und die Beladung des Adsorbens X_{Gl} im Gleichgewicht festgelegt. Zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts ergeben sich somit drei analoge Darstellungsweisen, die in Abbildung 2 gezeigt sind.

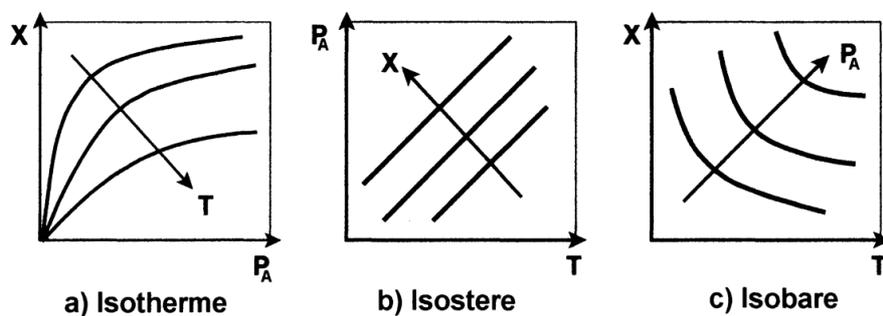


Abbildung 2: Darstellungsweisen von Adsorptionsgleichgewichten [60]

Dabei ist die Isotherme die häufigste und auch in dieser Arbeit verwendete Darstellung von Adsorptionsgleichgewichten. Bei konstanter Temperatur wird die Beladung des Adsorbens als Funktion des Partialdrucks des Adsorptivs aufgetragen. Gewöhnlich führt ein steigender Partialdruck zu einem Anstieg der Beladung. Isothermen, die bei höheren Temperaturen aufgenommen werden, weisen bei gleichem Partialdruck hingegen eine geringere Beladung auf.

Modelle für einfache Adsorptionsisothermen

In der Literatur existiert eine Vielzahl von mathematischen Isothermen-Modellen, mit denen experimentell bestimmte Gleichgewichtsdaten angepasst werden können [4, 7, 57, 58, 61].

Im Folgenden werden die gebräuchlichsten Einkomponenten-Isothermen-Modelle beschrieben.

Die einparametrische Henry-Gleichung basiert auf den Annahmen, dass alle Adsorptionsplätze besetzt werden können, alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind und keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auftreten [62]. Sie beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen Adsorptiv-Partialdruck und Beladung des Adsorbens, wobei die Henry-Konstante k_H den Proportionalitätsfaktor darstellt.

$$X_{Gl} = k_H \cdot p_{A,Gl} \quad 2.1$$

Da die Annahmen am ehesten im Bereich geringer Adsorptiv-Partialdrücke erfüllt sind, wird die Henry-Gleichung vielfach in diesem Bereich zur Beschreibung experimenteller Daten verwendet.

Die zweiparametrische Langmuir-Gleichung wurde von Langmuir thermodynamisch aus der kinetischen Gleichgewichtstheorie, die eine identische Adsorptions- und Desorptionsrate voraussetzt, hergeleitet [63]. Neben den bereits bei der Henry-Gleichung getroffenen Annahmen wird zusätzlich angenommen, dass jeder Adsorptionsplatz nur mit einem Adsorpt-Molekül wechselwirken kann und somit eine monomolekulare Grenzbeladung der Adsorbensoberfläche auftritt [61]. In Abhängigkeit der monomolekularen Beladung X_{mon} , des Langmuir-Koeffizienten b_L und des Adsorptiv-Partialdrucks ergibt sich für die Langmuir-Gleichung folgende mathematische Beschreibung.

$$X_{Gl} = X_{mon} \cdot \frac{b_L \cdot p_{A,Gl}}{1 + b_L \cdot p_{A,Gl}} \quad 2.2$$

Bei sehr geringen Adsorptiv-Konzentrationen entspricht der Nenner näherungsweise dem Wert eins, wodurch sich ein linearer Zusammenhang von Beladung und Partialdruck mit der Steigung $X_{mon} \cdot b_L$ ergibt. Bei hohen Adsorptiv-Konzentrationen nähert sich der Beladungsverlauf asymptotisch an die monomolekulare Beladung an, da in diesem Fall der Bruch der Langmuir-Gleichung gegen den Wert Eins konvergiert. Die physikalische Interpretierbarkeit der Isothermen-Parameter stellt einen großen Vorteil der Langmuir-Gleichung im Vergleich zu empirischen Isothermen-Modellen dar.

Die Freundlich-Gleichung ist eine zweiparametrische Potenzfunktion, die einen empirischen Ursprung hat und sich aus der statistischen Thermodynamik unter Annahme einer exponentiell abfallenden Potentialdichtefunktion herleiten lässt [4, 61, 64]. Die Gleichgewichtsbeladung wird in Abhängigkeit des Freundlich-Koeffizienten k_{Fr} , des Freundlich-Exponenten n und des Adsorptiv-Partialdrucks angegeben.

$$X_{Gl} = k_{Fr} \cdot p_{A,Gl}^n \quad 2.3$$

Bei n gleich Eins tritt der Sonderfall auf, dass die Gleichung in die Henry-Gleichung übergeht. Üblicherweise nimmt der Exponent n jedoch Werte kleiner Eins an. Dies beruht auf der Annahme von Potential-Funktionen für energetisch heterogene Oberflächen. Dabei wird angenommen, dass Adsorptionsplätze von unterschiedlicher energetischer Wertigkeit zur Verfügung stehen. Bei der Adsorption werden zunächst die hochwertigsten Plätze und mit zunehmendem Adsorptiv-Partialdruck geringer wertige Plätze belegt.

Isothermenform und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie

Treffen die Annahmen der jeweiligen Isothermen-Modelle zu, ergeben sich charakteristische Verläufe der Isothermen und auch der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien. Bei der Henry-Gleichung ist die Stärke der Wechselwirkungen über den gesamten Beladungsbereich konstant, da die Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind und sich keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen ausbilden. Dies führt zu einem konstanten Anstieg der Beladung mit dem Adsorptiv-Partialdruck und einer konstanten Adsorptionseenthalpie über den gesamten Beladungsbereich, wie in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

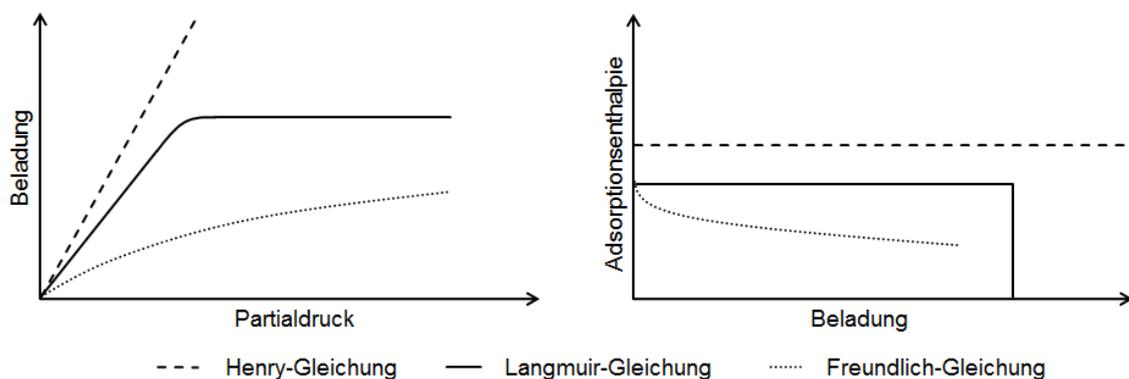


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Isothermen (links) und der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie (rechts) ausgewählter Isothermen-Modelle

Da bei der Langmuir-Gleichung die gleichen Annahmen getroffen wurden wie bei der Henry-Isotherme, steigt auch hier die Beladung linear mit dem Adsorptiv-Partialdruck an. Bei einem bestimmten Adsorptiv-Partialdruck geht der lineare Anstieg jedoch in ein Beladungsplateau über, da sich die monomolekulare Beladung der Adsorbensoberfläche vollständig ausgebildet hat und keine weiteren Moleküle adsorbiert werden können. Die Adsorptionseenthalpie ist bei der Langmuir-Gleichung infolge der konstanten Stärke der Wechselwirkungen ähnlich wie bei der Henry-Gleichung zunächst konstant. Nach der vollständigen Ausbildung der Monoschicht fällt die Adsorptionseenthalpie jedoch unmittelbar auf null, da keine weiteren Moleküle adsorbieren können.

Bei der Freundlich-Gleichung werden mit zunehmendem Adsorptiv-Partialdruck energetisch geringer wertige Adsorptionsplätze besetzt, sodass die Stärke der Wechselwirkungen und demnach die Isothermen-Steigung abnimmt. Im Gegensatz zum Langmuir-Modell wird jedoch keine monomolekulare Beladung angenommen, sodass die Beladung anstelle eines

Plateaus einen kontinuierlichen Anstieg aufweist. Die energetische Heterogenität zeigt sich auch im Verlauf der Adsorptionseenthalpie. Diese nimmt mit zunehmendem Adsorptiv-Partialdruck ab, da die abnehmende energetische Wertigkeit der zu besetzenden Adsorptionsplätze dazu führt, dass bei der Adsorption weniger Energie freigesetzt wird. Je größer die Differenz der energetischen Wertigkeiten der Adsorptionsplätze ist, desto stärker ist die beladungsabhängige Abnahme der Adsorptionseenthalpie ausgeprägt.

Im Gegensatz zu den idealisierten Vorstellungen können bei realen Adsorptionsprozessen zusätzlich Wechselwirkungen mit mehreren Wänden in engen Poren, Mehrschichtadsorption, Kapillarkondensation und Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auftreten. Werden die Isothermen-Gleichungen dennoch zur Beschreibung der experimentellen Daten herangezogen, stellt die Anpassung lediglich einen mathematischen Fit dar und erlaubt nur bedingt eine physikalische Interpretation der Isothermen-Parameter. Wechselwirkungen mit mehreren Wänden in engen Poren führen zu einer ausgeprägten energetischen Heterogenität der Adsorptionsplätze, auf die weiter unten in Abbildung 5 näher eingegangen wird. Die Einflüsse der Mehrschichtadsorption, Kapillarkondensation sowie der Wechselwirkungen der Adsorpt-Moleküle untereinander auf die Isothermenform sowie auf die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie werden im Folgenden für homogene Adsorbentien am Beispiel der Langmuir-Gleichung diskutiert. Die resultierenden Isothermen und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie sind in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

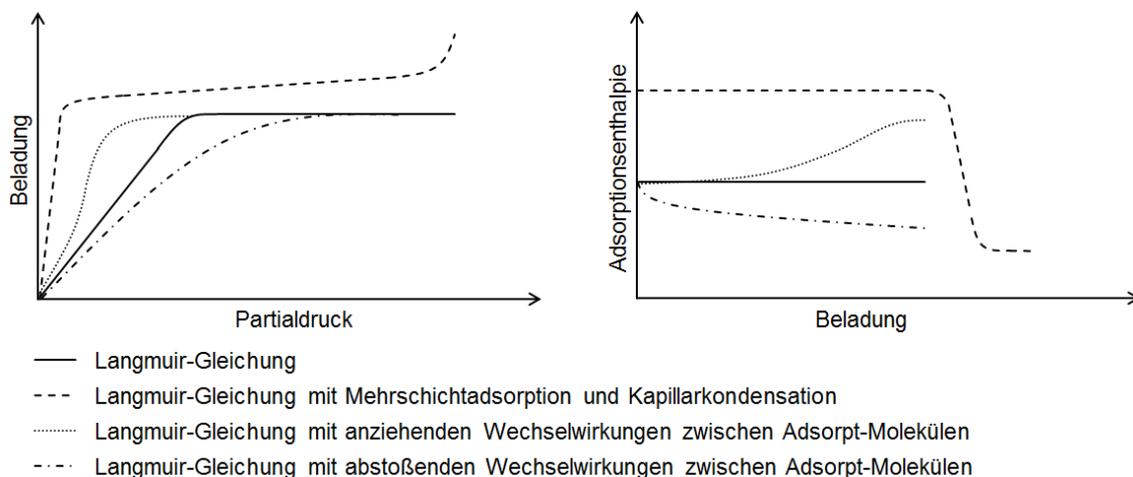


Abbildung 4: Einfluss von Mehrschichtadsorption und Kapillarkondensation sowie von Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf die Form der Isotherme (links) sowie die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie (rechts) bei der Adsorption an homogenen Adsorbentien

Adsorbieren abweichend zu den Annahmen bei der Langmuir-Gleichung nach vollständiger Ausbildung der Monoschicht weitere Moleküle, bilden diese übereinander liegende Adsorpt-Schichten. Diese Mehrschichtadsorption äußert sich in einem weiteren Anstieg der Beladung über das Beladungsplateau der Langmuir-Gleichung hinaus. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, tritt ab einem bestimmten Adsorptiv-Partialdruck Kapillarkondensation auf, die zu einem steilen Beladungsanstieg führt. Die Adsorptionseenthalpie nimmt bei der Mehrschichtadsorption

aufgrund des zunehmenden Abstands zwischen Adsorpt-Molekül und Adsorbensoberfläche und der somit abnehmenden Stärke der Wechselwirkungen mit jeder weiteren Adsorpt-Schicht stufenweise ab. Da in realen Adsorptionsprozessen häufig keine scharfe Trennung bei der Ausbildung einzelner Adsorbat-Schichten vorliegt, äußert sich das Auftreten der Mehrschichtadsorption in einer kontinuierlichen Abnahme der Adsorptionseenthalpie mit der Beladung. Beim Einsetzen der Kapillarkondensation dominieren die Wechselwirkungen der Adsorpt-Moleküle untereinander, wodurch sich die Adsorptionseenthalpie der Verdampfungseenthalpie annähert.

Treten bei der Adsorption Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf, die auch als laterale Wechselwirkungen bezeichnet werden, überlagern sich diese mit den Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekül und Adsorbensoberfläche. Die Stärke der Wechselwirkungen ergibt sich demnach aus der Summe der vertikalen Adsorpt-Adsorbat Wechselwirkungen und der lateralen Adsorpt-Adsorpt Wechselwirkungen. Infolgedessen können laterale Wechselwirkungen zu abweichenden Verläufen der Isothermen und beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien im Vergleich zum klassischen Isothermen-Modell führen. Die Auswirkungen hängen davon ab, ob die Wechselwirkungen anziehend oder abstoßend und die Adsorbensoberfläche energetisch homogen oder heterogen ist. In Abbildung 4 wird der Einfluss von anziehenden und abstoßenden lateralen Wechselwirkungen auf die Isothermenform und den Verlauf der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie am Beispiel des Langmuir-Modells, welches eine energetisch homogene Adsorbensoberfläche annimmt, beschrieben.

Da bei der Adsorption die ersten Moleküle auf einer freien, unbeladenen Adsorbensoberfläche adsorbieren, treten lediglich Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekül und Adsorbensoberfläche auf. Mit zunehmendem Adsorptiv-Partialdruck nimmt die Beladung und somit die Anzahl bereits adsorbierter Moleküle zu, sodass Adsorpt-Moleküle zusätzlich Wechselwirkungen mit benachbarten Adsorpt-Molekülen ausbilden können. Bei anziehenden Wechselwirkungen nimmt dabei im Vergleich zum klassischen Langmuir-Modell ohne laterale Wechselwirkung die Stärke der Wechselwirkung zu. Dies resultiert in einem steilen Anstieg der Isotherme. Da beim Langmuir-Modell die maximale Beladung durch die monomolekulare Beladung begrenzt ist, nähert sich die Isotherme bei weiterem Anstieg des Adsorptiv-Partialdrucks trotz anziehender Wechselwirkungen dem Beladungsplateau der klassischen Langmuir-Isotherme an und bildet einen S-förmigen Isothermen Verlauf aus. Im Gegensatz zur konstanten Adsorptionseenthalpie beim klassischen Langmuir-Modell nimmt die Adsorptionseenthalpie infolge der steigenden Stärke der Wechselwirkungen kontinuierlich mit der Beladung zu [35, 41, 48, 61]. Die letzten Adsorpt-Moleküle, die in der Monoschicht adsorbieren, haben in dieser Schicht an allen Seiten benachbarte Adsorpt-Molekülen und können mit diesen laterale Wechselwirkungen ausbilden. Dabei treten die stärksten lateralen Wechselwirkungen auf, sodass die Adsorptionseenthalpie bei dieser Beladung das Maximum erreicht.

Bei abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen hingegen nimmt die Summe der Wechselwirkungen mit zunehmendem Adsorptiv-Partialdruck infolge der höheren Anzahl an Adsorpt-Molekülen ab. Infolgedessen ergibt sich anstelle des linearen Beladungsanstiegs mit dem Adsorptiv-Partialdruck ein rechtsgekrümmter Isothermen Verlauf. Die monomolekulare Beladung wird infolge der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen im Vergleich zur klassischen Langmuir-Isotherme jedoch erst bei höheren Adsorptiv-Partialdrücken erreicht. Die Adsorptionseenthalpie nimmt ähnlich wie beim klassischen Freundlich-Modell infolge der geringeren Stärke der Wechselwirkungen mit steigender Beladung ab. Den geringsten Wert erreicht die Adsorptionseenthalpie, wenn die Stärke der abstoßenden Wechselwirkungen den maximalen Wert erreicht. Dies tritt auf, sobald die letzten Adsorpt-Moleküle in der Monoschicht adsorbieren und in dieser Schicht in alle Richtungen abstoßende Wechselwirkungen mit benachbarten Adsorpt-Molekülen ausbilden können. Eine weitere Abnahme der Adsorptionseenthalpie würde nur dann auftreten, wenn, wie zuvor beschrieben, nach der Ausbildung der Monoschicht eine Mehrschichtadsorption oder Kapillarkondensation stattfindet.

Eine energetische Heterogenität der Adsorptionsplätze kann sowohl durch verschiedene funktionelle Gruppen auf der Oberfläche als auch durch Wechselwirkungen mit mehreren Wänden in engen Poren entstehen. Bei heterogenen Adsorbentien können in Abhängigkeit der Ausprägung von energetischer Heterogenität und Stärke der lateralen Wechselwirkungen unterschiedliche Verläufe der Isotherme sowie der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie auftreten. In Abbildung 5 sind die resultierenden Isothermen (links) und beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien (rechts) am Beispiel der Freundlich-Gleichung schematisch dargestellt, wenn bei der Adsorption an heterogenen Adsorbentien zusätzlich laterale Wechselwirkungen vorliegen.

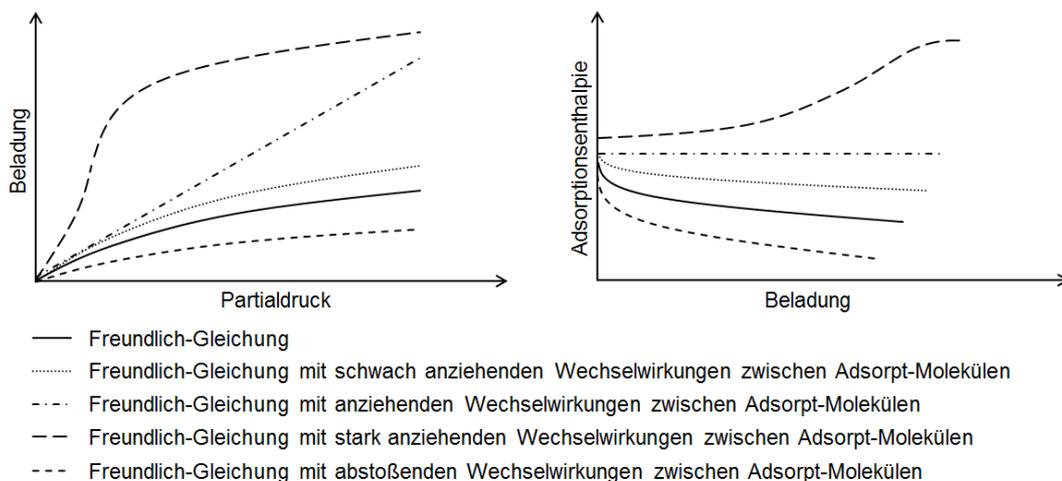


Abbildung 5: Einfluss von anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf die Form der Isotherme (links) sowie die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie (rechts) bei der Adsorption an heterogenen Adsorbentien

Treten abstoßende laterale Wechselwirkungen bei der Adsorption an energetisch heterogenen Adsorbentien auf, wird die Rechtskrümmung der Isotherme, die infolge der energetischen Heterogenität auftritt, verstärkt. Infolge der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekülen und den daraus resultierenden schwächeren Wechselwirkungen weist die Adsorptionseenthalpie eine stärkere beladungsabhängige Abnahme auf.

Im Vergleich dazu ist die Diskussion des Einflusses von anziehenden lateralen Wechselwirkungen auf die Isothermenform bei Adsorbentien mit energetisch heterogener Adsorbensoberfläche deutlich komplexer. Infolge der energetischen Heterogenität und der daraus resultierenden gekrümmten Isotherme hängt der Verlauf der Isotherme maßgeblich davon ab, ob die Heterogenität der Oberfläche oder die lateralen Wechselwirkungen der Adsorpt-Moleküle untereinander den Adsorptionsprozess stärker beeinflussen. Bei einem dominierenden Einfluss der Heterogenität der Adsorbensoberfläche weist die Isotherme eine Rechtskrümmung auf, die jedoch im Vergleich zum idealen Fall schwächer ausgeprägt ist. Wird die abnehmende Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekül und Oberfläche durch die zunehmende Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen kompensiert, geht die Isotherme in eine Gerade über. Dominiert hingegen der Einfluss der anziehenden lateralen Wechselwirkungen, tritt eine S-förmige Isotherme auf. An dieser Stelle sei auf Ritter et al. [65] verwiesen, die eine detaillierte Studie über den Einfluss von anziehenden und abstoßenden lateralen Wechselwirkungen auf den isothermen Verlauf bei Adsorbentien mit unterschiedlich stark ausgeprägter energetischer Heterogenität der Oberfläche durchgeführt haben.

Auch bei der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie können in Abhängigkeit von der energetischen Heterogenität der Adsorbensoberfläche sowie der Stärke der anziehenden lateralen Wechselwirkungen verschiedene Verläufe auftreten [61]. Dominiert der Einfluss der energetischen Heterogenität, so nimmt die Adsorptionseenthalpie weiterhin mit der Beladung ab. Die Abnahme ist jedoch schwächer ausgeprägt, da die abnehmende Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekül und Adsorbensoberfläche durch die zunehmende Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen teilweise kompensiert werden kann. Nimmt die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekül und Oberfläche über die Beladung genauso stark ab wie die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekül mit benachbarten Adsorpt-Molekülen zu, kompensieren sich beide Einflüsse, sodass die Adsorptionseenthalpie über den gesamten Beladungsbereich einen konstanten Wert aufweist. Im Falle eines dominierenden Einflusses der anziehenden lateralen Wechselwirkungen wird die abnehmende Stärke der Wechselwirkungen mit der Oberfläche sogar überkompensiert, sodass die Adsorptionseenthalpie mit der Beladung ansteigt.

Mehrparametrische Adsorptionsisothermen

Infolge der Vielzahl an möglichen Isothermen-Formen wurden verschiedene Modelle entwickelt, um die Verläufe optimal beschreiben zu können. Für eine detaillierte Beschreibung von mehrparametrischen Isothermen-Modellen sowie deren thermodynamische Herleitung sei auf entsprechende Fachliteratur verwiesen [7, 61, 66].

An dieser Stelle wird lediglich auf die Hill-de-Boer-Isotherme näher eingegangen, die sich speziell für die Anpassung von S-förmigen Isothermen eignet. Die Hill-de-Boer-Isotherme lässt sich aus der Gibbs-Gleichung unter Berücksichtigung einer mobilen Adsorption sowie lateraler Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen herleiten [61, 66]. Die mobile Adsorption beschreibt die Bewegung von Adsorpt-Molekülen in der Adsorbat-Phase, die auftritt, wenn die Aktivierungsenergie in der Adsorbat-Phase gering im Verhältnis zu der thermischen Energie der Adsorpt-Moleküle ist. In Abhängigkeit des Bedeckungsgrads θ , welcher das Verhältnis von Beladung zu monomolekularer Beladung darstellt, den Hill-de-Boer-Koeffizienten b_{HDB} und c sowie dem Adsorptiv-Partialdruck ergibt sich für die Hill-de-Boer-Gleichung folgende mathematische Beschreibung.

$$b_{HDB} \cdot p_{A,Gl} = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot e^{\frac{\theta}{1-\theta}} \cdot e^{-c \cdot \theta} \quad \text{mit: } \theta = \frac{X}{X_{mon}} \quad \text{und} \quad c = \frac{z \cdot w}{R \cdot T} \quad 2.4$$

Der Hill-de-Boer-Koeffizient c setzt sich dabei aus der Koordinationszahl z , der Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen w , der universellen Gaskonstante und der Temperatur zusammen. Die Koordinationszahl beschreibt die Anzahl an Molekülen, mit denen ein Adsorpt-Molekül gleichzeitig wechselwirken kann. Sie liegt abhängig von der Molekülgröße und -struktur sowie der Porenstruktur des Adsorbens gewöhnlich zwischen vier und sechs [61]. Bei der Hill-de-Boer-Isotherme berücksichtigt der erste Exponentialterm den Einfluss der mobilen Adsorption und der zweiten Exponentialterm den Einfluss der lateralen Wechselwirkungen. Bei einem positiven Wert von w treten anziehende und bei einem negativen Wert repulsive laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf. Für den Fall, dass w den Wert Null annimmt, liegen keine lateralen Wechselwirkungen vor und der zweite Exponentialterm fällt weg. Falls der Einfluss der mobilen Adsorption ebenfalls vernachlässigbar gering ist, fällt auch der erste Exponentialterm weg und die Hill-de-Boer-Gleichung geht in die klassische Langmuir-Gleichung über.

2.1.2 Wechselwirkungen bei der Adsorption

Zunächst wird in diesem Kapitel auf den atomaren Aufbau von Molekülen eingegangen, der zum Verständnis von Wechselwirkungen auf molekularer Ebene notwendig ist. Darauf aufbauend werden Wechselwirkungsmechanismen, die bei der Adsorption auftreten können, beschrieben.

Aufbau von Molekülen

Moleküle sind Teilchen, die aus mindestens zwei kovalent verbundenen Atomen aufgebaut sind. Die Atome selbst besitzen einen positiv geladenen Atomkern sowie eine Atomhülle aus negativ geladenen Elektronen. Die Atomkerne setzen sich aus positiv geladenen Protonen und elektrisch neutralen Neutronen zusammen. Die Elektronen in der Atomhülle werden nach der Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) als elektromagnetische Wellen verstanden. Das Betragsquadrat der Einzelelektronen-Wellenfunktion wird als Orbital bezeichnet und gibt den Aufenthaltsraum an, in dem sich das Elektron mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit befindet. Orbitale lassen sich anhand der vier Quantenzahlen klassifizieren, wobei abhängig von der Nebenquantenzahl, die den Bahndrehimpuls des Elektrons beschreibt, verschiedene charakteristische Gestalten von Aufenthaltsräumen auftreten können [67]. Neben dem kugelförmigen s-Orbital und dem hantelförmigen p-Orbital sind mit zunehmender Nebenquantenzahl komplexere Gestalten von Aufenthaltsräumen möglich. Zum Beispiel können d-Orbitale in einer gekreuzt doppelhantelförmigen Form auftreten (siehe Abbildung 6).

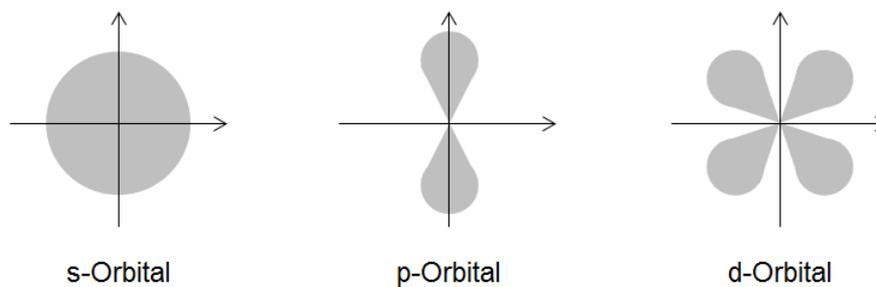


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Form von s-, p- und d-Orbitalen

Tritt eine Überlappung zweier Atomorbitale auf, entsteht eine kovalente Bindung mit einem gemeinsamen Molekülorbital. Infolge der Überlappung ist das gemeinsame Molekülorbital und somit der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsraum kleiner als die beiden einzelnen Orbitale zusammen. Aufgrund des kleineren Aufenthaltswahrscheinlichkeitsraums herrscht im Molekül eine höhere Elektronendichte als in den einzelnen Atomen, wobei das Maximum im Bereich der Überlappung liegt. Durch die höhere Elektronendichte erreicht das Molekül einen niedrigeren Energiezustand im Vergleich zum Energiezustand der einzelnen Atome. Die Differenz der Energiezustände wird als Bindungsenergie freigesetzt [67].

Kovalente Bindungen lassen sich nach der MO-Theorie in σ - und π -Bindungen unterscheiden. Moleküle verfügen über σ -Bindungen, wenn sich das Maximum der Elektronendichte infolge der Überlappung der Atomorbitale entlang der Kernachse befindet. σ -Bindungen können bei der Überlappung von zwei s-Orbitalen, einem s- mit einem p-Orbital oder zwei p-Orbitalen auftreten. Bei π -Bindungen hingegen ist das Maximum der Elektronendichte von der Kernachse verschoben. π -Bindungen treten beispielsweise bei Doppel- und Mehrfachbindungen von Kohlenstoffatomen auf [67]. Weisen Moleküle mehr als eine π -Bindung auf,

lässt sich die Ladungsverteilung dieser Moleküle besser durch ein delokalisiertes π -Elektronensystem beschreiben, welches sich über viele oder gar alle Atome des Moleküls erstreckt [68].

In Abbildung 7 sind eine σ -Bindung (links) und eine π -Bindung (rechts) am Beispiel der Überlappung von zwei p-Orbitalen exemplarisch dargestellt. Da sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsräume bei σ -Bindungen im Vergleich zu π -Bindungen stärker überlappen, sind σ -Bindungen im Allgemeinen stabiler als π -Bindungen.

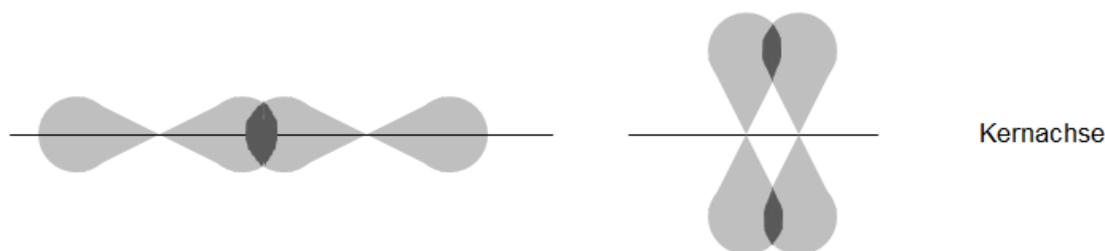


Abbildung 7: Überlappung der p-Orbitale bei σ -Bindungen (links) und π -Bindungen (rechts)

Zusätzlich zur Überlappung der Atomorbitale beeinflusst die Elektronegativität die Verteilung der Elektronendichte im Molekül. Die Elektronegativität ist ein relatives Maß für die Fähigkeit eines Atoms, Elektronen in einer chemischen Bindung an sich zu ziehen. Sind die Elektronegativitäten der beteiligten Atome unterschiedlich, zieht das Atom mit der höheren Elektronegativität die Elektronen stärker an, wodurch die Elektronendichte bei diesem Atom zunimmt und sich eine negative Partialladung δ^- ausbildet. Bei dem anderen Atom sinkt die Elektronendichte und es bildet sich eine positive Partialladung δ^+ aus. Je größer die Differenz der Elektronegativitäten der Atome ist, desto stärker sind die Ladungsverschiebungen und somit die Polarität des Moleküls ausgeprägt [67]. Eine Anordnung von Punktladungen, die ein n -Polmoment besitzt, wird im Allgemeinen als n -Pol bezeichnet. Bei einem Monopol ($n=1$) stellt das Monopolmoment den Betrag der Punktladung dar. Die Anordnung von zwei Punktladungen ohne Monopolmoment wird als Dipol ($n=2$) bezeichnet. Ein Quadrupol ($n=3$) besteht aus Punktladungen, die so angeordnet sind, dass sie weder eine Gesamtladung noch ein Dipolmoment aufweisen. Bei Oktupolen sind die Punktladungen so angeordnet, dass keine Gesamtladung, kein Dipolmoment und kein Quadrupolmoment auftreten. In Abbildung 8 sind die beschriebenen Multipole schematisch dargestellt.

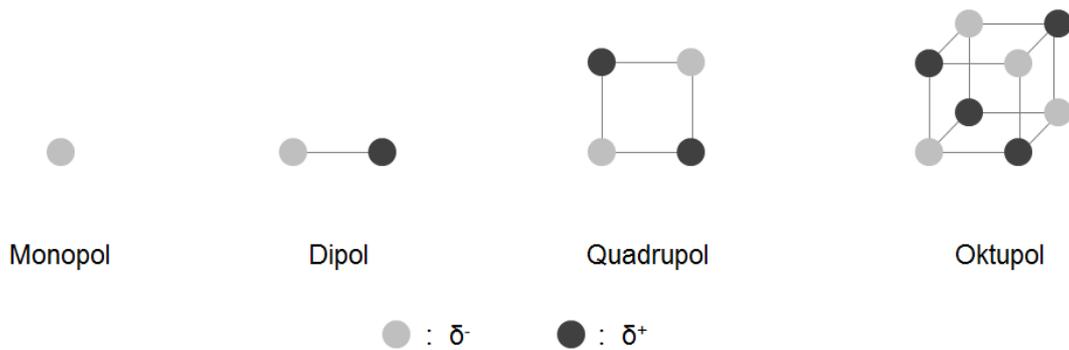


Abbildung 8: Multipole (n-Pole)

Das molekulare Multipolmoment eines gesamten Moleküls entsteht durch das Zusammenwirken lokaler Multipolmomente in begrenzten Bereichen (Atomgruppen) des Moleküls. Die Größe der molekularen Momente gibt allerdings nur bedingt Aufschluss über die Stärke der Wechselwirkungen bei der Adsorption. Nützlich ist die Betrachtung der molekularen Momente, wenn sehr ähnliche Stoffe verglichen werden, wie sie etwa in einer homologen Reihe vorliegen. Für die Wechselwirkungen mit der Oberfläche hingegen sind lokale Momente entscheidend, über deren Zahlenwert keine Informationen vorliegen. Beispielsweise besitzt der symmetrisch aufgebaute Dialkohol Ethandiol lokale Dipolmomente an beiden OH-Gruppen, die sich aufgrund der Molekülsymmetrie kompensieren. Ethandiol hat somit kein molekulares Dipolmoment, adsorbiert aber aufgrund der lokalen Dipolmomente wie ein polarer Stoff.

In dieser Arbeit sind für die Diskussion von Wechselwirkungen bei der Adsorption hauptsächlich Monopole und Quadrupole von Bedeutung. Während Monopole in Form von positiv geladenen Kationen im Kristallgitter von Zeolithen auftreten, bilden sich Quadrupole bei Adsorptiven mit π -Bindungen aus. Ein Quadrupol entsteht, wenn sich zwei gleiche Dipole in entgegengesetzter Orientierung anordnen, sodass sich die Ladungen und die Dipolmomente zu Null addieren. In der Regel bilden die zwei Dipole dabei ein Rechteck oder Parallelogramm aus, an dessen Ecken sich die vier Ladungen befinden. Ein Sonderfall tritt auf, wenn sich die beiden Dipole so zueinander anordnen, dass zwei gleiche Ladungen in einem Punkt zusammenfallen und nur drei Punktladungen ausgebildet werden. Dieser Fall tritt beispielsweise bei Kohlenstoffdioxid oder Wasser auf [69]. In Abbildung 9 sind die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten von Quadrupolen schematisch dargestellt.

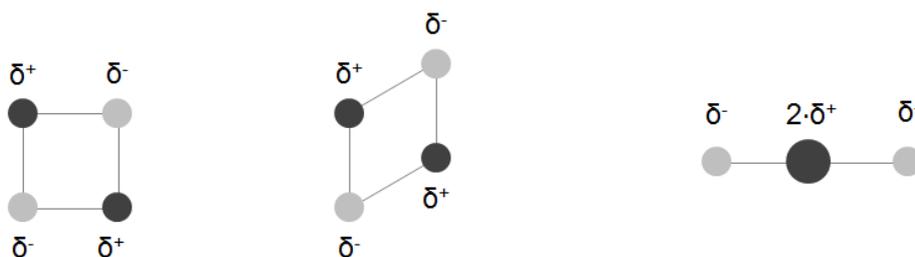


Abbildung 9: Anordnungsmöglichkeiten von Quadrupolen

Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen

Treten permanente Multipole miteinander in Wechselwirkung, bilden sich starke elektrostatische Wechselwirkungen aus. Während sich gegensätzliche Ladungen gegenseitig anziehen, stoßen sich gleichartige Ladungen ab. Die Stärke der Wechselwirkungen hängt vom Abstand der Multipole r sowie beim Monopol von der elektrischen Ladung Q_i , beim Dipol vom Dipolmoment μ_i und beim Quadrupol vom Quadrupolmoment Θ_i ab. Die Ausrichtung der Moleküle bei Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen ist am Beispiel von zwei Dipolen in Abbildung 10 schematisch dargestellt.

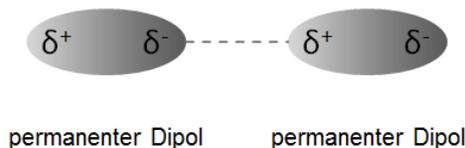


Abbildung 10: Wechselwirkungen zwischen permanenten Multipolen am Beispiel von zwei Dipolen

Dispersionswechselwirkungen

Bei allen Molekülen, auch solchen ohne permanenten Multipol, kommt es infolge der ständigen Positionsänderung der Elektronen in den Orbitalen zu kurzzeitigen Ladungsverschiebungen, wodurch temporäre (kurzzeitige) Dipole ausgebildet werden. Die temporären Dipole können untereinander anziehende Wechselwirkungen ausbilden, die als Dispersionswechselwirkungen bezeichnet werden (Abbildung 11). Die Stärke der Dispersionswechselwirkungen ist abhängig vom Abstand der Moleküle sowie den Polarisierbarkeiten α_i der Moleküle, die ein Maß für die Verschiebbarkeit der Ladung innerhalb eines Moleküls darstellt [70, 71]. Während die Polarisierbarkeit des ersten Moleküls entscheidet, wie leicht das fluktuierende Dipolmoment entsteht, bestimmt die Polarisierbarkeit des zweiten Moleküls den Betrag des induzierten Dipolmoments [69]. Da Dispersionswechselwirkungen bei σ - und π -Bindungen auftreten können, werden diese auch als unspezifische Wechselwirkungen bezeichnet.



Abbildung 11: Schematische Darstellung von Dispersionswechselwirkungen

Induktionswechselwirkungen

Wechselwirkungen zwischen einem polaren Molekül oder Ion und einem unpolaren Molekül werden als Induktionswechselwirkungen bezeichnet. Das polare Molekül oder Ion bewirkt eine Verschiebung der Elektronendichte im unpolaren Molekül und sorgt so für einen temporären, induzierten Dipol, der solange besteht, wie die Moleküle ihren Abstand zueinander halten. Hierbei bildet sich eine wechselseitige Anziehung zwischen permanentem und induziertem Dipol aus. Die Stärke der Wechselwirkungen hängt vom Abstand der Moleküle, der

Polarisierbarkeit des unpolaren Moleküls und von der elektrischen Ladung des polaren Moleküls oder Ions ab [70].



Abbildung 12: Schematische Darstellung von induzierten Wechselwirkungen

Kation-Quadrupol-Wechselwirkungen

Besitzen Moleküle ein delokalisiertes π -Elektronensystem, bildet sich aufgrund der Ladungsverteilung ein Quadrupol aus. Wechselwirkungen zwischen Molekülen mit π -Elektronensystem und Kationen werden als Kation- π - beziehungsweise Kation-Quadrupol-Wechselwirkungen bezeichnet. Die Moleküle ordnen sich so zum Kation an, dass die negative Partialladung des Moleküls mit dem positiv geladenen Kation eine anziehende Wechselwirkung ausbilden kann (Abbildung 13). Die Stärke der Wechselwirkung hängt von dem Abstand zwischen Molekül und Kation, der Ladung des Kations sowie dem Quadrupolmoment des Moleküls ab. Zur Beschreibung von Kationen- π -Wechselwirkungen kann das Modell der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen permanenten Multipolen herangezogen werden [70, 72].

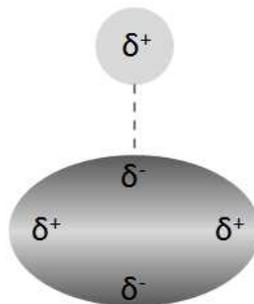


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Kation- π -Wechselwirkung

π - π -Wechselwirkungen

Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen mit permanentem π -Elektronensystem, wie in Abbildung 14 beispielhaft dargestellt, werden als π - π -Wechselwirkungen bezeichnet. Je nach Ausrichtung der Moleküle zueinander können anziehende oder abstoßende Wechselwirkungen auftreten.

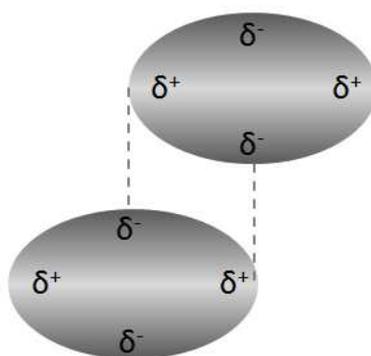


Abbildung 14: Schematische Darstellung von π - π -Wechselwirkungen

Die unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten von Molekülen mit π -Elektronensystem sind in Abbildung 15 anhand von zwei Benzol-Molekülen dargestellt. Anziehende Wechselwirkungen entstehen entweder bei der sogenannten „Off-centred parallel stacking“-Anordnung (a), bei der die Moleküle leicht versetzt gestapelt werden, oder der sogenannten „Edge-to-face stacking“-Anordnung (b), bei der sich die Moleküle T-förmig anordnen. Abstoßende Wechselwirkungen bilden sich hingegen bei der „Face-centred stacking“-Anordnung (c) aus, bei der sich die Benzol-Moleküle zentrisch übereinander anordnen [73].

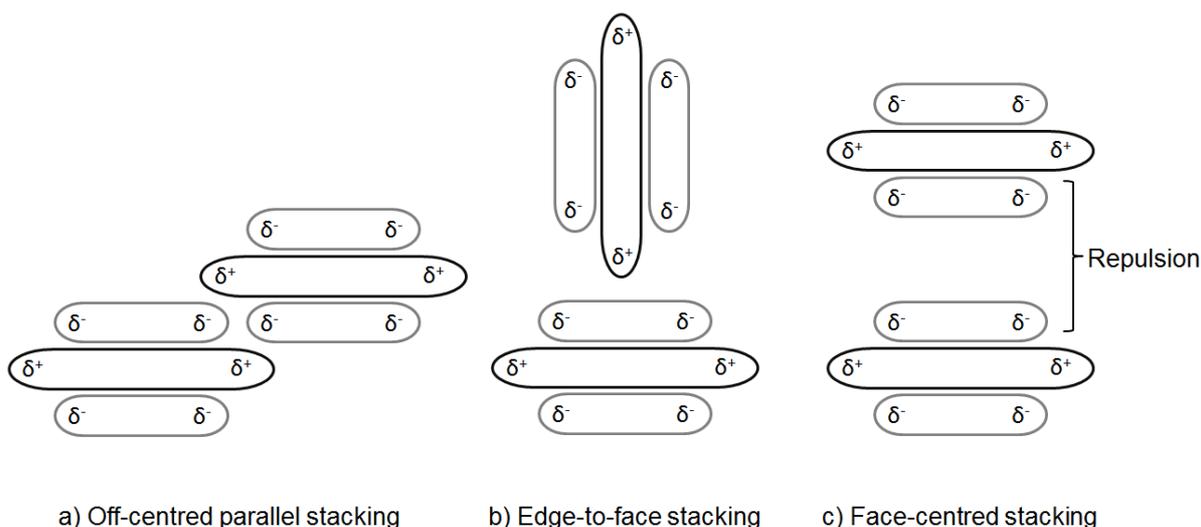


Abbildung 15: Anordnungsmöglichkeiten von Benzol-Molekülen untereinander [73]

Repulsive Wechselwirkungen

Zusätzlich zu den Wechselwirkungen, die sich infolge der Ladungsverteilung der Moleküle ausbilden, treten abstoßende Wechselwirkungen auf, wenn der räumliche Abstand zwischen zwei Molekülen sehr gering ist. Infolge der Überlappung der Elektronenhüllen entstehen abstoßende Kräfte. Diese Kräfte sind unabhängig von den elektrostatischen Eigenschaften der Moleküle und treten somit bei polaren und unpolaren Molekülen auf [69, 74].

Potenzielle Wechselwirkungsenergie

Die potenzielle Wechselwirkungsenergie, die ein Maß für die Stärke einer Wechselwirkung zwischen Molekülen ist, lässt sich vereinfacht mit den in Tabelle 1 dargestellten Gleichungen quantifizieren.

Tabelle 1: Potenzielle Wechselwirkungsenergien für starre Moleküle [75]

Art der Wechselwirkung	Potenzielle Wechselwirkungsenergie
Ion-Ion	$\phi_{qq} = -\frac{Q_1 \cdot Q_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$
Ion-Dipol	$\phi_{q\mu} = -\frac{Q_1 \cdot \mu_2 \cdot \cos \theta_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2}$
Dipol-Dipol	$\phi_{\mu\mu} = -\frac{\mu_1 \cdot \mu_2 \cdot (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_1 \cos \phi_1)}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^3}$
Ion-Quadrupol	$\phi_{q\theta} = -\frac{Q_1 \cdot \theta_1 \cdot (3 \cdot \cos^2 \theta - 1)}{2 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot 4 \cdot r^3}$
Ion-induzierter Dipol	$\phi_{\text{Ind}} = -\frac{Q_1^2 \cdot \alpha_2}{(4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0)^2 \cdot 2 \cdot r^4}$
Dispersion	$\phi_D = -\frac{A}{r^6}$
Repulsion	$\phi_R = +\frac{B}{r^{12}}$

Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Multipolen nimmt mit steigendem Abstand umso schneller ab, je höher die Ordnung der Multipole ist [69]. Für die Wechselwirkungen mit einem π -Elektronensystem lassen sich hingegen keine klaren Abhängigkeiten feststellen, so dass sich die potenzielle Energie nicht quantifizieren lässt.

Um die potenziellen Wechselwirkungsenergien von Dispersions- und Repulsions-Wechselwirkungen bestimmen zu können, müssen die Konstanten A und B ermittelt werden. Zur Berechnung der Konstanten sind in der Literatur verschiedene Ansätze, wie beispielsweise die Kirkwood-Müller Formel, zu finden [75]. Werden die potenziellen Wechselwirkungsenergien von Dispersions- und Repulsions-Wechselwirkungen addiert, wird das Lennard-Jones Potential gebildet. Beim Lennard-Jones Potential tritt beim Gleichgewichtsabstand r_0 ein globales Minimum der potenziellen Energien auf [76].

2.2 Volumetrie

Adsorptionsgleichgewichte werden vorwiegend mit Hilfe von Durchbruchkurvenmessungen, gravimetrischen Messungen sowie volumetrischen Messungen bestimmt. Da in der vorliegenden Arbeit alle Adsorptionsgleichgewichte volumetrisch gemessen wurden, wird für eine detailliertere Diskussion von Durchbruchkurven und gravimetrischen Messungen auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [4, 50, 66].

Die zentralen Bauteile bei volumetrischen Messgeräten stellen ein exakt kalibriertes Volumen, welches als Dosierstrecke bezeichnet wird, und ein extern anzubringendes Probengefäß, in dem sich das Adsorbens befindet, dar. Beide Volumina sind miteinander über ein Ventil verbunden. Die Dosierstrecke befindet sich in einem temperierten Gehäuse und ist mit einem Temperatursensor sowie einem Drucksensor verbunden. Über mehrere Ventile kann die Dosierstrecke mit verschiedenen Adsorptiven versorgt und über eine Vakuumpumpe evakuiert werden. Um über die gesamte Messdauer eine konstante Temperatur im Probengefäß gewährleisten zu können, befindet sich das Probengefäß in Abhängigkeit der Temperatur entweder in einem Dewargefäß oder einem Thermo- beziehungsweise Wasserbad.

Das volumetrische Messprinzip soll anhand des in Abbildung 16 schematisch dargestellten volumetrischen Versuchsaufbaus sowie der vereinfachten zeitabhängigen Druckverläufe in Dosierstrecke und Probengefäß während des ersten Adsorptionsschrittes beschrieben werden. Zu Beginn eines volumetrischen Adsorptionsexperiments werden die Dosierstrecke und das Probengefäß, in dem sich das Adsorbens befindet, evakuiert. Anschließend wird das Ventil V1 geöffnet und die Dosierstrecke mit einer frei wählbaren Stoffmenge eines Adsorptivs befüllt, wodurch der Druck in der Dosierstrecke ansteigt. Ist die gewünschte Stoffmenge erreicht, kann das Ventil V1 zur Gasversorgung geschlossen werden, sodass der Druck $p_{D,1}(n)$ und die Stoffmenge $n_{D,1}(n)$ in der Dosierstrecke über die Zeit konstant sind. Wird das Ventil V3 zum Probengefäß geöffnet, stellt sich ein Druckausgleich zwischen Dosierstrecke und Probengefäß ein, infolgedessen ein Teil der Stoffmenge in das Probengefäß dosiert wird. Nach dem Schließen des Ventils V3 ändern sich der Druck $p_{D,2}(n)$ und die Stoffmenge $n_{D,2}(n)$ in der Dosierstrecke nicht mehr. Im Probengefäß hingegen nimmt der Druck mit der Zeit ab, da ein Teil der Moleküle auf dem Adsorbens adsorbiert und die Anzahl an Molekülen in der Gasphase sinkt. Ist die Anzahl an ad- und desorbierenden Molekülen in einem festgelegten Zeitraum identisch, ist das Adsorptionsgleichgewicht erreicht und es stellt sich ein konstanter Gleichgewichtsdruck $p_{PG,G}(n)$ im Probengefäß ein. Wird die Differenz der Drücke vor dem Öffnen des Ventils V3 und dem Zeitpunkt des Adsorptionsgleichgewichts sowohl in der Dosierstrecke als auch im Probengefäß gebildet, kann bei bekannten Volumina von Dosierstrecke und Probengefäß unter Verwendung von geeigneten Zustandsgleichungen die Anzahl an insgesamt adsorbierten Molekülen bestimmt werden. Die Anzahl an adsorbierten

Molekülen wird dabei als Beladung des Adsorbens bezeichnet und gegen den Gleichgewichtsdruck im Probengefäß aufgetragen.

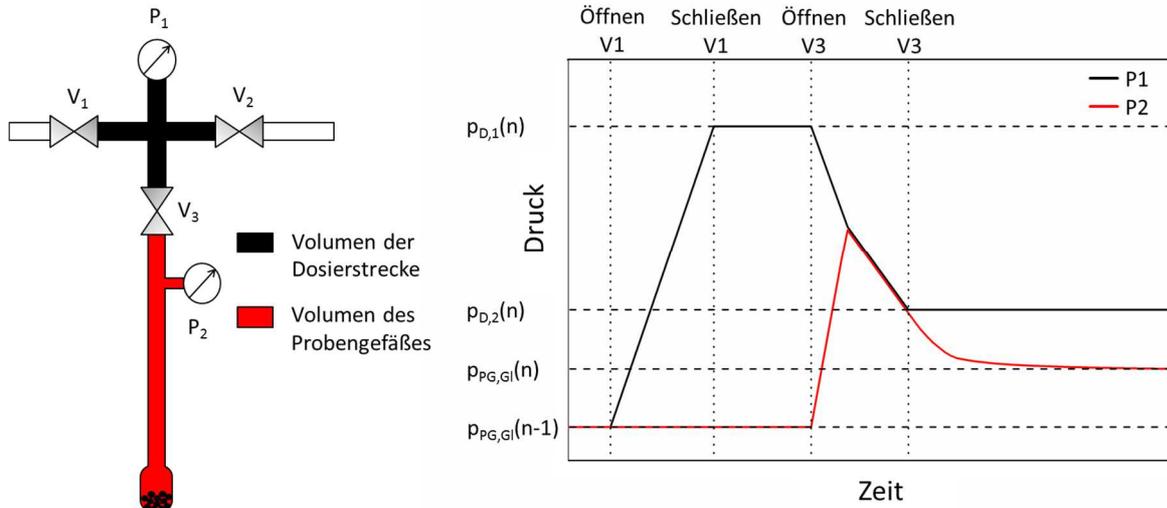


Abbildung 16: Schematische Darstellung eines volumetrischen Messaufbaus (links) und eines zeitabhängigen Druckverlaufs während eines Adsorptionsschrittes (rechts)

Nach dem Erreichen eines Adsorptionsgleichgewichts kann durch erneutes Hinzudosieren von Adsorptiv in die Dosierstrecke mit dem nächsten Adsorptionsschritt begonnen werden. Das Vorgehen ist dabei identisch mit dem Vorgehen beim ersten Gleichgewichtsschritt. Werden mehrere Gleichgewichtspunkte kumulativ gemessen, die Beladungsänderung des aktuellen mit der Beladung des vorangegangenen Gleichgewichtsschrittes addiert und gegen den jeweiligen Gleichgewichtsdruck im Probengefäß aufgetragen, lässt sich mit einem Experiment an einer Probe eine vollständige Reinstoffisotherme bestimmen.

2.3 Kalorimetrie

Messgeräte zur Bestimmung von freigesetzten oder aufgenommenen Wärmemengen werden als Kalorimeter bezeichnet. Um einen kalorimetrischen Messaufbau charakterisieren zu können, wird das thermodynamische System in die vier Bereiche Reaktionsgefäß, Messsystem, Umgebung und Außenwelt eingeteilt. Die im Reaktionsgefäß freigesetzte oder aufgenommene Wärme wird in einem separaten Messsystem detektiert. Die Umgebung stellt abhängig vom Kalorimeter entweder das Temperiermedium oder die Isolation dar. Die Außenwelt beschreibt den Raum, in dem sich das Kalorimeter befindet. Durch externe Störgrößen kann die Außenwelt die kalorimetrische Messung negativ beeinflussen [77]. In Bezug auf die Betriebsart werden üblicherweise isotherme, adiabate und isoperibole Kalorimeter unterschieden [77–81].

Bei isothermen Kalorimetern wird die im Reaktionsgefäß freigesetzte oder aufgenommene Wärme instantan abgeführt beziehungsweise aufgenommen, sodass das Reaktionsgefäß, das Messsystem und die Umgebung zu jeder Zeit dieselbe Temperatur besitzen. Als Temperiermedien eignen sich hierbei Stoffe, die bei der Messtemperatur einen Phasenwechsel vollziehen und somit ohne eine Temperaturänderung Wärme aufnehmen oder abgeben können. Die freigesetzte oder aufgenommene Wärme wird bestimmt, indem die benötigte Heiz- oder Kühlleistung gemessen wird [31, 79, 80].

Bei adiabaten Kalorimetern hingegen findet kein Wärmeaustausch zwischen Reaktionsgefäß und Umgebung statt. Dies kann auf zwei Arten gewährleistet werden. Entweder besteht die Umgebung anstelle einer Temperiereinheit aus einer Isolationsschicht oder die Umgebungstemperatur wird so geregelt, dass diese zu jedem Zeitpunkt der Temperatur im Reaktionsgefäß entspricht. Bei beiden Bauarten tritt demnach infolge der freigesetzten oder aufgenommenen Wärme eine Temperaturänderung im Messsystem auf, die über Temperatursensoren erfasst wird. Die Temperatur kann mit der Wärmekapazität des Fluids und dem bekannten Volumen in eine Wärme umgerechnet werden [81, 82].

Isoperibole Kalorimeter zeichnen sich durch eine konstante Umgebungstemperatur während der gesamten Messdauer aus. Wird im Reaktionsgefäß Wärme freigesetzt oder aufgenommen, tritt eine Temperaturänderung im Reaktionsgefäß und im Messsystem auf. Infolge der gleichbleibenden Umgebungstemperatur nähern sich in einem Ausgleichsprozess die Temperaturen im Reaktionsgefäß und im Messsystem wieder den Ausgangstemperaturen an, sodass nach einer gewissen Zeit erneut ein thermisches Gleichgewicht und isotherme Bedingungen vorliegen [79, 82, 83]. Bei isoperibolen Kalorimetern wird im Messsystem die Temperatur in Abhängigkeit der Zeit gemessen und die Differenz zur Umgebungstemperatur gebildet. Um diesem Messsignal eine Wärmemenge zuordnen zu können, muss bei isoperibolen Kalorimetern zusätzlich eine Kalibrierung durchgeführt werden. Hierbei wird zwischen der physikalischen und der chemischen Kalibrierung unterschieden [9, 16, 50, 79]. Bei der physikalischen Kalibrierung wird dem Reaktionsgefäß eine exakt bekannte elektrische Energie zugeführt und der resultierenden Fläche zwischen Umgebungs- und Messsystemtemperatur zugeordnet. Bei der chemischen Kalibrierung läuft im Reaktionsgefäß eine Reaktion mit bekannter Wärmefreisetzung ab. Die Reaktionsenthalpie wird ebenfalls der resultierenden Fläche zwischen Umgebungs- und Messsystemtemperatur zugeordnet. Trotz der zusätzlich notwendigen Kalibrierung wird in der vorliegenden Arbeit die isoperibole Betriebsart verwendet, da die apparative Umsetzung im Vergleich zu der isothermen und der adiabaten Betriebsart deutlich einfacher ist.

3 Apparative Entwicklung

Ein wichtiger Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung des Sensorgaskalorimeters. In diesem Kapitel soll die apparative Entwicklung aufbauend auf den Arbeiten von Zimmermann und Keller über die Zwillingsanordnung mit externer Kalorimeterzelle bis hin zum endgültigen Versuchsaufbau beleuchtet werden.

3.1 Sensorgaskalorimeter: Zimmermann und Keller (Siegen)

Den Ausgangspunkt für das in dieser Arbeit verwendete Sensorgaskalorimeter bildet das von Zimmermann und Keller an der Universität Siegen entwickelte Sensorgaskalorimeter [39, 50], welches in Abbildung 17 dargestellt ist. Es besitzt eine Adsorptionszelle, die mit einer volumetrischen Messapparatur verbunden ist. Die Adsorptionszelle wird von einem Sensorgasvolumen umgeben, welches als Gasthermometer fungiert. Ein zweites Sensorgasvolumen dient als Referenzzelle. Die beiden Sensorgasvolumina sind jeweils über Glaskapillaren mit einem Differenzdrucksensor und über Ventile mit einer Vakuumpumpe sowie mit einer Gasflasche verbunden. Über die Vakuumpumpe können die Sensorgasvolumina evakuiert und über die Gasflasche mit einem Sensorgas befüllt werden. Während der Messung befinden sich die Adsorptionszelle mit umgebendem Sensorgasvolumen und die Referenzzelle in einem temperierten Thermostaten. Der Differenzdrucksensor wird außerhalb des Thermostaten platziert.

Vor dem Start einer Messung werden beide Sensorgasvolumina zunächst evakuiert und anschließend mit dem Sensorgas befüllt. Sobald sich ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat, werden die Ventile V7 und V7a geschlossen und es stellt sich ein konstanter Differenzdruck ein. Während der Messung kann die freigesetzte Adsorptionswärme in der Adsorptionszelle über die Änderung des Differenzdrucks zwischen beiden Sensorgasen detektiert werden.

Nachteilig bei diesem Aufbau ist die begrenzte Symmetrie der Sensorgasvolumina. Da sich der Differenzdrucksensor und ein Teil der Glaskapillaren außerhalb des Wasserbads in einem nur eingeschränkt temperierbaren Labor befinden, können externe Störgrößen wie beispielsweise eine schwankende Temperatur im Labor zu einer Druckänderung in beiden Sensorgasvolumina führen. Infolge der nicht perfekten Symmetrie können die Druckänderungen in beiden Volumina unterschiedlich stark ausgebildet sein, wodurch eine Änderung der Druckdifferenz auftreten kann. Überlagert sich der Einfluss der externen Störgrößen mit der freigesetzten Adsorptionswärme, kann die Druckdifferenzänderung nicht eindeutig einem der beiden Phänomene zugeordnet werden. Bei der Auswertung der Druckdifferenz können so-

mit fehlerbehaftete Messergebnisse auftreten. Der relative Fehler nimmt dabei mit zunehmender Stärke der externen Störgrößen und abnehmender freigesetzter Adsorptionswärme zu.

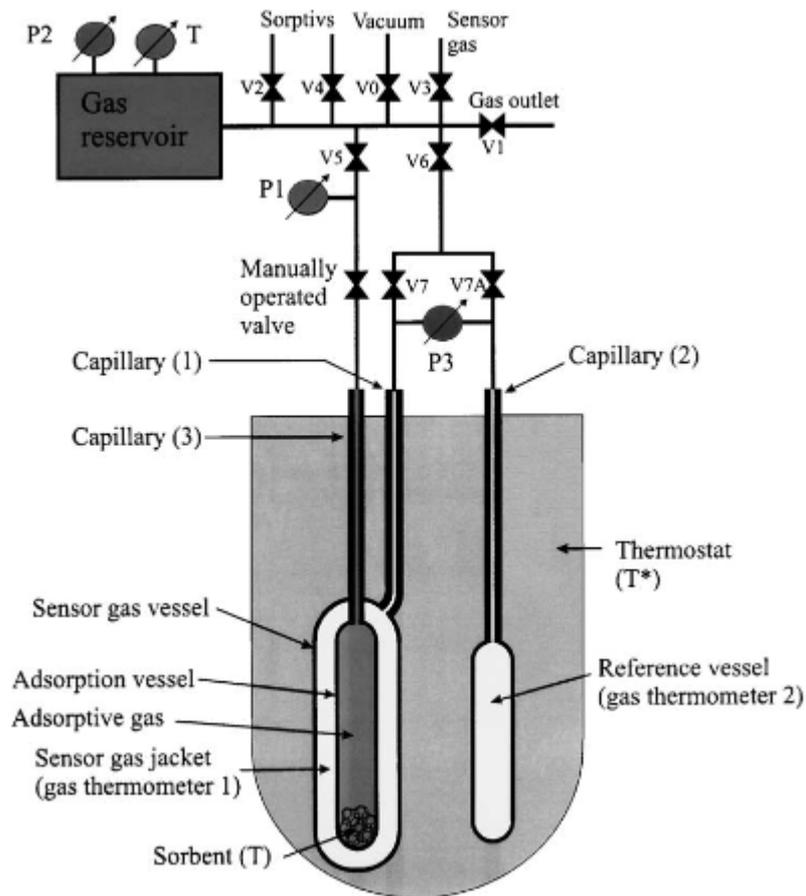


Abbildung 17: Sensorgaskalorimeter nach Zimmermann und Keller [39, 50]

3.2 Zwillingsanordnung mit externer Kalorimeterzelle

An der Universität Duisburg-Essen wurde der Aufbau des von Zimmermann und Keller entwickelten Sensorgaskalorimeters weiterentwickelt. In Abbildung 18 (links) ist das neue Probengefäß dargestellt. Das Probengefäß besteht aus einer Zwillingsanordnung aus Mess- und Referenzzelle. Beide Zellen verfügen jeweils über ein inneres Volumen und ein äußeres Sensorgasvolumen. Die beiden miteinander verbundenen inneren Volumina bilden die Adsorptionszelle und sind mit der volumetrischen Messapparatur verbunden. Während der gesamten Messung befindet sich das Probengefäß vollständig in einem Wasserbad, welches mit einem Kälte-Umwälzthermostaten (F25, Julabo GmbH) konstant temperiert wird. Wie bei dem Aufbau von Zimmermann und Keller verbinden Glaskapillaren die Sensorgasvolumina und die externe Kalorimeterzelle bestehend aus Differenzdrucksensor sowie Ventilen zur Vakuumpumpe und zur Gasflasche. Um den Einfluss externer Störgrößen auf die Messung der Druckdifferenz zu verringern, wurde die externe Kalorimeterzelle in einem temperierba-

ren Kasten platziert und über einen Peltier-Controller (QC-PC-C01H-100, Quick-Ohm Küpper & Co. GmbH) temperiert. Lediglich die Glaskapillaren, welche die Sensorgasvolumina am Probengefäß mit der externen Kalorimeterzelle verbinden, konnten nicht im Kasten platziert und somit nicht temperiert werden. Um den Einfluss externer Temperaturschwankungen abzuschwächen, wurden die Kapillaren mit einer Armaflex-Rohrisolierung ummantelt. In Abbildung 18 (rechts) ist der beschriebene Versuchsaufbau dargestellt, der gleichzeitig den Ausgangspunkt für diese Arbeit darstellt.



Abbildung 18: Probengefäß in Zwillingsanordnung mit externer Kalorimeterzelle (links) und der Versuchsaufbau mit Probengefäß in Zwillingsanordnung mit externer Kalorimeterzelle (rechts)

Bei Gleichgewichtsmessungen mit diesem Aufbau konnten keine reproduzierbaren Adsorptionenthalpien gemessen werden. Die fehlende Reproduzierbarkeit konnte auf unregelmäßige Änderungen der Druckdifferenz zwischen beiden Sensorgasvolumina zurückgeführt werden, die unabhängig von der freigesetzten Adsorptionswärme auftraten. In Abbildung 19 sind exemplarisch Druckdifferenzverläufe zwischen den Sensorgasvolumina von zwei Adsorptionsmessungen dargestellt. Während bei der ersten Messung die Druckdifferenz mit der Messdauer kontinuierlich zunimmt, zeigt sich bei der zweiten Messung eine kontinuierliche Abnahme der Druckdifferenz.

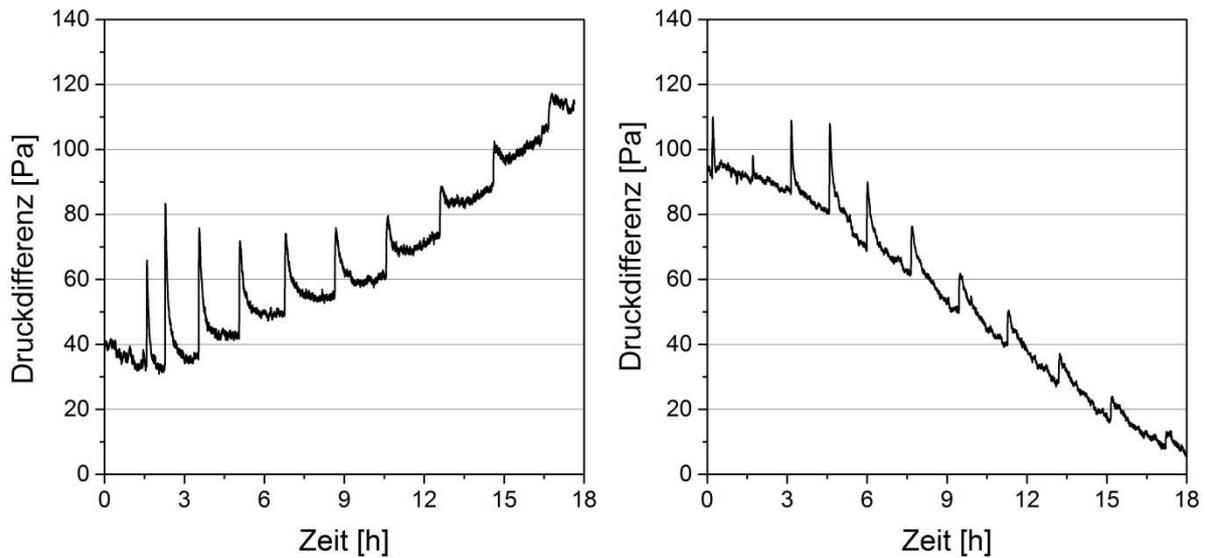


Abbildung 19: Einfluss externer Störgrößen auf den Druckdifferenzverlauf bei Adsorptionsmessungen

Eine systematische Untersuchung von Druckdifferenzverläufen in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen ergab, dass eine Änderung der Druckdifferenz infolge von Umgebungsdruckänderungen auftrat. Zudem konnte trotz der sehr weitgehenden Symmetrie beider Sensorgasvolumina und der Temperierung der externen Kalorimeterzelle ein Einfluss der Labor-temperatur auf die Druckdifferenz nachgewiesen werden.

Die Druckdifferenzänderung zwischen beiden Sensorgasvolumina infolge einer Änderung des Umgebungsdrucks ließ sich auf Leckagen bei der Verbindung zwischen den Glaskapillaren und den Metallrohren der Kalorimeterzelle zurückführen. Für diese Verbindungen wurden Klemmringverschraubungen (Ultra-Torr Swagelok) mit einem O-Ring aus Viton® zum Abdichten ausgewählt. Bei der Montage wird der O-Ring axial zusammengepresst, wodurch sich dieser radial weitet. Bei ausreichender Klemmkraft erfolgt die Abdichtung schließlich an der Grenzfläche zwischen O-Ring und Glaskapillare beziehungsweise Metallrohr. Problematisch beim Werkstoff Glas waren die herstellungsbedingten Fertigungsungenauigkeiten sowie die geringe Stabilität. Aufgrund der Fertigungsungenauigkeit wiesen die Glaskapillaren abweichende Durchmesser und leicht ovale Querschnitte auf. Infolgedessen konnte sich der O-Ring nicht optimal an die Kapillare anpassen. Um die dabei entstehenden Leckagen zu eliminieren, müsste die Verschraubung fester angezogen werden. Wird jedoch zu viel Kraft beim axialen Zusammenpressen aufgewendet, kann es aufgrund der geringen Stabilität zum Glasbruch kommen.

Die Druckdifferenzänderung zwischen beiden Sensorgasvolumina infolge einer Änderung der Labortemperatur ließ sich darauf zurückführen, dass die Glaskapillaren nicht temperiert wurden. Eine Änderung der Labortemperatur führte zu einer Änderung der Temperatur in den Glaskapillaren und resultierte in einer Druckänderung im Sensorgasvolumen. Da beide

Sensorgasvolumina trotz der sehr weitgehenden Symmetrie nicht exakt gleich groß waren, beeinflussten Temperaturänderungen im Labor die Drücke in beiden Volumina unterschiedlich stark und riefen eine Druckdifferenzänderung hervor. Durch die Armaflex-Isolierung konnte der Einfluss von Temperaturänderungen im Labor auf die Änderung der Druckdifferenz abgeschwächt, jedoch nicht vollkommen eliminiert werden.

Neben den unregelmäßigen Druckdifferenzänderungen infolge von Änderungen des Umgebungsdrucks und der Labortemperatur stellte das große Volumen der externen Kalorimeterzelle einen weiteren Nachteil dar. Mit zunehmender Größe der Sensorgasvolumina nimmt die Signalstärke der Druckdifferenzänderung bei gleicher freigesetzter Adsorptionswärme ab.

3.3 Zwillingsanordnung mit miniaturisierter Kalorimeterzelle

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Probengefäß in Zwillingsanordnung mit externer Kalorimeterzelle weiterentwickelt, um den Einfluss der Labortemperatur sowie des Umgebungsdrucks auf die Druckdifferenz möglichst vollständig zu eliminieren und eine noch weitgehendere Symmetrie des Versuchsaufbaus zu erreichen. Bei dem in Abbildung 20 (links) dargestellten modifizierten Probengefäß wurden im Vergleich zu den vorangegangenen Probengefäßen die Glaskapillaren auf 2 cm eingekürzt und die externe Kalorimeterzelle entfernt. In die Glaskapillaren wurde jeweils ein sehr kleiner Absolutdrucksensor (MPXH6115AC6U, NXP Semiconductors N.V.) eingesetzt und über einen Zwei-Komponentenkleber (Epoxy, TOOLCRAFT) abgedichtet, um Leckagen vollständig ausschließen zu können. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Versuchsanordnungen sind die beiden Sensorgasvolumina vollständig entkoppelt und es werden anstelle der Druckdifferenz die Absolutdrücke beider Sensorgasvolumina gemessen, aus denen die Druckdifferenz gebildet werden kann. Durch das Abdichten der Sensorgasvolumina mit Harz sind die Stoffmenge und die Zusammensetzung der eingeschlossenen Luft, die als Sensorgas verwendet wird, bei allen Messungen identisch. Infolge der Miniaturisierung wurde das Sensorgasvolumen verringert, sodass die gleiche freigesetzte Adsorptionenthalpie in einer verbesserten Signalstärke der Druckdifferenz resultiert.

Aufgrund der Miniaturisierung der Kalorimeterzelle lässt sich das Probengefäß inklusive der Sensorgasvolumina sowie der Drucksensoren bei Messungen vollständig in dem temperierten Wasserbad platzieren. Durch die Temperierung kann der Einfluss von Änderungen der Labortemperatur auf die Drücke in den Sensorgasvolumina nahezu vollständig eliminiert werden. Sollten dennoch so starke Temperatureinflüsse auftreten, dass diese zu einer Änderung der Wasserbadtemperatur führen, ändert sich infolge der sehr weitgehenden Symmetrie von Mess- und Referenzzelle der Druck in beiden Sensorgasvolumina in gleicher Weise,

wodurch die Druckdifferenz unbeeinflusst bleibt. Änderungen der Druckdifferenz können somit eindeutig auf die freigesetzte Adsorptionswärme zurückgeführt werden.

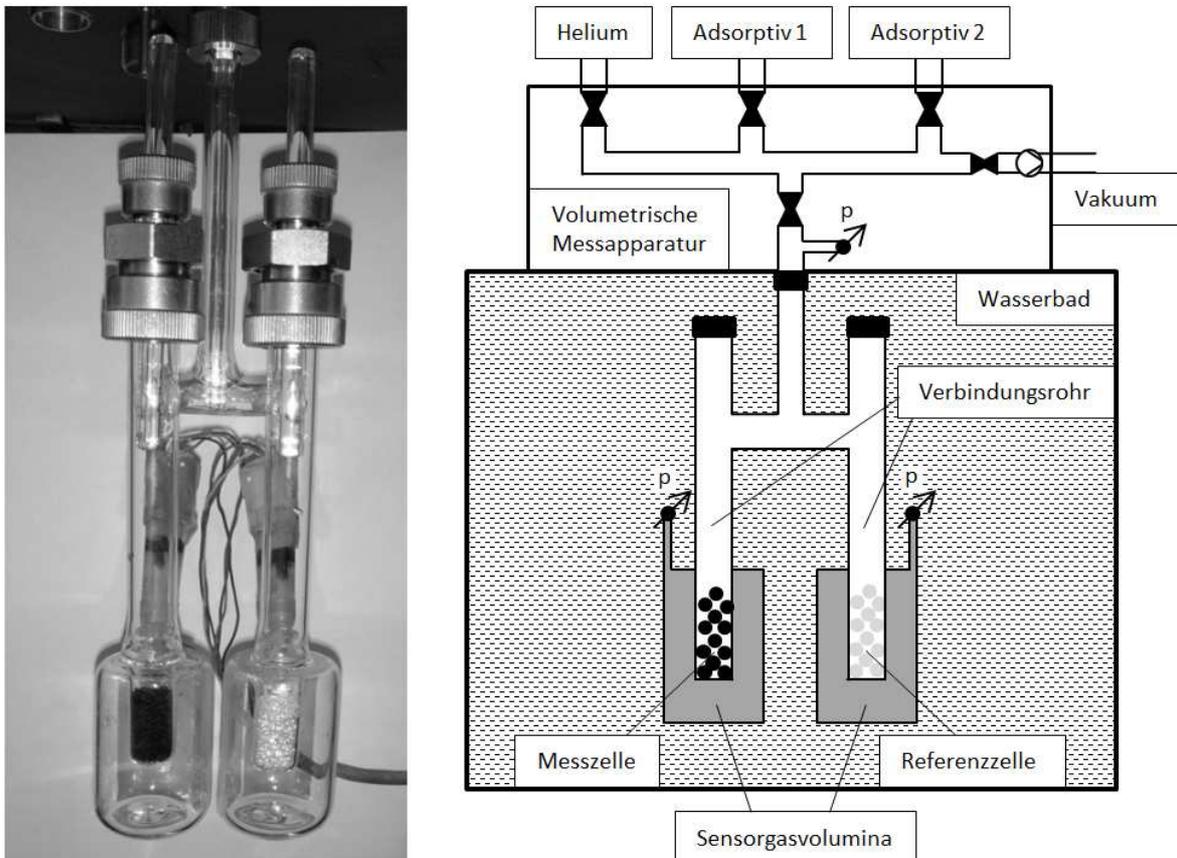


Abbildung 20: Probengefäß in Zwillingsanordnung mit miniaturisierter Kalorimeterzelle (links) sowie der Versuchsaufbau mit Probengefäß in Zwillingsanordnung mit miniaturisierter Kalorimeterzelle (rechts)

In Abbildung 20 (rechts) ist der modifizierte Versuchsaufbau mit dem Probengefäß in Zwillingsanordnung mit miniaturisierter Kalorimeterzelle schematisch dargestellt. Für die simultane Messung von Adsorptionskapazitäten und –enthalpien wird das Probengefäß mit dem volumetrischen Adsorptionsmessgerät BELSORP-max der Firma BEL JAPAN, Inc. kombiniert. Bei Adsorptionsversuchen tritt die Adsorption ausschließlich in der Messzelle auf, in der sich das Adsorbens befindet. Um eine möglichst weitgehende Symmetrie des Versuchsaufbaus zu gewährleisten ohne Adsorption auch in der Referenzzelle hervorzurufen, ist die Referenzzelle mit inerten Glaskugeln gefüllt.

Der kalorimetrische Messaufbau des neuen Probengefäßes lässt sich mit den Begriffsdefinitionen in Kapitel 2.3 beschreiben. Hierbei stellt die Adsorptionszelle das Reaktionsgefäß, das Sensorgasvolumen das Messsystem, das Wasserbad die Umgebung und das Labor die Außenwelt dar. Da die Temperatur im Wasserbad über einen Umwälzthermostaten über die gesamte Messdauer konstant gehalten wird, wird der kalorimetrische Aufbau isoperibol betrieben. Bei der isoperibolen Betriebsart haben die Temperaturanstiege in Messzelle und

Sensorgasvolumen keinen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts der isothermen Adsorptionsmessung, da bei ausreichender Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts am Ende eines Adsorptionsschrittes wieder die gewählte Gleichgewichtstemperatur erreicht wird.

Aufgrund der komplexen Form des Probengefäßes und der geringen Stabilität von Glas sind die Glasprobengefäße mehrmals zu Bruch gegangen. Um dies zu verhindern und die Lebensdauer der Probengefäße zu erhöhen, wurde in einem letzten Entwicklungsschritt das Probengefäß aus Metall (Stahl: 1,4571) hergestellt, wobei der Aufbau des Probengefäßes nicht mehr verändert wurde. Aufgrund der höheren Fertigungsgenauigkeit beim Herstellungsprozess mit Metall konnte die Symmetrie des Probengefäßes noch weiter verbessert werden. Nachteilig beim Metallprobengefäß ist lediglich, dass es anders als beim Glasprobengefäß nicht ohne Hilfsmittel möglich ist, in das Innere des Probengefäßes zu schauen. Beispielsweise muss ein Endoskop verwendet werden, um nach dem Reinigen des Probengefäßes zu kontrollieren, dass kein Adsorbens in der Messzelle zurückgeblieben ist.

4 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die experimentellen Rahmenbedingungen der vorliegenden Arbeit beschrieben. Zunächst werden die verwendeten Stoffsysteme vorgestellt und die experimentelle Vorgehensweise zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen sowie beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien erläutert. Der Fokus dieses Kapitels liegt auf der Kalibrierung des Messsystems. Im Weiteren werden eine Fehlerdiskussion durchgeführt, die Messdaten mit Literaturdaten verglichen und die Grenzen der volumetrischen und kalorimetrischen Messmethodik erläutert.

4.1 Stoffeigenschaften

4.1.1 Adsorbentien

In der vorliegenden Arbeit wurden oxidische und kohlenstoffhaltige Adsorbentien untersucht. Als Vertreter der oxidischen Adsorbentien wurden Faujasit- und ZSM-5 (MFI)-Zeolithe und aus der Stoffklasse der kohlenstoffhaltigen Adsorbentien die Aktivkohle Norit R1 Extra ausgewählt.

Zeolithe

Zeolithe sind kristalline, hydratisierte Alumosilikate, die aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern aufgebaut sind. Benachbarte Silizium- und Aluminiumtetraeder, die die primären Bausteine darstellen, sind jeweils über ein Sauerstoffatom miteinander verbunden. Stöchiometrisch gesehen handelt es sich somit um AlO_2 - und SiO_2 -Bausteine. Durch das Verknüpfen der primären Bausteine können verschiedene Grundstrukturen, sogenannte sekundäre Bausteine, ausgebildet werden. In Abbildung 21 sind die in dieser Arbeit vorkommenden sekundären Bausteine skizziert: die unverzweigten Vierer- (4) und Sechser-einfachringe (6), der unverzweigte Doppelsechtring (6-6) und der geschlossen verzweigte Fünfering (5-1) [4, 58, 84]. Hierbei kennzeichnen die Eckpunkte die Silizium- und Aluminiumatome der Tetraeder, die auch als T-Atome bezeichnet werden. Durch die Verbindungslinien werden die Sauerstoffatome angedeutet, mit denen jeweils zwei benachbarte Tetraeder verbunden sind.

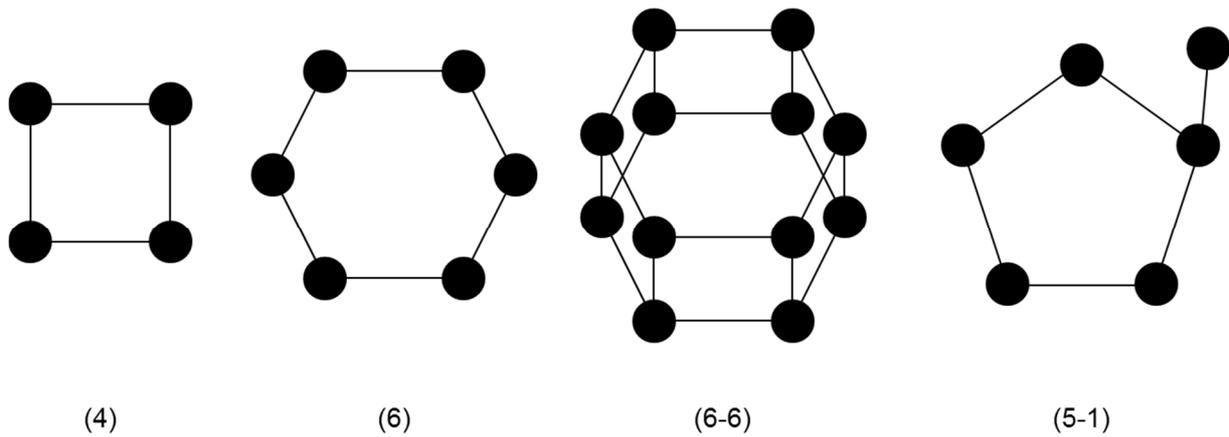


Abbildung 21: Sekundäre Bausteine von Zeolithen [84]

Aus den sekundären Bausteinen lassen sich verschiedene Polyeder oder Käfige zusammensetzen, die die tertiäre Gerüststruktur der Zeolithe bilden. Von besonderer Bedeutung für diese Arbeit ist der in Abbildung 22 dargestellte Sodalith-Käfig (auch β -Käfig genannt), der aus Vierer- (4) und Sechseereinfachringen (6) gebildet wird.



Abbildung 22: Sodalith-Käfig oder β -Käfig [85]

Die Gerüststruktur der Zeolithe weist eine definierte Gitterstruktur mit einem geringen Maß an Heterogenität auf, sodass sich Zeolithe durch einen klar abgegrenzten Porendurchmesser auszeichnen. Da sich die Polyeder auf verschiedene Weisen verknüpfen lassen, können unterschiedliche Zeolith-Typen gebildet werden, welche sich in der Porengeometrie und im Porendurchmesser unterscheiden. Bei der Porengeometrie können käfigförmige Poren und Zylinderporen auftreten. Die käfigförmigen Poren zeichnen sich durch Hohlräume aus, die über Fenster miteinander verbunden sind. Der Durchmesser dieser Fenster stellt den Porenquerschnitt dar und wird als effektiver Porendurchmesser bezeichnet. Zylinderporen hingegen weisen einen konstanten Porenquerschnitt im gesamten Porensystem auf. Hinsichtlich des Porendurchmessers wird bei Zeolithen zwischen engporigen Öffnungen aus 8 T-Atomen (0,3-0,5 nm), mittelporigen Öffnungen aus 10 T-Atomen (0,5-0,6 nm) und weitporigen Öff-

nungen aus 12 T-Atomen (0,7-0,75 nm) unterschieden [4]. Um eine ausreichend schnelle Kinetik bei der Adsorption erreichen zu können, werden den Zeolithen Bindematerialien mit meso- oder makroporösen Transportporen zugemischt.

Bei allen Gitterstrukturen ist zu beachten, dass aufgrund der Löwenstein-Regel keine Al-O-Al Verbindungen erlaubt sind. Da als T-Atome nur Silizium und Aluminium vorkommen können, kann demnach das Verhältnis aus Silizium- zu Aluminiumatomen, welches als Modul bezeichnet wird, nie kleiner als 1 werden. Im Vergleich zu den elektrisch neutralen Siliziumtetraedern sind die Aluminiumtetraeder einfach negativ geladen. Zum Ausgleich dieser negativen Ladungen werden positiv geladene Alkali- oder Erdalkali-Kationen in die Gitterstruktur eingebracht, wodurch Zeolithe polare Eigenschaften aufweisen. Durch das Einstellen höherer Module lassen sich Aluminiumgehalt und Anzahl an Kationen reduzieren, sodass auch die Polarität des Zeolithen abnimmt. Sitzen die Kationen an der Oberfläche der Kristallstruktur, verändern diese den Porendurchmesser und erlauben aufgrund der unterschiedlichen Größe eine Feinjustierung der Durchmesser.

Um den Aufbau von Zeolithen exakt beschreiben zu können, wird die Einheitszelle (engl.: unit cell) als kleinste sich wiederholende Struktureinheit eingeführt. Für die Einheitszelle von Zeolithen wird die allgemeine Summenformel in der folgenden Form angegeben [4, 75].



M bezeichnet die Art und n die Valenz der eingebrachten Alkali- oder Erdalkali-Kationen. Mit den ganzzahligen Parametern y und x werden die Anzahl der Silizium- beziehungsweise Aluminiumatome beschrieben, sodass sich das Modul aus dem Quotienten beider Parameter ergibt. Die Anzahl an Wassermolekülen, welche als Kristallwasser in der Gitterstruktur des Zeolithen vorliegen, wird mit z angegeben. Das Kristallwasser kann durch eine thermische Vorbehandlung aus dem Gitter entfernt werden.

Eine umfassende Übersicht über die unterschiedlichen Zeolith-Typen sowie deren Aufbau und Zusammensetzung ist im *Atlas of Zeolite Framework Types* [84] gegeben .

Faujasit-Zeolithe

Die synthetisch hergestellten Faujasit-Typ X- und Typ Y-Zeolithe weisen dieselbe käfigförmige Gitterstruktur auf. Die würfelförmige Einheitszelle mit einer Kantenlänge von 24,74 Å setzt sich aus 8 Sodalith-Käfigen zusammen, die über Doppelsechsringe miteinander verbunden sind. Eine Einheitszelle verfügt demnach über 192 (Si, Al)O₄-Tetraeder. Der in Abbildung 23 dargestellte Hohlraum, der als Superkäfig bezeichnet wird, hat einen Durchmesser von 13,7 Å und ist jeweils über tetraederförmig angeordnete 12 Ring Fenster mit vier weiteren

Superkäfigen verbunden. Die 12 Ring-Fenster haben einen effektiven Porendurchmesser von 7,4 Å [75, 86, 87]

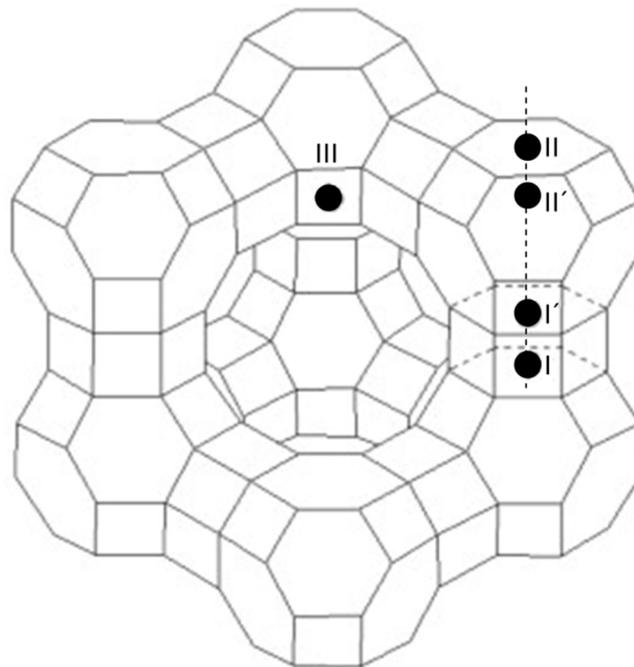


Abbildung 23: Faujasit Einheitszelle mit möglichen Kation-Plätzen

Die Einteilung in Typ X- und Typ Y-Zeolithe erfolgt anhand des Moduls. Als Typ X werden Faujasit-Zeolithe bezeichnet, die ein Modul zwischen 1 und 1,5 aufweisen und demnach zwischen 96 und 77 Aluminiumatome je Einheitszelle besitzen. Typ Y-Zeolithe hingegen besitzen ein Modul von 1,5 bis 3 und weisen einen geringeren Aluminiumgehalt auf. Zeolithe mit einem Modul über 3 werden als USY-Zeolithe (engl.: ultra-stable Y) bezeichnet [75].

Eine weitere Klassifizierung von Faujasit-Zeolithen erfolgt anhand der Kationen, die zum Ausgleichen der negativen Ladung der Aluminiumatome eingebracht werden. Die Bezeichnung setzt sich dabei aus der eingebrachten Art der Kationen und dem Typ des Faujasit-Zeolithen zusammen. Dementsprechend wird ein Typ X-Zeolith, bei dem Natrium-Kationen eingebracht werden, als NaX-Zeolith und ein Typ X-Zeolith mit Calcium-Kationen als CaX-Zeolith bezeichnet.

Die eingebrachten Kationen verteilen sich bei Faujasit-Zeolithen auf fünf verschiedene Kation-Plätze [75], die in Abbildung 23 schematisch dargestellt sind. Diese Plätze befinden sich im Zentrum der Doppelsechsringe (I), an der Grenzfläche zwischen Sodalith-Käfing und Doppelsechtring (I'), auf der Oberfläche zwischen dem Superkäfing und dem Sechsring vom Sodalith-Käfing (II), innerhalb des Sodalith-Käfings in der Nähe vom Doppelsechtring (II') und an der Oberfläche zwischen Superkäfing und dem Vierring vom Sodalith-Käfing (III). Während die Plätze I, I' und II' innerhalb der Doppelsechsringe beziehungsweise der Sodalith-Käfige liegen und für Moleküle vom Superkäfing aus nicht erreichbar sind, ordnen sich Kationen auf

den Plätzen II und III so an, dass diese an der Oberfläche der Superkäfige liegen und mit Adsorpt-Molekülen wechselwirken können [4, 58, 75, 84, 85].

Da bei Faujasit-Zeolithen in einer Einheitszelle 192 Kationenplätze vorhanden sind, jedoch maximal 96 Kationen eingebracht werden können, wird bei allen Faujasit-Zeolithen nur ein Teil der Kationenplätze belegt. Die Verteilung der Kationen auf die fünf Kationenplätze hängt maßgeblich von der Anzahl der eingebrachten Kationen ab. Ist die Anzahl an Kationen je Einheitszelle kleiner als 48, werden hauptsächlich die Plätze I und II besetzt. Mit zunehmender Anzahl an Kationen führen die abstoßenden Kation-Kation-Wechselwirkungen zu einer Delokalisierung der Plätze I und II. Infolgedessen werden bei einer Kationenzahl von 48 bis 64 die Kation-Plätze I' und II' im Vergleich zu den Plätzen I und II bevorzugt besetzt. Befinden sich mehr als 64 Kationen in einer Einheitszelle, werden auch die Kationenplätze III besetzt. Für eine detailliertere Diskussion der Besetzung von Kationenplätzen sei an dieser Stelle auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [86, 88–90].

Infolge der Verteilung der Kationen auf die fünf Kationenplätze, befinden sich sowohl bei Typ X- als auch bei Typ Y-Zeolithen lediglich ein Drittel bis die Hälfte aller Kationen an den freiliegenden Plätzen II und III, mit denen die Adsorpt-Moleküle wechselwirken können. Neben den Wechselwirkungen mit den Kationen auf den Plätzen II und III können Adsorpt-Moleküle zudem Dispersionswechselwirkungen mit den Si-O-Si beziehungsweise Si-O-Al Bereichen ausbilden.

In der vorliegenden Arbeit werden der Faujasit-Zeolith 13X-APG der Firma Honeywell UOP sowie die Faujasit-Zeolithe NaMSX K, NaY K, Ca(60)MSX K, Ca(75)MSX K der Firma Chemiewerk Bad Köstritz GmbH verwendet. Der 13X-APG und der NaMSX K gehören dabei zu der Gruppe der Typ X-Zeolithe, bei denen zum Ladungsausgleich Natrium-Kationen eingebracht wurden. Der dealuminierte NaY K besitzt ebenfalls Natrium-Kationen und zählt zu der Gruppe der Typ Y Zeolithe. Der Ca(60)MSX K und der Ca(75)MSX K sind modifizierte NaMSX K Zeolithe, bei denen ein Teil der Natrium-Kationen durch Calcium-Kationen ausgetauscht wurde. Die Zahl in den Klammern gibt dabei den Anteil an Calcium-Kationen an der Gesamtanzahl an Kationen an. Beim Ca(60)MSX K setzt sich demnach die Gesamtanzahl an Kationen zu 60% aus Calcium und zu 40% aus Natrium zusammen.

Zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften wurden unter Verwendung des BELSORB-max N₂-Isothermen bei 77 K gemessen. Die innere Oberfläche wurde mit der BET-Methode nach DIN ISO 9277 und das Porenvolumen mit der Gurvich-Methode bei einem Relativdruck von $p/p_0=0,98$ ermittelt [76]. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Faujasit-Zeolithe dargestellt.

Tabelle 2: Eigenschaften der verwendeten Faujasit-Zeolithe

Bezeichnung	Modul	Na ⁺ /Ca ²⁺	Porendurchmesser [Å]	BET-Oberfläche [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]
13X-APG	~ 1,2	100/0	7,4	600	0,334
NaMSX K	1,17	100/0	7,4	690	0,423
NaY K	2,55	100/0	7,4	700	0,380
Ca(60)MSX K	1,20	40/60	7,4	710	0,430
Ca(75)MSX K	1,22	25/75	7,4	715	0,383

Zur Bestimmung der Porengrößenverteilungen wurden die N₂-Isothermen mittels der NLDFT (engl.: non-localized density functional theory) Methode [91] mit der Annahme zylinderförmiger Poren ausgewertet. Die Daten wurden durch Daten aus Messungen mit der Quecksilber- Porosimetrie (Pascal 140/440, POROTEC GmbH) zur Charakterisierung von Poren im Mesoporen- und Makroporenbereich ergänzt. Die Porengrößenverteilungen der Faujasit-Zeolithe sind in Abbildung 24 dargestellt. Alle Faujasit-Zeolithe verfügen über eine schmale Porengrößenverteilung im Mikroporenbereich und eine breite Verteilung im Meso- und Makroporenbereich. Die schmale Porengrößenverteilung im Mikroporenbereich ist auf die klar definierte Gitterstruktur zurückzuführen. Unterschiede zwischen den Zeolithen treten nur in der Häufigkeit jedoch nicht im Durchmesser der Poren auf. Die Unterschiede der Porengrößenverteilungen im Meso- und Makroporenbereich sind auf unterschiedliche Bindermaterialien und -mengen zurückzuführen.

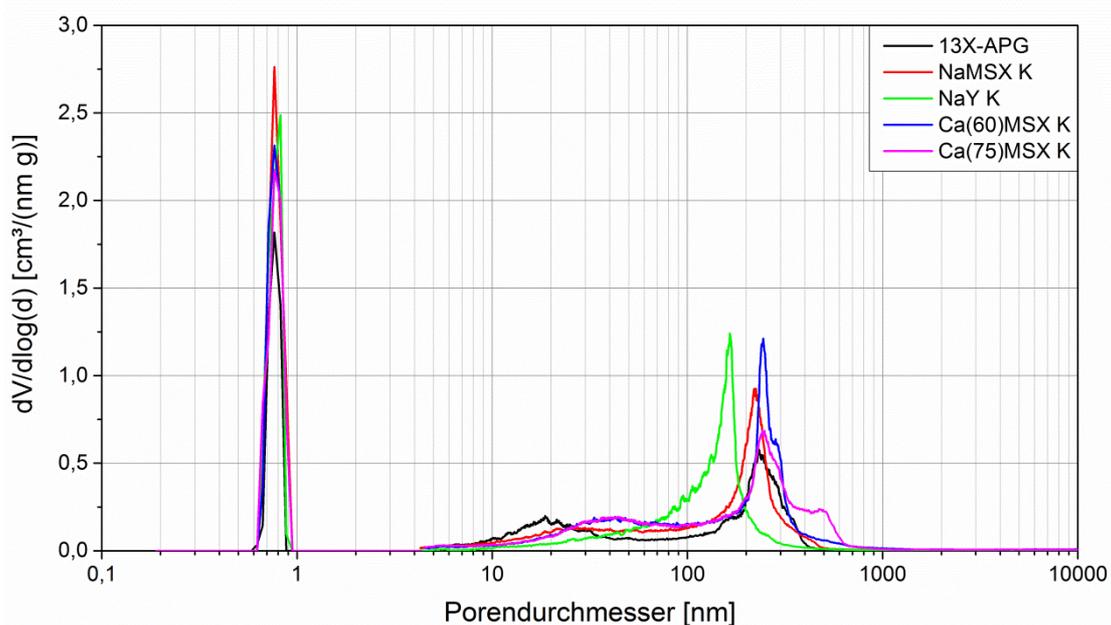


Abbildung 24: Porengrößenverteilung der verwendeten Faujasit Zeolithe

ZSM-5 (MFI)-Zeolithe

Der synthetisch hergestellte ZSM-5 (MFI)-Zeolith wird aus geschlossen verzweigten Fünferlingen (5-1) gebildet und weist mit Kantenlängen von $a=20,07$, $b=19,73$ und $c=13,42$ Å eine orthorhombische Einheitszelle auf. Jede Einheitszelle besteht aus 96 T-Atomen, wobei die maximale Anzahl an Aluminiumatomen 27 beträgt [84, 92]. Häufig haben ZSM-5 (MFI)-Zeolithe einen hohen Siliziumanteil, sodass das Modul zwischen ungefähr 10 und 1000 variiert [85].

Das Porensystem zeigt zwei unterschiedliche, elliptische Tunnelquerschnitte, die senkrecht zueinander verlaufen und jeweils eine 10 Ring-Öffnung besitzen. In der [010]-Ansicht in Abbildung 25 sind die gradlinigen Poren, die einen Tunnelquerschnitt von $5,3 \times 5,6$ Å aufweisen, zu erkennen. Die [100]-Ansicht zeigt die sinusoidalen Poren mit einem Querschnitt von $5,1 \times 5,5$ Å [84, 89, 92].

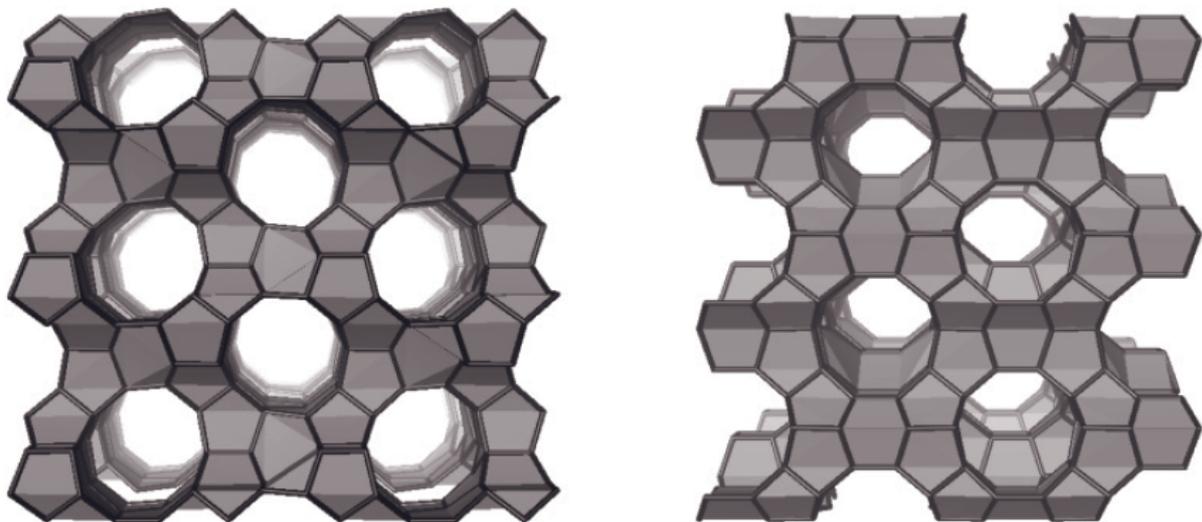


Abbildung 25: ZSM-5 (MFI)-Zeolith [010]-Ansicht entlang der gradlinigen Poren (links) und [100]-Ansicht entlang der sinusoidalen Poren (rechts) nach [85]

Bei ZSM-5 (MFI)-Zeolithen können drei verschiedene Kationenplätze auftreten. Platz I befindet sich an der Schnittstelle beider Tunnelquerschnitte, Platz II in den gradlinigen und Platz III in den sinusoidalen Poren [85, 93]. Alle Kationenplätze liegen an der Oberfläche der Porensysteme und können Wechselwirkungen mit Adsorpt-Molekülen ausbilden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der ZSM-5 (MFI)-Zeolith HiSiv 3000 der Firma Honeywell UOP eingesetzt. Infolge einer sehr weitgehenden Dealuminierung besitzt der HiSiv 3000 nur sehr wenige negativ geladene Aluminiumatome und demnach sehr wenige positiv geladene Natrium-Kationen. Infolgedessen weist der HiSiv 3000 eine sehr geringe Polarität auf. Bei der Adsorption treten hauptsächlich Dispersionswechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen und den Si-O-Si- und Si-O-Al-Bereichen und nur vereinzelt Wechselwirkungen mit den Kationen auf.

In Tabelle 3 sind die wichtigsten Eigenschaften und in Abbildung 26 die Porengrößenverteilung des HiSiv 3000 dargestellt. Die strukturellen Eigenschaften wurden wie bei den Faujasit-Zeolithen ermittelt. Vergleichbar mit den Faujasit-Zeolithen zeigt sich eine schmale Porengrößenverteilung im Mikroporenbereich. Im Meso- und Makroporenbereich befinden sich zusätzliche Transportporen, die dem Bindermaterial zugeordnet werden können.

Tabelle 3: Eigenschaften des verwendeten ZSM-5 (MFI) Zeolithen

Bezeichnung	Modul	Porendurchmesser [Å]	BET-Oberfläche [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]
HiSiv 3000	~1000	5,3x5,6	375	0,277
		5,1x5,5		

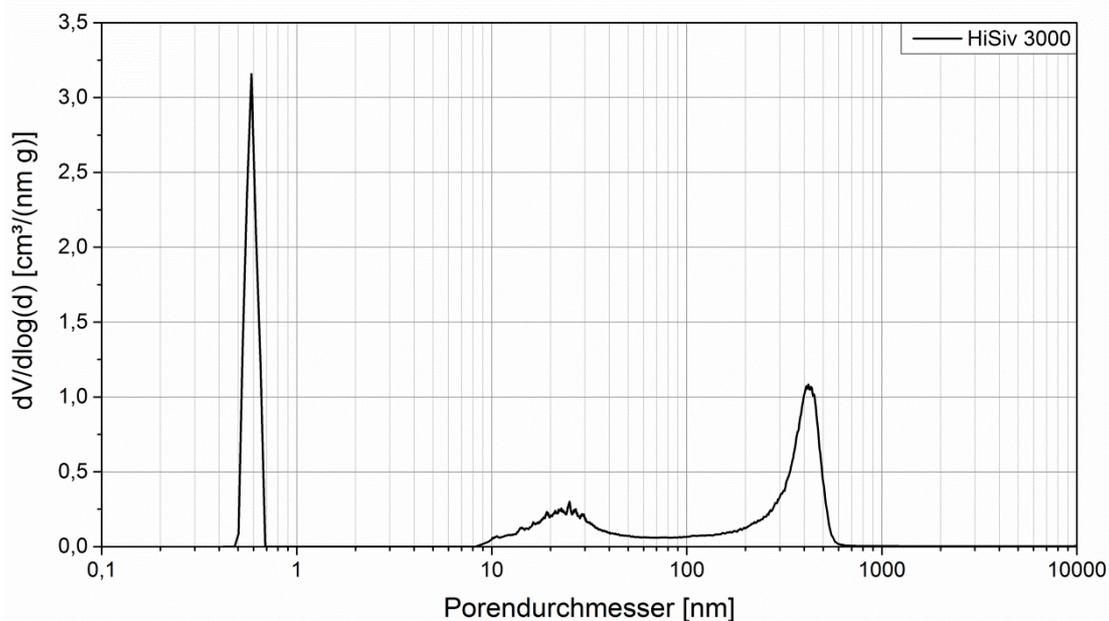


Abbildung 26: Porengrößenverteilung des ZSM-5 (MFI) Zeolithen HiSiv 3000

Aktivkohlen

Aktivkohle zählt zur Gruppe der kohlenstoffhaltigen Adsorbentien und kann aus verschiedenen Ausgangsmaterialien (z.B. Steinkohle, Holzkohle, Holz, Torf und Nussschalen) hergestellt werden. Durch eine Aktivierung der Ausgangsmaterialien können gezielt die Porenstruktur, das Porenvolumen, die Größe der inneren Oberfläche sowie die Oberflächenchemie eingestellt werden. Die Einstellung der strukturellen Eigenschaften erfolgt dabei in Abhängigkeit von Aktivierungszeit, Aktivierungstemperatur sowie Aktivierungsart. Die Aktivierung erfolgt häufig chemisch mit verschiedenen Säuren (z. B. Phosphorsäure) oder thermisch mit Wasserdampf oder Kohlenstoffdioxid. Für eine detailliertere Diskussion von Aktivierungsprozessen sei an dieser Stelle auf entsprechende Fachliteratur verwiesen [94, 95].

In Abhängigkeit der Aktivierungsparameter sowie des Ausgangsmaterials treten bei Aktivkohlen deutliche Unterschiede bei den strukturellen Eigenschaften und der Zusammensetzung auf. Nach der Aktivierung treten Oberflächen zwischen ca. 800 und 1500 m²/g und Porenvolumina von 0,2 bis 0,6 cm³/g auf [94]. Die Porengrößenverteilung ist multimodal und kann sich abhängig vom Aktivierungsgrad ebenfalls deutlich unterscheiden. Im Bereich der Gasphasenadsorption werden jedoch üblicherweise Aktivkohlen mit einem hohen Mikroporenanteil verwendet.

Aktivkohlen bestehen überwiegend aus Kohlenstoff. Zusätzlich sind Mineralien (Asche), Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten. Der Kohlenstoff liegt in Form von Graphitkristalliten vor und bildet eine aromatische Plattenstruktur aus, die im Wesentlichen als unpolar angesehen werden kann. Aufgrund von Fehlstellen und Heteroatomen weist die Plattenstruktur keine einheitliche räumliche Anordnung auf, sodass die Struktur des Kohlenstoffgerüsts lediglich graphitähnlich ist [58, 94]. Befinden sich an der Oberfläche nicht-angesättigte Kohlenstoffatome, können diese während des Aktivierungsprozesses mit Sauerstoff und Wasserstoff kovalente Bindungen eingehen und aktive polare Zentren ausbilden [4].

Für die Adsorptionsmessungen in dieser Arbeit wurde die handelsübliche Aktivkohle Norit R1 Extra der Firma Cabot Corporation ausgewählt. Deren Oberfläche ist mit 1300 m²/g im Vergleich zu den Faujasit-Zeolithen (600-715 m²/g) und dem HiSiv 3000 (375 m²/g) um ein Vielfaches größer. Eine Übersicht über die strukturellen Eigenschaften ist in Tabelle 4 gegeben. Für die in Abbildung 27 dargestellte Porengrößenverteilung wurde bei der NLDFT-Methode das Schlitzporenmodell ausgewählt. Die Porengrößenverteilung zeigt, dass die Norit R1 Extra eine überwiegend mikroporöse Aktivkohle mit einer multimodalen Porenverteilung ist. Zusätzlich befinden sich im Makroporenbereich einige Transportporen.

Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten Aktivkohle Norit R1 Extra

Bezeichnung	Porendurchmesser [Å]	BET-Oberfläche [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Zusammensetzung
Norit R1 Extra	multimodal	1300	0,622	86,9 % C 0,28 % H 5,62 % O

Eine Elementaranalyse der Aktivkohle Norit R1 Extra wurde entsprechend DIN EN ISO/IEC 17025:2005 (EUROEA3000 Elemental Analyzer, EuroVector S.p.A.) durchgeführt. Da die Aktivkohle nur einen geringen Anteil an Sauerstoff und Wasserstoff aufweist, deutet dies auf eine geringe Anzahl an aktiven Zentren an der Oberfläche hin.

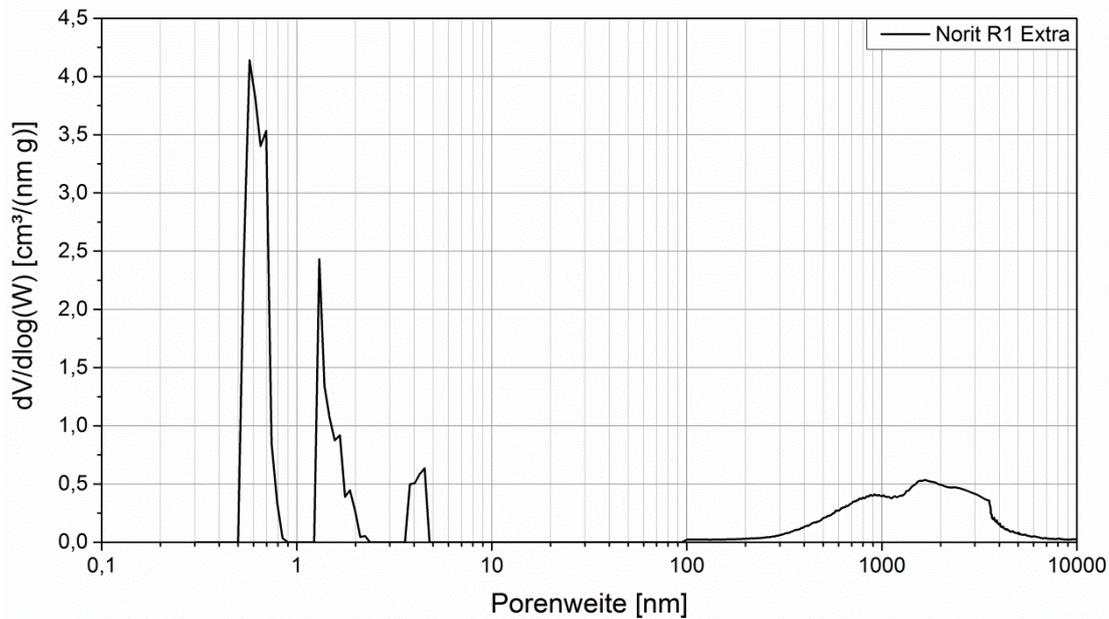


Abbildung 27: Porengrößenverteilung der Aktivkohle Norit R1 Extra

Infolge der überwiegend unpolaren Oberfläche der Aktivkohlen treten bei der Adsorption polarer und unpolare Adsorptive hauptsächlich Dispersionswechselwirkungen zwischen der Aktivkohle und den Molekülen auf. Bei aromatischen Adsorptiven wird angenommen, dass aufgrund des ausgeprägten aromatischen Systems vom Kohlenstoffgerüst Wechselwirkungen zwischen π -Elektronen der Aktivkohle und π -Elektronen der aromatischen Moleküle ausgebildet werden können [4]. Durch die vermutlich geringe Anzahl an aktiven Zentren spielen Wechselwirkungen zwischen polaren aktiven Zentren und Adsorpt-Molekülen eine untergeordnete Rolle.

4.1.2 Adsorptive

Als Adsorptive wurden in dieser Arbeit die homologen Reihen der n-Alkane und 1-Alkene sowie verzweigte und zyklische Kohlenwasserstoffe ausgewählt. Anhand der systematischen Untersuchung dieser Adsorptive und des Vergleichs der Adsorptionenthalpien lassen sich die Auswirkungen der Anzahl an Bindungsstellen, der Polarisierbarkeit, der Art der Bindungen und der Molekülgeometrie auf die Art und Stärke von Wechselwirkungen untersuchen.

n-Alkane

Aus der homologen Reihe der n-Alkane wurden Ethan (99,5%, Air Liquide), Propan (99,5%, Air Liquide), n-Butan (99,95%, Air Liquide), n-Pentan (99%, VWR) und n-Hexan (99,16%, Acros Organics) verwendet. Mit zunehmender Anzahl an C-Atomen nimmt die Kettenlänge der n-Alkane zu, jedoch ändert sich die Projektionsfläche entlang der Kernachse nicht. Da die molekularen und lokalen Dipol- und Quadrupolmomente zu vernachlässigen sind, sind

n-Alkane unpolar. Infolgedessen treten bei der Adsorption je nach Adsorbens lediglich Dispersions- und Induktionswechselwirkungen auf. Die Stärke dieser Wechselwirkungen hängt hauptsächlich von der Anzahl der Bindungsstellen sowie der Polarisierbarkeit der Moleküle ab, die mit steigender Anzahl an C-Atomen ebenfalls zunimmt.

1-Alkene

Bei den 1-Alkenen wurden Ethen (99,995%, Air Liquide), Propen (99,5%, Air Liquide), 1-Buten (99,4%, Air Liquide) 1-Penten (98,5%, Sigma-Aldrich) und 1-Hexen (99%, Sigma-Aldrich) ausgewählt. Analog zu den n-Alkanen nimmt die Kettenlänge der 1-Alkene, jedoch nicht die Projektionsfläche entlang der Kernachse mit zunehmender Anzahl an C-Atomen zu. Im Gegensatz zu den n-Alkanen verfügen die 1-Alkene über eine π -Bindung, sodass sich ein lokales Quadrupolmoment ausbildet. Neben Dispersions- und Induktionswechselwirkungen können somit bei Zeolithen zusätzliche Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen und bei Aktivkohlen π - π -Wechselwirkungen ausgebildet werden. Durch den Vergleich von n-Alkanen und 1-Alkenen lässt sich demnach bei Zeolithen der Einfluss von Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen und bei Aktivkohlen der Einfluss von π - π -Wechselwirkungen auf die Adsorptionenthalpie untersuchen.

Verzweigte Kohlenwasserstoffe

Als ein verzweigter Kohlenwasserstoff wurde Neopentan (99%, Air Liquide) ausgewählt. Neopentan ist ein Strukturisomer des n-Pentans mit einem quartären Kohlenstoffatom. Infolgedessen weist die Molekülstruktur im Gegensatz zum n-Pentan näherungsweise eine Kugelform auf. Neopentan bildet wie n-Pentan lediglich Dispersions- und Induktionswechselwirkungen mit den Adsorbentien aus. Durch den Vergleich der Adsorptionmessungen beider Adsorptive können demnach die Auswirkungen der Molekülgeometrie auf die Stärke der auftretenden Wechselwirkungen untersucht und diskutiert werden.

Zyklische Kohlenwasserstoffe

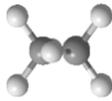
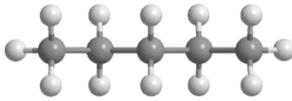
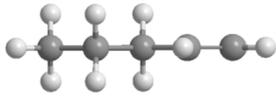
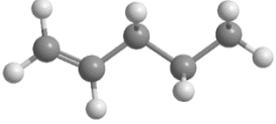
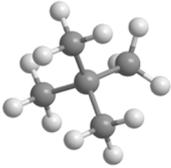
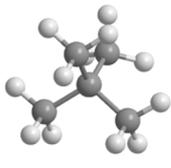
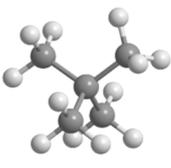
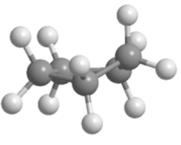
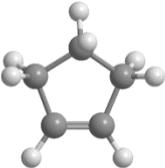
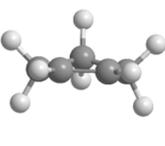
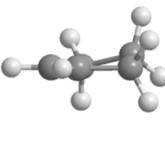
Als Vertreter der zyklischen Kohlenwasserstoffe wurden Cyclopentan (99%, Sigma Aldrich), Cyclopenten (96%, Sigma Aldrich), Cyclohexan (99,5%, Sigma Aldrich), Cyclohexen (99%, Sigma Aldrich) und Benzol (99,8%, Sigma Aldrich) ausgewählt. Da Cyclopentan und Cyclohexan keine π -Bindungen aufweisen, Cyclopenten und Cyclohexen jeweils eine π -Bindung besitzen und Benzol über ein delokalisiertes π -Elektronensystem verfügt, lässt sich neben dem Einfluss der Molekülgeometrie zusätzlich der Einfluss von Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen beziehungsweise π - π -Wechselwirkungen detaillierter untersuchen.

Vergleich der verwendeten Adsorptive

Da bei der Diskussion der Wechselwirkungen ein besonderer Fokus auf die Molekülgeometrie gelegt wird, sind in Tabelle 5 exemplarisch die Molekülstrukturen der verwendeten

C5-Kohlenwasserstoffe aus drei verschiedenen Perspektiven dargestellt. Die Molekülstrukturen wurden mit der Software ChemDraw®17 (PerkinElmer) erstellt. Die C-Atome der linearen n-Alkane und 1-Alkene weisen eine Kettenform auf und liegen in einer Ebene. Ordnen sich die Moleküle untereinander oder an eine ebene Oberfläche an, ist der Abstand zwischen den Wechselwirkungspartnern gering. Im Gegensatz dazu besitzt der verzweigte Kohlenwasserstoff Neopentan näherungsweise eine Kugelform. Die Anzahl an Bindungsstellen mit einer ebenen Oberfläche oder benachbarten Molekülen ist deutlich geringer als bei den n-Alkanen und 1-Alkenen, wodurch die Stärke der Wechselwirkungen beeinflusst wird. Bei den zyklischen Kohlenwasserstoffen weist lediglich Benzol eine planare Molekülstruktur auf. Die C-Atome der übrigen zyklischen Kohlenwasserstoffe hingegen liegen nicht in einer Ebene. Die Anordnung der Moleküle zueinander oder an einer Feststoffoberfläche wird maßgeblich durch die Konformation der Moleküle beeinflusst.

Tabelle 5: Molekülstruktur der verwendeten C5-Kohlenwasserstoffe

Molekül	Struktur		
n-Pentan			
1-Penten			
Neopentan			
Cyclopentan			
Cyclopenten			

Abhängig von der Molekülstruktur und der Anzahl an C-Atomen besitzen die verwendeten Adsorptive unterschiedliche kinetische Durchmesser. In Tabelle 6 sind die jeweiligen kinetischen Durchmesser zusammengefasst, die der Literatur entnommen oder auf Basis des

Webster-Ansatzes zur Bestimmung kritischer molekularer Dimensionen [96] berechnet wurden. Da die kinetischen Durchmesser mit großen Unsicherheiten behaftet sind, sollten die Werte lediglich als grobe Abschätzung verstanden werden. Zudem dürfen die Moleküle nicht als starre Gebilde mit einer festen Geometrie betrachtet werden, da sich die Molekülgeometrie abhängig von äußeren Gegebenheiten wie Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen oder dem Adsorbens verändern kann [97].

Infolge der deutlich kleineren kinetischen Durchmesser der n-Alkane und 1-Alkene im Vergleich zu den Porendurchmessern aller eingesetzten Adsorbentien kann bei der Adsorption dieser Stoffsysteme ein sterischer Größenausschlusseffekt ausgeschlossen werden. Bei Neopentan und den zyklischen C6-Kohlenwasserstoffen liegen die kinetischen Durchmesser hingegen im Bereich des Porendurchmessers von HiSiv 3000 und des Mikroporendurchmessers der Norit R1 Extra. Ein sterischer Größenausschlusseffekt kann demnach bei diesen Adsorbentien nicht ausgeschlossen werden.

In Tabelle 6 sind weitere für diese Arbeit wichtige Eigenschaften der verwendeten Adsorptive zusammengefasst. Hierzu gehören der Sättigungsdampfdruck p_0 , die Verdampfungsenthalpie, die Polarisierbarkeit sowie das molekulare Dipolmoment. Auf die Angabe der Quadrupolmomente wird verzichtet, da diese in der Literatur nur lückenhaft dokumentiert sind und infolge der unterschiedlichen oder schlecht dokumentierten Bestimmungsmethoden schwer zu bewertende und inkonsistente Werte vorliegen.

Tabelle 6: Eigenschaften der verwendeten Adsorptive

Adsorptiv	d_{kin} [nm]	p_0 (25°C) [kPa]	Δh_v (25°C) [kJ/mol]	α [10^{-24} cm ³]	μ [10^{-30} C m]
Ethan	0,38	4176,20	5,07	4,47	0
Propan	0,43	948,50	14,81	6,29	0
n-Butan	0,43	242,16	21,02	8,20	0
n-Pentan	0,43	68,21	26,45	9,99	0
n-Hexan	0,43	20,12	31,51	11,90	0
Ethen	0,39	überkritisch	–	4,25	0
Propen	0,45	1153,30	14,07	6,26	0,4
1-Buten	0,45	300,05	20,22	7,97	0,3
1-Penten	0,45	84,82	25,68	9,65	0,4
1-Hexen	0,45	24,74	30,77	11,65	0,4
Neopentan	0,62	171,12	22,80	10,2	0,4
Cyclopentan	0,435	42,22	28,40	9,15	0
Cyclopenten	0,43	50,26	27,95	8,98	0,6
Cyclohexan	0,60	12,98	33,00	11,00	0,3
Cyclohexen	0,59	12,85	33,46	10,70	0,6
Benzol	0,59	12,66	33,83	10,40	0

Kinetischer Durchmesser aus [58, 85, 96, 98]; Sättigungsdampfdruck aus [99]; Verdampfungsenthalpie aus [100]; Polarisierbarkeit aus [99]; Dipolmoment aus [99, 100]

4.2 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung besteht aus drei Teilen. Zunächst werden das Adsorptiv und das Adsorbens vorbereitet und das Probengefäß mit dem Adsorbens an die volumetrische Messapparatur angeschlossen. Anschließend werden die Messparameter in der Software der volumetrischen Messapparatur festgelegt und die Messung wird gestartet. Die Gleichgewichtsschritte werden entsprechend der Gleichgewichtskriterien automatisch von der volumetrischen Messapparatur gesteuert und die volumetrischen sowie die kalorimetrischen Messsignale gespeichert.

4.2.1 Vorbereitung

Bei volumetrischen Messungen können entweder gasförmige oder flüssige Adsorptive verwendet werden. Werden gasförmige Adsorptive verwendet, wird die Gasflasche mit der volumetrischen Messapparatur über einen Druckminderer verbunden, um einen Überdruck im Messgerät zu vermeiden. Werden flüssige Adsorptive verwendet, werden diese in einen Glasbehälter umgefüllt, der über eine Ultra-Torr-Verschraubung (Swagelok) mit der volumetrischen Messapparatur verbunden wird. Da das Adsorptiv in Kontakt mit der Umgebungsluft kommt, können sich beispielsweise Wasser und Kohlenstoffdioxid im flüssigen Adsorptiv lösen. Um eine ausreichend hohe Reinheit des Adsorptivs gewährleisten zu können, muss das Adsorptiv vor der Adsorptionsmessung entgast werden. Für das Entgasen wird die sogenannte „freeze-pump-thaw“ (Einfrieren-Pumpen-Auftauen) Methode verwendet. Bei dieser Methode wird das Adsorptiv zunächst mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Sobald das gesamte Adsorptiv gefroren ist, wird Vakuum angelegt und die Gasphase über dem gefrorenen Adsorptiv abgezogen. Anschließend wird das Adsorptiv wieder aufgetaut, indem ein Behälter mit warmem Wasser um das Glasgefäß installiert wird. Dieses Vorgehen wird mindestens dreimal wiederholt. Bei jedem Entgasungsschritt stellt sich ein neues Gleichgewicht zwischen Flüssig- und Dampfphase ein, wobei die Konzentration der gelösten Gase von einem zum nächsten Schritt sinkt und die Reinheit des Adsorptivs zunimmt. Nach dem Entgasen wird der Glasbehälter mit dem flüssigen Adsorptiv von einem Heizgefäß umgeben und geheizt. Um Adsorptionsversuche bei 25°C bis zum Sättigungsdampfdruck durchführen zu können, muss das flüssige Adsorptiv auf 40°C geheizt werden.

Um bei allen Adsorptionsmessungen eine vergleichbare Schütthöhe zu gewährleisten, werden je nach Schüttdichte des Adsorbens zwischen 0,5 und 1 Gramm Adsorbens verwendet. Da sich das Adsorbens während der Lagerung in Kontakt mit der Umgebungsluft befindet, kann bereits eine Vorbeladung des Adsorbens auftreten. Um dies auszuschließen, werden vor einer Messung die Zeolithe bei 300°C und die Aktivkohle bei 200°C über 6 Stunden unter Vakuum mit dem Gerät BELPREP-vac II der Firma BEL JAPAN, Inc. ausgeheizt. Für den Ausheizprozess kann jedoch nicht das neu entwickelte Probengefäß verwendet werden, da sich dieses infolge der Zwillingsanordnung nicht in der Ausheizvorrichtung am BELPREP-vac II installieren lässt. Infolgedessen wird das Adsorbens zunächst in einem volumetrischen Standardprobengefäß ausgeheizt und anschließend über das Verbindungsrohr des Sensorgaskalorimeters in die Messzelle eingefüllt. Um eine erneute Vorbeladung weitestgehend auszuschließen, werden vor dem Umfüllen beide Probengefäße mit Stickstoff gespült. Nach dem Einfüllen des Adsorbens werden die Verbindungsrohre zur Mess- und zur Referenzzelle, die mit inerten Glaskugeln befüllt ist, jeweils über einen 1/2“ VCR-Anschluss (Swagelok) mit einer Verschlusskappe verschlossen. Anschließend wird das Probengefäß an die volumetrische Apparatur über eine 1/4“ VCR Verschraubung angeschlossen. Zur Temperie-

rung des Probengefäßes wird ein Wasserbad installiert. Über eine Laborhebebühne wird das Wasserbad so weit nach oben gefahren, bis sich der obere Rand des Wasserbads und die volumetrische Messapparatur berühren. Somit ist das Probengefäß vollständig vom Wasserbad umgeben und von den Umgebungseinflüssen im Labor entkoppelt. Zur Erfassung der kalorimetrischen Daten werden die Drucksensoren der Sensorgasvolumina über einen 5-poligen DIN-Stecker mit der Datenerfassungsplattform CompactDAQ (National Instruments) verbunden. Die Datenerfassungsplattform ist in LabVIEW eingebunden.

Eingabe der Messparameter

Zur Eingabe der Messparameter steht in der Software des BELSORP-max das in Abbildung 28 dargestellte Eingabefenster zur Verfügung. Auf der linken Seite des Eingabefensters können grundlegende Einstellungen zum Adsorbens und Adsorptiv sowie zu den Randbedingungen für die Adsorptionsmessung ausgewählt werden. Beim Adsorbens ist insbesondere die Masse entscheidend, da die Software die adsorbierte Stoffmenge auf die Masse des Adsorbens bezieht und die Beladung standardmäßig in $\text{cm}^3[\text{STP}]/\text{g}$ (STP: Standard temperature and pressure) angibt. Zudem können die Probenbezeichnung des Adsorbens sowie die Art der Vorbereitung eingegeben werden.

Beim Adsorptiv können der Sättigungsdampfdruck und der 2. Virialkoeffizient B' eingetragen werden. Liegt der Sättigungsdampfdruck innerhalb des Messbereichs des BELSORP-max ($p_0 < 101,3 \text{ kPa}$), kann eine vollständige Isotherme bis zum Sättigungsdampfdruck aufgenommen werden.

Als Randbedingungen für die Adsorptionsmessungen in dieser Arbeit müssen lediglich die Temperatur und eine sogenannte „pre measurement exhaust time“ eingegeben werden. Diese gibt diejenige Zeitspanne an, in der das Probengefäß vor Beginn der Adsorptionsmessung über eine Turbomolekularpumpe (TMP) evakuiert wird. Eine Evakuierung des Probengefäßes ist notwendig, da volumetrische Messungen aus dem Vakuum gestartet werden. Zudem kann durch die Evakuierung eine mögliche erneute Vorbeladung des Adsorbens, die beim Umfüllen des ausgeheizten Adsorbens auftreten kann, entfernt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei allen Adsorptionsmessungen eine „pre measurement exhaust time“ von 50.000 Sekunden gewählt. Infolge der langen Vorbereitungszeit konnte zudem sichergestellt werden, dass sich zu Beginn der Messung das Probengefäß im thermischen Gleichgewicht befindet.

The screenshot displays the BELSORP-max software interface, divided into several sections for configuring measurement parameters and gas dosing.

Mesuring mode: High accuracy mode (AFSM) is unselected, and Standard is selected. A checkbox for 'Load DVD file name' is present with a placeholder text 'Please set DVD file name for load'.

Operator: CB

Ports: Port 1, Port 2, Port 3. Port 1 is selected. A 'SKIP 1' checkbox is present. A 'Data file name' field contains 'Please set file name'.

Sample Information: Sample: 13X-APG, Comment: 300C, 360min, 0.9826g, Sample weight: 0.96600 g (not = 0). A checkbox 'Enter sample weight after measurement' is present.

Dead volume measurement: Before measurement is selected. After measurement and Input dead volume are unselected. A 'Dead volume' field is set to 49.5000 ml.

Temperature and Adsorptive: Ads. temp.: 298.15 K, Meas. Temp.: Water bath, Adsorptive: Ethan (V3). Buttons for 'Gas dosing valve assignment settings' and 'Adsorptive settings' are visible.

Thermal transpiration: Molec. diameter: 0.364 nm, Sample cell inner diameter: 7.0 mm, Glass rod outer diameter: 6.0 mm. Saturation vapor pressure and Input P0 (4176.200 kPa) are also shown.

Non-ideality correction: 2nd virial coefficient: -7.569E-8 Pa⁻¹. Purge after meas. is checked, with He (V1) selected. Sample gas degass rate: Normal, Pre-measurement exhaust time: 50000 sec.

Gas dosing settings: Relative pressure is unselected, Absolute pressure is selected. Detailed method is selected. First gas dosing amount: 0.00 cm³(STP) g⁻¹, No. of measuring absolute pressure range: 3. A table lists measuring absolute pressure ranges and excess dosing amounts for each step.

Measuring absolute pressure range (kPa)	Excess dosing amount (cm ³ (STP) g ⁻¹)	Allowance amount (cm ³ (STP) g ⁻¹)	Equilibrium criteria
0 ~ 4.000E-1	1.5	1.5	Criteria 1
~ 4.000E+0	2.5	2.5	Criteria 1
~ 1.050E+2	3	3	Criteria 1
~ 1.050E+2	2.5	2.5	Criteria 1
~ 1.050E+2	2	2	Criteria 1
~ 1.050E+2	0	0	Criteria 1
~ 1.050E+2	0	0	Criteria 1
~ 1.050E+2	0	0	Criteria 1
~ 1.050E+2	0	0	Criteria 1
~ 1.050E+2	0	0	Criteria 1

Target absolute pressure (kPa): A table with columns for STEP, Target, Ads, and Des. Steps 1-5 are defined with target pressures from 1.000E-3 to 1.500E-2 kPa. Buttons for 'Insert' and 'Delete' are present.

Equally spaced measuring absolute pressure: First dosing pressure: 1.000 x 10⁻³ (kPa). Equally spaced P/P0 in logarithmic scale (10) is selected. Equally spaced P/P0 in linear scale (50) and Constant quantity dosing are unselected. Highest adsorption absolute (0.4110 kPa) and Lowest desorption absolute (0.3000 kPa) are also shown.

Pressure tolerance: 0.1 %

Leak check (Low pressure measurement): Exhaust time: 180 min, Leak amount: 5.000E-1 Pa / min.

Buttons at the bottom include 'Close', 'Load parameter settings', 'Save parameter settings', and 'Start measurement'.

Abbildung 28: Eingabefenster für die Messparameter beim BELSORP-max

Auf der rechten Seite des Eingabefensters lassen sich die Bedingungen für die Adsorptionsgleichgewichte einstellen. Die entscheidenden Parameter stellen hierbei der „target absolute pressure“, der „excess dosing amount“ sowie das Gleichgewichtskriterium dar. Der „target absolute pressure“ gibt den Zieldruck an, bei dem ein Gleichgewichtspunkt erreicht werden soll. Der Zieldruck wird, zusammen mit den bekannten Volumina von Dosierstrecke und Probengefäß, in eine Stoffmenge umgerechnet, um nach dem Druckausgleich zwischen Dosierstrecke und Probenvolumen den gewünschten Gleichgewichtsdruck zu erhalten.

Der „excess dosing amount“ steht für eine überschüssige Dosiermenge und stellt die Stoffmenge in der Einheit cm³[STP]/g dar, welche bei dem jeweiligen Schritt adsorbiert werden soll. Der „excess dosing amount“ entspricht im optimalen Fall genau der Menge an Adsorptiv, welche in einem Adsorptionsschritt zusätzlich eingeführt werden muss, um trotz Druckabfall durch Adsorption den gewünschten Gleichgewichtsdruck zu erzielen. Der eingegebene Wert wird mit der Masse des Adsorbens, der Temperatur und dem bekannten Volumen der Messstrecke in die zu dosierende Stoffmenge umgerechnet. Der Messbereich bis 101,3 kPa kann in bis zu sechs Bereiche unterteilt werden, wobei für jeden Abschnitt ein separater „excess dosing amount“ festgelegt werden kann.

Für die Adsorptionsmessungen in dieser Arbeit wurde als Gleichgewichtskriterium festgelegt, dass die Druckabnahme über einen Zeitraum von 1200 Sekunden maximal 0,3% des aktuellen Drucks betragen darf. Sobald das Gleichgewichtskriterium erfüllt ist, wird ein Adsorptionsgleichgewicht angenommen.

4.2.2 Versuchsablauf

Der Versuchsablauf selbst besteht aus drei Schritten. Zunächst wird das Volumen des Probengefäßes unter Verwendung von Helium bestimmt, anschließend das Probengefäß evakuiert und schließlich die volumetrische Messung gestartet.

Das Probengefäßvolumen V_{PG} (Totvolumen) wird zu Beginn jeder Messung bestimmt, da es je nach verwendetem Probengefäß und eingefüllter Masse an Adsorbens variieren kann. Zur Messung des Totvolumens wird das Probengefäß zunächst evakuiert. Anschließend wird eine festgelegte Stoffmenge Helium in die Dosierstrecke gegeben und der Druck $p_{D,1}(1)$ in der Dosierstrecke bestimmt. Durch einen Druckausgleich zwischen Dosierstrecke und Probengefäß, wird ein Teil des Heliums in das Probengefäß dosiert. Im Gleichgewicht stellen sich in der Dosierstrecke und im Probengefäß die identischen Drücke $p_{D,2}(1)$ und $p_{PG,GI}(1)$ ein. Unter Vernachlässigung der Adsorption von Helium an den Wänden und auf dem Adsorbens kann aus den drei Drücken und dem bekannten Volumen der Dosierstrecke V_D das Probengefäßvolumen mit Formel 4.2 berechnet werden.

$$V_{PG}(1) = \frac{(p_{D,1}(1) - p_{D,2}(1)) \cdot V_D}{p_{PG,GI}(1)} \quad 4.2$$

Um den Einfluss von Messfehlern zu minimieren, wird das Totvolumen mehrfach gemessen, indem bei jedem weiteren Schritt zusätzliches Helium hinzudosiert wird und ein höherer Gleichgewichtsdruck erreicht wird. Da sich nach dem ersten Messschritt bereits Helium im Probengefäß befindet, lässt sich das Probengefäßvolumens ab dem zweiten Gleichgewichtsschritt nach Formel 4.3 berechnen.

$$V_{PG}(n) = \frac{(p_{D,1}(n) - p_{D,2}(n)) \cdot V_D - p_{PG,GI}(n-1) \cdot V_{PG}(n-1)}{p_{PG,GI}(n)} \quad 4.3$$

Nach Abschluss der Totvolumenmessung wird das Helium aus dem Probengefäß und der Dosierstrecke entfernt und die „pre measurement exhaust time“ beginnt. Nach Ablauf der eingestellten Zeitspanne führt das BELSORP-max die volumetrische Adsorptionsmessung, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, durch. Die Stoffmenge an Adsorptiv, die in die Dosierstrecke gegeben wird, hängt dabei von den eingestellten Parametern ab. Kann die gewünschte Adsorptivmenge eines Adsorptionsschrittes nicht in einem Dosierschritt hinzugegeben werden, wird innerhalb eines Adsorptionsschrittes mehrfach nachdosiert. Nachdem die gewünschte Stoffmenge hinzudosiert wurde, läuft der Adsorptionsschritt solange, bis das eingestellte

Gleichgewichtskriterium erfüllt ist. Sobald das Adsorptionsgleichgewicht erreicht ist, wird durch erneutes Hinzudosieren von Adsorptiv mit dem nächsten Adsorptionsschritt begonnen. Die volumetrischen Messdaten sind am Beispiel der Adsorptionsmessung von n-Butan an der Aktivkohle Norit R1 Extra in Abbildung 29 (oben) dargestellt.

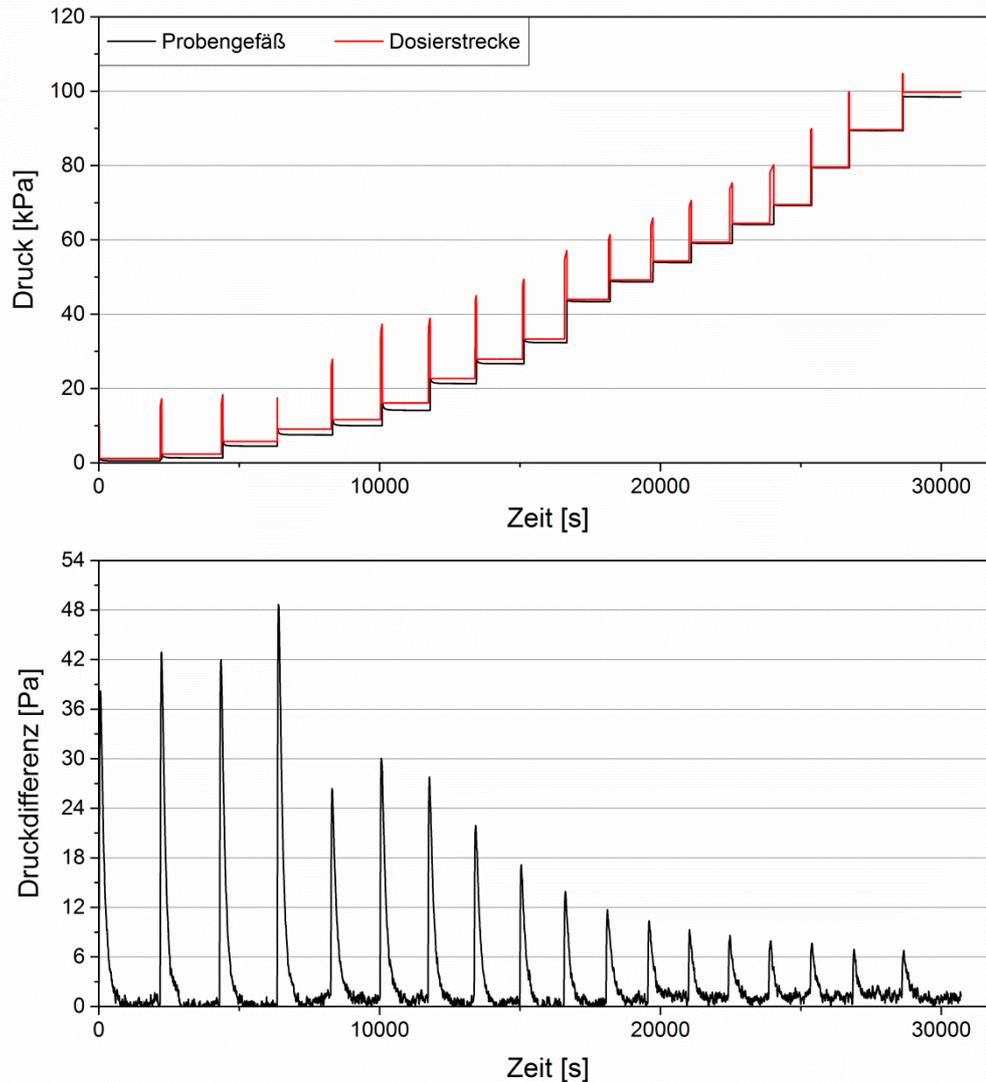


Abbildung 29: Volumetrische Messdaten (oben) und kalorimetrische Messdaten (unten) am Beispiel der Adsorption von n-Butan an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C

Infolge der exotherm ablaufenden Adsorption wird Wärme freigesetzt, sodass die Temperatur in der Messzelle steigt und einen Wärmestrom aus der Messzelle durch das umgebende Sensorgasvolumen ins Wasserbad hervorruft. Als Funktion des Wärmestroms ändern sich Temperatur und Druck im Sensorgasvolumen. Da in der Referenzzelle auf den nichtporösen Glaskugeln keine messbare Adsorption stattfindet, sind die Temperatur und der Druck in dem umgebenden Sensorgasvolumen über die gesamte Messdauer konstant und es tritt eine zeitliche Änderung der Druckdifferenz Δp_i zwischen beiden Sensorgasvolumina auf. Der Druckdifferenzverlauf weist bei jedem Adsorptionsschritt zunächst einen starken Anstieg auf und klingt anschließend erneut auf den Ausgangswert ab. Der starke Anstieg der Druckdiffe-

renz ist auf das Hinzudosieren von Adsorptiv beim volumetrischen Messprinzip zurückzuführen. Zu Beginn des Adsorptionsschrittes liegt ein starkes Ungleichgewicht zwischen der Adsorptivkonzentration in der Gasphase und der Beladung des Adsorbens vor, sodass innerhalb einer kurzen Zeitspanne viele Moleküle adsorbieren und eine hohe Wärmefreisetzung auftritt. Mit zunehmender Dauer des Adsorptionsschrittes nehmen die Anzahl an adsorbierenden Molekülen und die Wärmefreisetzung ab. Da an das temperierte Wasserbad weiterhin Wärme abgeführt wird, sinken mit der Zeit die Temperatur und der Druck im Sensorgas. Die Gleichgewichtskriterien bei der volumetrischen Adsorptionsmessung müssen folglich so gewählt werden, dass die Druckdifferenz innerhalb der Gleichgewichtszeit den Ausgangswert erreichen kann und ein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt. Die kalorimetrischen Messdaten sind ebenfalls am Beispiel der Adsorption von n-Butan an der Aktivkohle Norit R1 Extra in Abbildung 29 (unten) dargestellt.

4.3 Auswertung

4.3.1 Bestimmung der Gleichgewichtsbeladungen

Beim volumetrischen Messprinzip basiert die Berechnung der Beladung auf der Bilanzierung von Stoffmengenänderungen des Adsorptivs in der Dosierstrecke und im Probengefäß. Die Berechnung der Stoffmengenänderungen erfolgt anhand der jeweiligen Volumina sowie der Drücke zu Beginn und zum Ende des Gleichgewichtsschrittes. Unter Berücksichtigung der Masse an Adsorbens m_{Ads} , der Temperatur und des molaren Volumens V_m ergibt sich die Stoffmengenänderung in der Dosierstrecke für den n-ten Gleichgewichtsschritt $\Delta n_D(n)$ nach Gleichung 4.4.

$$\Delta n_D(n) = \frac{(p_{D,1}(n) - p_{D,2}(n)) \cdot V_D \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{Ads} \cdot V_m \cdot T} \quad 4.4$$

Die Stoffmengenänderung im Probengefäß $\Delta n_{PG}(n)$ wird analog mit Gleichung 4.5 bestimmt.

$$\Delta n_{PG}(n) = \frac{(p_{PG,GI}(n-1) - p_{PG,GI}(n)) \cdot V_{PG} \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{Ads} \cdot V_m \cdot T} \quad 4.5$$

Aus der Summe der Stoffmengenänderungen des Adsorptivs in der Dosierstrecke und im Probengefäß ergibt sich folglich die Beladungsänderung des n-ten Gleichgewichtsschrittes $\Delta n_{Ads}(n)$.

$$\Delta n_{Ads}(n) = \frac{\left((p_{D,1}(n) - p_{D,2}(n)) \cdot V_D + (p_{PG,GI}(n-1) - p_{PG,GI}(n)) \cdot V_{PG} \right) \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{Ads} \cdot V_m \cdot T} \quad 4.6$$

Die Beladung des n-ten Adsorptionsschritts $n_{Ads}(n)$ wird abschließend aus der Addition aller Beladungsänderungen vom ersten bis zum n-ten Schritt berechnet.

$$n_{Ads}(n) = \sum_{i=1}^n \Delta n_{Ads}(i) \quad 4.7$$

Die Darstellung der Adsorptionsgleichgewichte erfolgt in Form einer Isotherme, indem für jeden Gleichgewichtsschritt die berechnete Beladung in mmol g^{-1} gegen den jeweiligen Gleichgewichtsdruck in kPa aufgetragen wird.

4.3.2 Bestimmung der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie

Bei der Berechnung der freigesetzten Adsorptionseenthalpie muss berücksichtigt werden, dass die Druckdifferenz eine Funktion des auftretenden Wärmestroms und nicht der freigesetzten Adsorptionseenthalpie ist. Da der Wärmestrom die zeitliche Ableitung der Adsorptionseenthalpie darstellt, muss zunächst für jeden Adsorptionsschritt die Druckdifferenz integriert werden, um die Fläche zwischen der Druckdifferenzkurve und dem Ausgangswert der Druckdifferenz Δp_0 , die im weiteren Verlauf der Arbeit als Peakfläche bezeichnet wird, zu bestimmen. Die resultierende Peakfläche wird als Vergleichsmaß zur Adsorptionseenthalpie verwendet. In der Praxis wird die Integration allerdings durch eine Summation der einzelnen Messinkremente ersetzt, wobei ein Messinkrement eine Sekunde beträgt.

$$A_{Ads}(n) = \sum_{i=0}^N (\Delta p_i - \Delta p_0) \cdot \Delta t \quad 4.8$$

Als Startpunkt der Summation wird jeweils der Beginn des Adsorptionsschrittes verwendet, an dem die Druckdifferenz beginnt anzusteigen. Als Endpunkt wird der Zeitpunkt gewählt, an dem sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt und die Druckdifferenz erneut den Ausgangswert erreicht. Als mathematische Beschreibung für diesen Endpunkt wird angenommen, dass innerhalb einer Zeitspanne von 500 Messwerten 68% der Messwerte der Druckdifferenz innerhalb der Standardabweichung des Ausgangswerts liegen müssen.

Um aus der Peakfläche die Adsorptionseenthalpie berechnen zu können, wird ein Kalibrierfaktor Kf benötigt. Zur Bestimmung des Kalibrierfaktors werden separate Kalibrierungen durchgeführt, die im folgenden Kapitel beschrieben werden. Für den n-ten Adsorptionsschritt lässt sich die freigesetzte Adsorptionseenthalpie $\Delta h_{Ads}(n)$ nach Gleichung 4.9 berechnen, indem die Peakfläche $A_{Ads}(n)$ mit dem Kalibrierfaktor multipliziert und auf die Beladungsänderung des aktuellen Adsorptionsschrittes sowie die Masse an Adsorbens bezogen wird.

$$\Delta h_{Ads}(n) = \frac{A_{Ads}(n) \cdot Kf}{\Delta n_{Ads}(n) \cdot m_{Ads}} \quad 4.9$$

Werden die berechneten Adsorptionseenthalpien für jeden Adsorptionsschritt gegen die jeweilige Beladung aufgetragen, ergibt sich die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie. In Abbildung 30 sind beispielhaft die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie (unten) sowie die zur Auswertung verwendeten volumetrischen (oben) und kalorimetrischen (Mitte) Messdaten dargestellt.

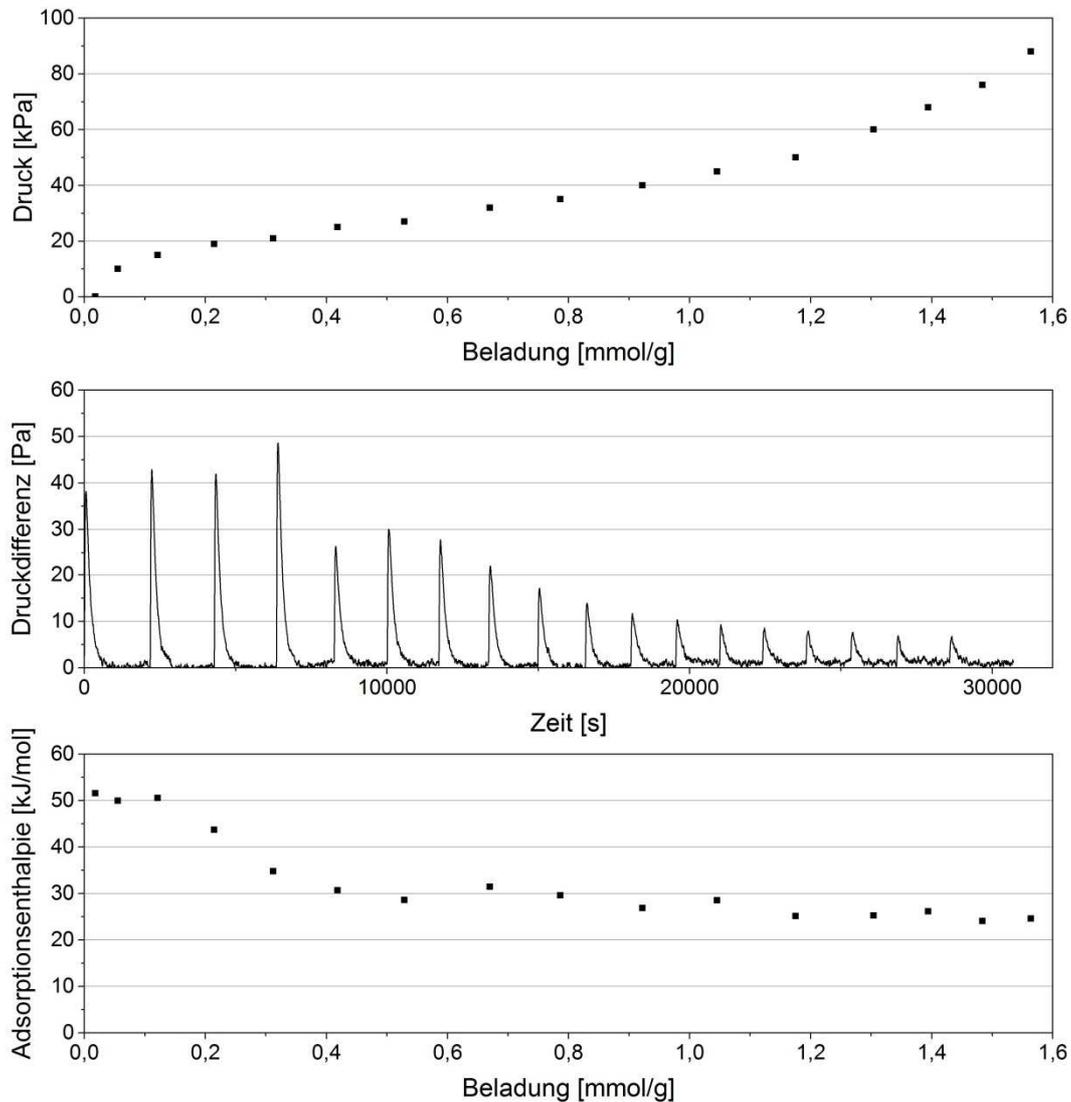


Abbildung 30: Invers aufgetragene Isotherme (oben), zeitabhängiger Druckdifferenzverlauf (Mitte) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie (unten)

4.4 Kalibrierung

4.4.1 Aufbau und Messprinzip

Bei den Kalibrierexperimenten befindet sich im Gegensatz zu den Adsorptionsmessungen in der Messzelle anstelle des Adsorbens eine Heizwendel. Um eine möglichst weitgehende Symmetrie zur Referenzzelle und eine hohe Vergleichbarkeit zum Aufbau bei Adsorptionsmessungen zu gewährleisten, ist die Heizwendel zusammen mit Glaskugeln in einem Plas-

tikkorb platziert, dessen Höhe identisch mit der Schütthöhe des Adsorbens ist. Die Heizwendel ist mit einem Netzgerät gekoppelt, um bei der Kalibrierung gezielt elektrische Energie E_{el} in die Adsorptionszelle führen zu können. Während der Kalibrierexperimente ist das Probengefäß über die gesamte Messdauer vollständig vom Wasserbad umgeben. Der Versuchsaufbau, der bei den Kalibrierexperimenten verwendet wird, ist in Abbildung 31 schematisch dargestellt.

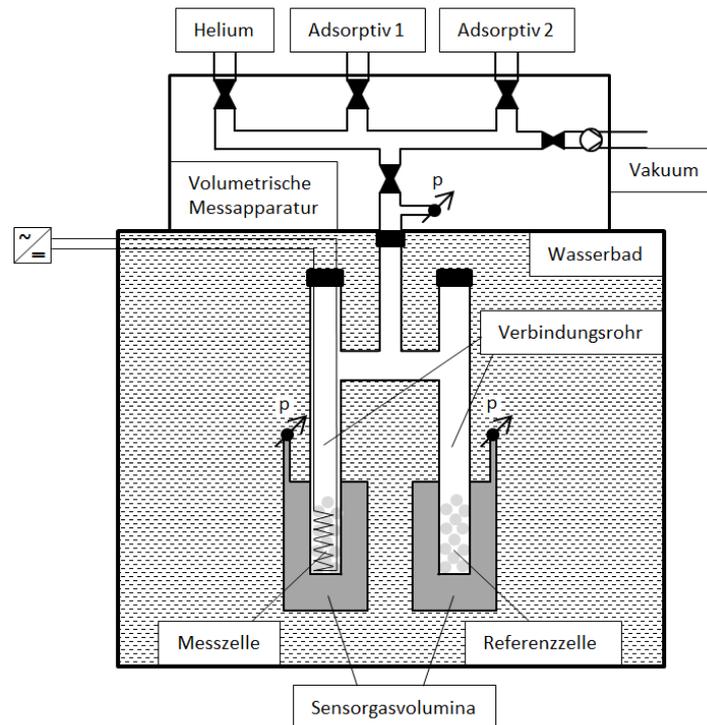


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus bei Kalibrierexperimenten

Bei der Kalibrierung wird gezielt elektrische Energie zugeführt, indem am Netzgerät für eine definierte Zeitdauer eine gewünschte Leistung eingestellt wird. Da der Widerstand der Heizwendel im Vergleich zu den Leitungswiderständen um ein Vielfaches höher ist, fällt die Spannung nahezu ausschließlich über der Heizwendel ab, an der die elektrische Leistung P_{el} in Form eines Wärmestroms freigesetzt wird. Infolgedessen steigt die Temperatur in der Messzelle und induziert einen Wärmestrom aus der Messzelle durch das Sensorgasvolumen ins Wasserbad. Der Wärmestrom führt wie bei den Adsorptionsexperimenten zu einer zeitabhängigen Änderung der Temperatur und des Drucks im Sensorgasvolumen, welches die Messzelle umgibt. Da in der Referenzzelle keine Energie zugeführt wird und die Druckdifferenz über die gesamte Zeitdauer konstant ist, resultiert eine zeitabhängige Änderung der Druckdifferenz zwischen beiden Sensorgasvolumina. Wie bei den Adsorptionsversuchen wird die Peakfläche A_{Kal} durch Summation der Druckdifferenzen aller Messinkremente bestimmt. Der Kalibrierfaktor wird aus dem Verhältnis von zugeführter Energie zu resultierender Fläche unterhalb der Druckdifferenzkurve berechnet.

$$Kf = \frac{E_{el}}{A_{Kal}} \quad 4.10$$

Bei Adsorptionsmessungen variieren die Menge und das zeitliche Auftreten der freigesetzten Wärme, wodurch der resultierende Wärmestrom und die Form der Druckdifferenzkurve beeinflusst werden. Um bei den Kalibrierungen den Einfluss der Menge und das zeitliche Auftreten der Wärme simulieren zu können, lassen sich die elektrische Leistung und die zeitliche Zufuhr dieser Leistung am Netzgerät stufenlos regeln. Für die zeitliche Steuerung der Leistungszufuhr können eine Heizzeit, eine Haltezeit und eine Abklingzeit der elektrischen Leistung eingestellt werden. Die Heizzeit ist die Zeit, in welcher die zugeführte Leistung gleichmäßig von Null auf den gewünschten Wert ansteigt. Diese Leistung wird während der Haltezeit konstant gehalten und anschließend während der Abklingzeit linear zurück auf null gefahren. Die während eines Kalibrierschrittes insgesamt zugeführte Energie ergibt sich nach Gleichung 4.11 durch die Integration der elektrischen Leistung über die Zeit.

$$E_{el} = \int_0^{\tau} P_{el} dt \quad 4.11$$

Als Kalibriermethode wird eine Mehrpunktkalibrierung verwendet, bei der die pro Kalibrierschritt zugeführte Energie variiert wird, indem die elektrische Leistung bei jeweils konstanter Heiz-, Halte- und Abklingzeit schrittweise reduziert wird.

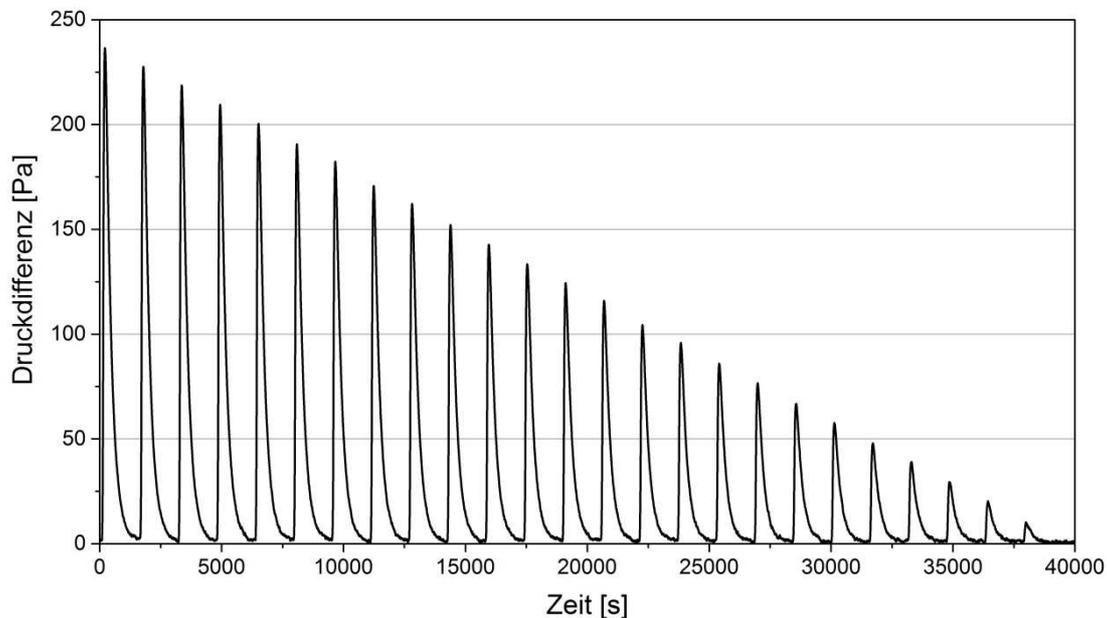


Abbildung 32: Mehrpunktkalibrierung mit unterschiedlichen elektrischen Leistungen

Abbildung 32 zeigt den resultierenden Druckdifferenzverlauf der Mehrpunktkalibrierung. Werden für jeden Kalibrierschritt die Peakfläche sowie die zugeführte Energie berechnet und gegeneinander aufgetragen, ergibt sich der in Abbildung 33 dargestellte lineare Verlauf. Die

Steigung der Ausgleichsgerade, welche durch die Messpunkte gelegt wird, gibt den Kehrwert des Kalibrierfaktors an. In Wiederholungsmessungen konnte ein Fehler des Kalibrierfaktors von weniger als 1 % festgestellt werden.

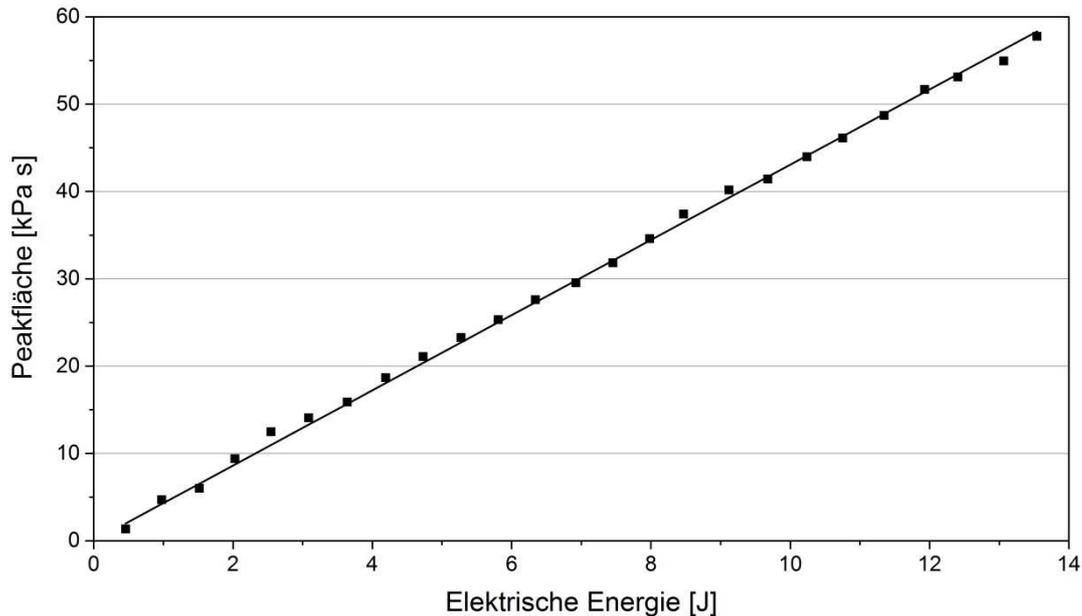


Abbildung 33: Peakfläche in Abhängigkeit der zugeführten Leistung

4.4.2 Parameterstudie

In einer systematischen Kalibrierstudie wurde der Einfluss verschiedener Kalibrierparameter auf den Kalibrierfaktor untersucht. Zu den untersuchten Parametern zählen die zeitliche Zufuhr der elektrischen Leistung, der Gasphasendruck, das Adsorptiv, die Messtemperatur und der Werkstoff des Probengefäßes. Das zeitliche Auftreten der freigesetzten Adsorptionswärme variiert bei Adsorptionsversuchen abhängig von der Kinetik und der Anzahl an Dosischritten, sodass der resultierende Wärmestrom und die Form des Druckdifferenzverlaufs beeinflusst werden. In Kalibrierexperimenten wurde daher der Einfluss der Kinetik untersucht, indem mehrere Kalibrierkurven mit unterschiedlichen Heiz-, Halte- und Abklingzeiten der elektrischen Leistung verglichen wurden. In Abbildung 34 sind für drei Kalibrierungen, bei denen jeweils diese Zeiten variiert wurden, die Peakflächen gegen die zugeführten Energien aufgetragen. Die Ergebnisse der drei Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung, sodass ein Einfluss der zeitlichen Zufuhr der Leistung auf den Kalibrierfaktor ausgeschlossen werden kann.

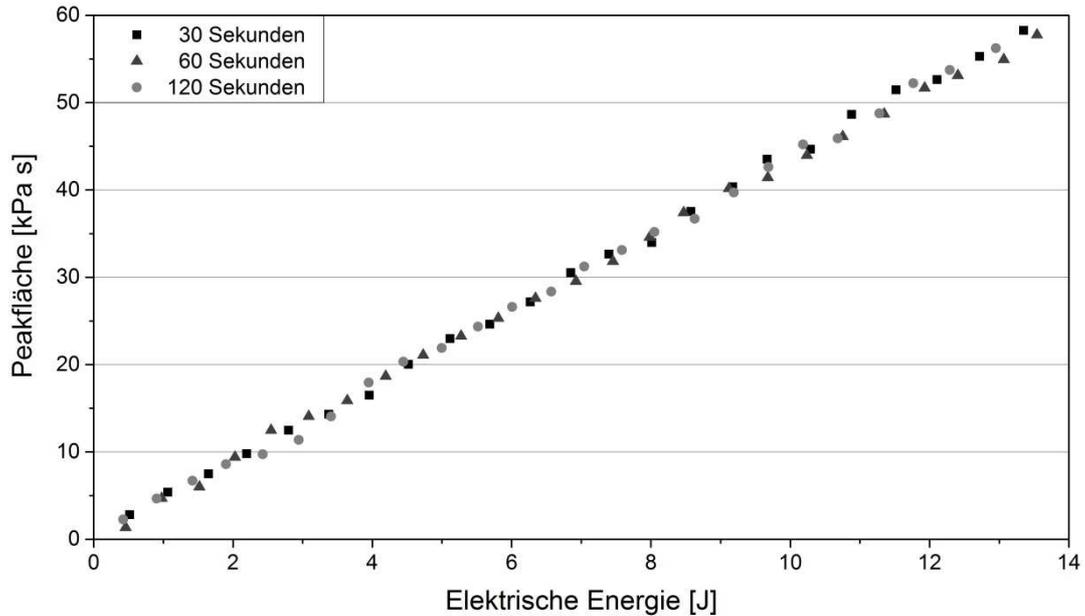


Abbildung 34: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß (25°C, CO₂, 100 kPa) bei einer Heizzeit von 30 Sekunden, 60 Sekunden und 120 Sekunden

Zur Simulation des mehrfachen Dosierens bei Adsorptionsmessungen wird eine Mehrpunktkalibrierung mit modifizierter Heizkurve durchgeführt. Nach einer ersten Heiz- und Haltezeit wird eine verkürzte Gleichgewichtszeit verwendet, sodass die Druckdifferenz nicht auf den Ausgangswert abfällt. Nach der verkürzten Gleichgewichtszeit erfolgt eine zweite Heiz- und Haltezeit mit einer anschließenden Gleichgewichtszeit, in der die Druckdifferenz auf den Ausgangswert abfallen kann. Da beide Kurven eine gute Übereinstimmung aufweisen (siehe Abbildung 62 im Anhang), kann ein Einfluss des mehrfachen Dosierens auf den Kalibrierfaktor ausgeschlossen werden.

Der Einfluss des Gasphasendrucks, der während der volumetrischen Adsorptionsmessungen schrittweise vom Vakuum auf 100 kPa ansteigt, wurde untersucht, indem Kalibrierungen bei 1 kPa, 10 kPa und 100 kPa durchgeführt wurden. Die gute Übereinstimmung der Kalibrierkurven (siehe Abbildung 63 im Anhang) zeigt, dass der Kalibrierfaktor unabhängig vom Druck in der Adsorptionszelle ist.

Anhand von Kalibrierexperimenten mit CO₂ und n-Butan unter Verwendung des Glasprobengefäßes bei 25°C wurde der Einfluss des verwendeten Adsorptivs auf den Kalibrierfaktor exemplarisch untersucht. Da die resultierenden Kalibrierkurven (siehe Abbildung 64 im Anhang) nahezu deckungsgleich verlaufen, kann ein Einfluss des Adsorptivs auf den Kalibrierfaktor ebenfalls ausgeschlossen werden.

Der Einfluss der Temperatur auf den Kalibrierfaktor ist in Abbildung 35 dargestellt. Mit abnehmender Temperatur nimmt bei gleicher zugeführter Energie die Größe der Peakfläche

zu. Dies lässt sich auf die Abnahme der Wärmekapazität c_v des Sensorgases mit der Temperatur zurückführen. Dadurch tritt bei gleicher Änderung der inneren Energie des Sensorgasvolumens nach Gleichung 4.12 eine stärkere Temperaturänderung und damit eine stärkere Druckdifferenzänderung auf.

$$\Delta U = c_v \cdot m \cdot \Delta T$$

4.12

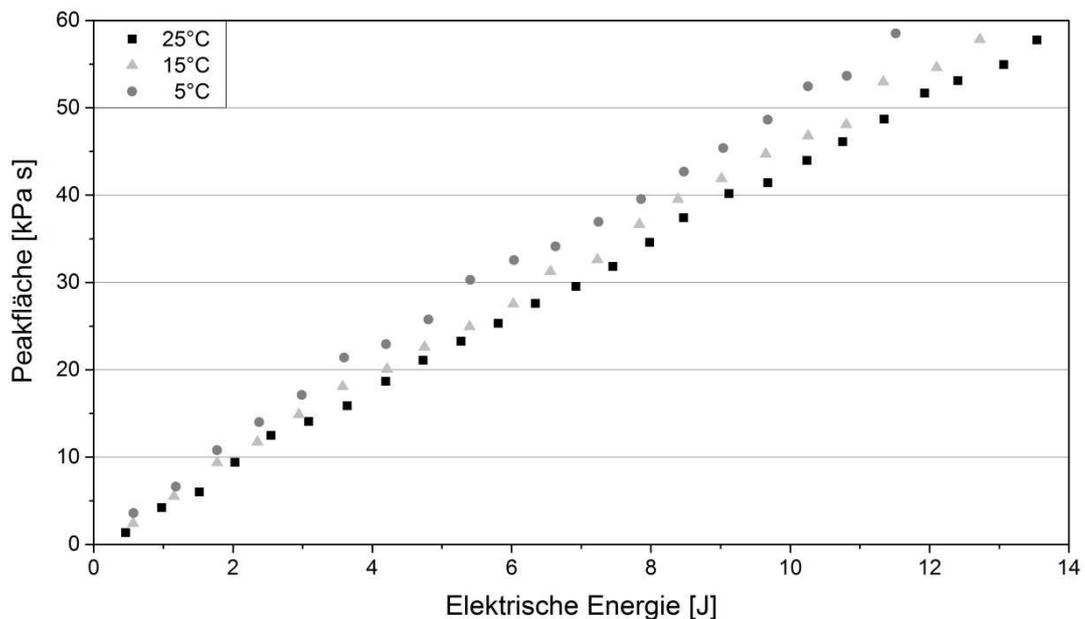


Abbildung 35: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß (CO₂, 100 kPa) bei einer Temperatur von 25°C, 15°C und 5°C

Den Abschluss der Kalibrierstudie bildet der Vergleich zwischen Glas- und Metallprobengefäß. Die in Abbildung 36 dargestellten Kalibrierkurven weisen deutliche Unterschiede auf. Bei gleicher zugeführter Energie ist die Peakfläche beim Metallprobengefäß im Vergleich zum Glasprobengefäß etwa um den Faktor 2,5 kleiner, da aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit des Metallgefäßes ein größerer Anteil des auftretenden Wärmestroms über die Gefäßwand zwischen Messzelle und Sensorgasvolumen als Verlustwärmestrom abgeführt wird. Infolgedessen wird der Wärmestrom, der durch das Sensorgasvolumen ins Wasserbad abgeführt wird, abgeschwächt. Der abgeschwächte Wärmestrom ruft eine geringere Druckdifferenzänderung hervor, sodass eine kleinere Peakfläche auftritt.

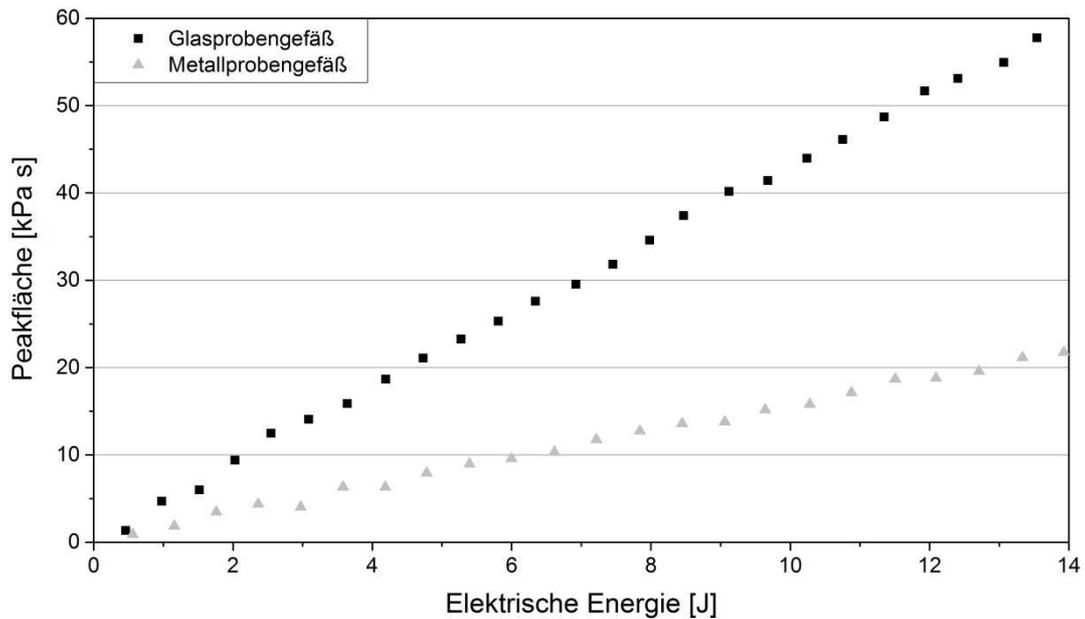


Abbildung 36: Kalibrierkurven mit dem Glas- und dem Metallprobengefäß (CO₂, 100 kPa)

Die Ergebnisse der Kalibrierstudie zeigen, dass der Kalibrierfaktor von der zugeführten Energie, der Messtemperatur sowie dem Werkstoff des Probengefäßes abhängt. Da in dieser Arbeit die Probengefäße vielfach wiederverwendet und alle Adsorptionsmessungen bei 25°C durchgeführt wurden, war nur ein sehr geringer Kalibrieraufwand erforderlich. Die ermittelten Kalibrierfaktoren für das Glasprobengefäß sowie für das Metallprobengefäß bei 25°C sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7: Kalibrierfaktoren bei einer Messtemperatur von 25°C

Probengefäß	Kf [J/(kPa s)]
Glas	0,232
Metall	0,578

4.4.3 Abschätzung von Wärmeverlusten

Bei der Kalibrierung treten unerwünschte Wärmeströme vertikal durch die Gefäßwand und im Verbindungsrohr auf. Da die Messzelle nicht vollständig vom Sensorgasvolumen umschlossen ist, bewirken diese Wärmeströme keine Änderung der Druckdifferenz im Sensorgasvolumen und stellen Wärmeverluste dar. Zur Abschätzung dieser Wärmeverluste wurde eine Modellierung von Wärmeübergängen durchgeführt, mit denen sich die Wärmeströme innerhalb des Probengefäßes berechnen lassen.

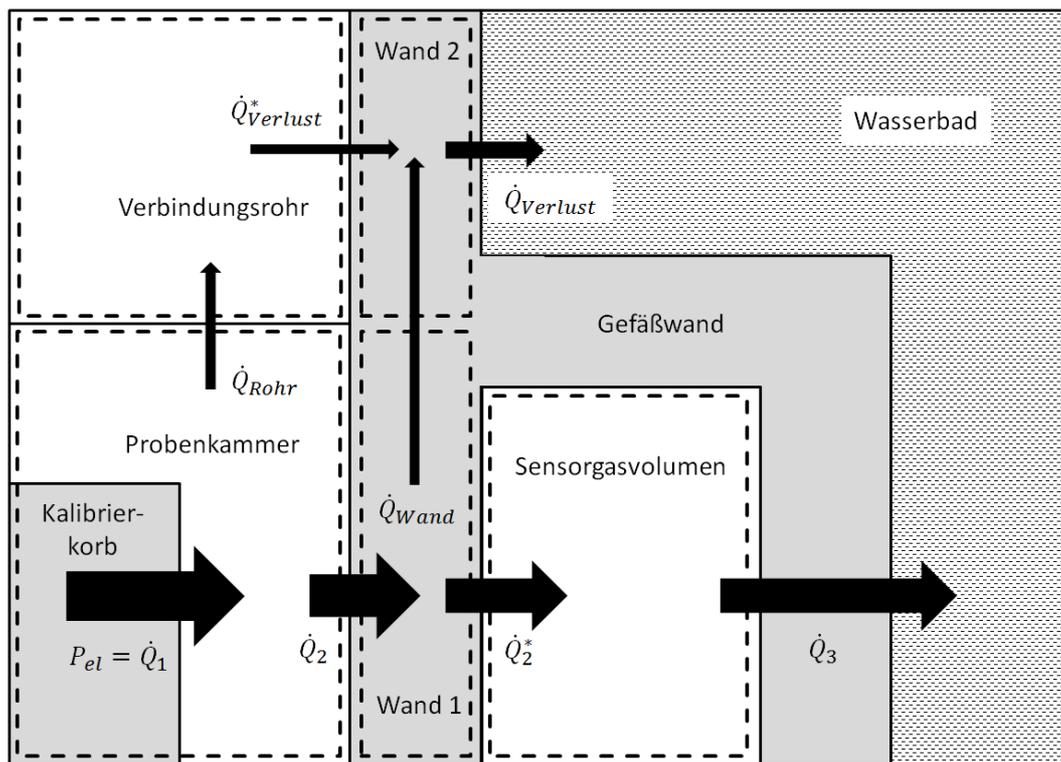


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Wärmeströme in der Messzelle während der Kalibrierung

Die Messzelle wurde, wie in Abbildung 37 dargestellt, in die fünf Bilanzräume Probenkammer, Verbindungsrohr, Sensorgasvolumen und die Gefäßwände zwischen Probenkammer und Sensorgasvolumen (Wand 1) sowie zwischen Rohr und Wasserbad (Wand 2) unterteilt. Für jeden Bilanzraum wurden eine instationäre Energiebilanz sowie jeweils eine Gleichung zur Berechnung der inneren Energie und der Änderung der inneren Energie aufgestellt. Zudem wurden die Wärmeströme über die Bilanzgrenzen bestimmt. Bei allen Wärmeübergängen wurde die Wärmestrahlung nicht berücksichtigt, da diese aufgrund der geringen Temperaturunterschiede im Vergleich zur Wärmeleitung und Konvektion vernachlässigbar ist. Der Wärmestrom zwischen Probenkammer und Verbindungsrohr sowie der vertikal durch die Gefäßwand verlaufende Wärmestrom wurden durch das Fouriersche Gesetz der Wärmeleitung angenähert. Das resultierende Gleichungssystem besteht aus 25 Gleichungen und ist in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Gleichungssystem für die Modellierung der Wärmeübergänge bei der Kalibrierung

$P_{el} = \dot{Q}_1$	4.13
$\dot{Q}_1 = \dot{Q}_2 + \dot{Q}_{Rohr} + \frac{dU_{Ads}}{dt} + \frac{dU_{Glas}}{dt}$	4.14
$\dot{Q}_{Rohr} = \dot{Q}_{Verlust}^* + \frac{dU_{Rohr}}{dt}$	4.15
$\dot{Q}_2 = \dot{Q}_2^* + \dot{Q}_{Wand} + \frac{dU_{Wand,1}}{dt}$	4.16
$\dot{Q}_2^* = \dot{Q}_3 + \frac{dU_{SGV}}{dt}$	4.17
$\dot{Q}_{Verlust}^* + \dot{Q}_{Wand} = \dot{Q}_{Verlust} + \frac{dU_{Wand,2}}{dt}$	4.18
$\dot{Q}_2^* = k_2^* A_{Wand,PK} (T_{PK} - T_{Wand,1})$	4.19
$\dot{Q}_2 = k_2' A_{Wand,SGV} (T_{Wand,1} - T_{SGV})$	4.20
$\dot{Q}_3 = k_3 A_{Wand,SGV} (T_{SGV} - T_{Wasser})$	4.21
$\dot{Q}_{Rohr} = \frac{\lambda_{Ads}}{L_{Rohr}} A_{Wand,Rohr} (T_{PK} - T_{Rohr})$	4.22
$\dot{Q}_{Wand} = \frac{\lambda_{Wand}}{L_{Wand}} A_{Wand,Querschnitt} (T_{Wand,1} - T_{Wand,2})$	4.23
$\dot{Q}_{Verlust}^* = k_{Verlust}^* A_{Wand,Rohr} (T_{Rohr} - T_{Wand,2})$	4.24
$\dot{Q}_{Verlust} = k_{Verlust}' A_{Wand,Rohr} (T_{Wand,2} - T_{Wasser})$	4.25
$U_{Ads}(t) = c_{v,Ads} m_{Ads,PK} (T_{PK}(t) - T_{PK}(0))$	4.26
$U_{Glas}(t) = c_{v,Glas} m_{Glas} (T_{PK}(t) - T_{PK}(0))$	4.27
$U_{Rohr}(t) = c_{v,Ads} m_{Ads,Rohr} (T_{Rohr}(t) - T_{Rohr}(0))$	4.28
$U_{SGV}(t) = c_{v,Luft} m_{Luft} (T_{SGV}(t) - T_{SGV}(0))$	4.29
$U_{Wand,1}(t) = c_{Wand,1} m_{Wand,1} (T_{Wand,1}(t) - T_{Wand,1}(0))$	4.30
$U_{Wand,2}(t) = c_{Wand,2} m_{Wand,2} (T_{Wand,2}(t) - T_{Wand,2}(0))$	4.31
$\frac{dU_{Ads}}{dt} = U_{Ads}(t) - U_{Ads}(t - \Delta t)$	4.32
$\frac{dU_{Glas}}{dt} = U_{Glas}(t) - U_{Glas}(t - \Delta t)$	4.33
$\frac{dU_{Rohr}}{dt} = U_{Rohr}(t) - U_{Rohr}(t - \Delta t)$	4.34
$\frac{dU_{SGV}}{dt} = U_{SGV}(t) - U_{SGV}(t - \Delta t)$	4.35
$\frac{dU_{Wand,1}}{dt} = U_{Wand,1}(t) - U_{Wand,1}(t - \Delta t)$	4.36
$\frac{dU_{Wand,2}}{dt} = U_{Wand,2}(t) - U_{Wand,2}(t - \Delta t)$	4.37

Zur Lösung des Gleichungssystems können Temperaturmessungen in den einzelnen Bilanzräumen während der Kalibrierexperimente verwendet werden. Da jedoch innerhalb der Bilanzräume lokal schwankende Temperaturprofile auftreten, führen die fehlerbehafteten Temperaturmessungen zu Ungenauigkeiten bei der Auswertung des Gleichungssystems sowie der Abschätzung der Wärmeverluste. Um die ungenaue Temperaturmessung zu vermeiden, wurden zur Lösung des Gleichungssystems Wärmedurchgangskoeffizienten auf Basis empirischer Bestimmungsgleichungen berechnet. Unter Verwendung der bekannten zugeführten Leistung sowie der temperaturabhängigen Korrelationen der jeweiligen Stoffdaten ergeben sich 25 unbekannte Größen. Da das Gleichungssystem ebenfalls 25 Gleichungen umfasst, lassen sich die unbekanntesten Wärmeströme, inneren Energien, Änderungen der inneren Energien sowie Temperaturen im Probengefäß für jeden Iterationsschritt berechnen. Zur Validierung der Modellierung wurde als Schließbedingung die Gesamtenergiebilanz von zu- und abgeführter Wärme im letzten Iterationsschritt aufgestellt und überprüft.

Modellierung mittels temperaturabhängiger Stoffdaten

Bei der Berechnung der Wärmedurchgangskoeffizienten müssen zwei Fälle unterschieden werden. Bei dem Wärmestrom zwischen Sensorgasvolumen und Wasserbad wird die Wärme von einem Fluid durch eine Gefäßwand auf ein zweites Fluid übertragen. Der Wärmedurchgangskoeffizient k_i setzt sich dabei nach Gleichung 4.38 aus den Wärmeübergangskoeffizienten der Fluide α_i , der Dicke der Wand s_{Wand} und der Wärmeleitfähigkeit der Wand zusammen.

$$k_i = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{s_{Wand}}{\lambda_{Wand}} + \frac{1}{\alpha_2} \right)^{-1} \quad 4.38$$

Die übrigen Wärmeströme setzen sich aus einem Wärmeübergang von einem Fluid auf eine Gefäßwand und einer Wärmeleitung bis zur Mitte der jeweiligen Gefäßwand zusammen. Die formalen Wärmedurchgangskoeffizienten bis zur Wandmitte k'_i werden in diesen Fällen nach Gleichung 4.39 aus dem Wärmeübergangskoeffizienten des Fluids, der halben Schichtdicke der Wand und der Wärmeleitfähigkeit der Wand berechnet.

$$k'_i = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\frac{s_{Wand}}{2}}{\lambda_{Wand}} \right)^{-1} \quad 4.39$$

Die Wärmeübergangskoeffizienten ergeben sich jeweils nach Gleichung 4.40 aus der dimensionslosen Nußelt-Zahl Nu , der Wärmeleitfähigkeit des Fluids sowie der charakteristischen Länge.

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_{Fluid}}{L} \quad 4.40$$

Zur Bestimmung von Nußelt-Zahlen existieren in der Literatur empirische Korrelationen, die sich abhängig von der Art der Konvektion (frei oder erzwungen), den Strömungsbedingungen des Fluids (laminar oder turbulent) und der Geometrie der Oberfläche unterscheiden. Da das Adsorptiv in der Probenkammer, das Sensorgas in der Messgaskammer sowie das Wasser im Wasserbad zu Beginn der Kalibrierversuche als ruhende Fluide angesehen werden können, die frei von äußeren mechanischen Einwirkungen sind, liegt bei der Kalibrierung in allen Bilanzräumen ausschließlich freie Konvektion vor. Die freie Konvektion ruft im Zusammenhang mit den geringen Temperaturdifferenzen bei den Kalibrierexperimenten nur geringe Fluidgeschwindigkeiten hervor, sodass bei allen Wärmeübergängen eine laminare Strömung des Fluids angenommen werden kann.

Bei der Geometrie der Oberfläche müssen zwei Fälle unterschieden werden. Die Wärmeübergänge an der inneren Wand des Sensorgasvolumens sowie an der Außenwand des Probengefäßes, die vom Wasser umgeben ist, können mit der Konvektion an einem außen umströmten, senkrechten Zylinder beschrieben werden. Die Wärmeübergänge in der Probenkammer, im Verbindungsrohr sowie an der äußeren Wand des Sensorgasvolumens lassen sich mit der Konvektion in einem senkrechten Rohr vergleichen.

Die Nußelt-Zahl bei freier Konvektion an einem außen laminar umströmten, vertikalen Zylinder mit dem Durchmesser D und der Höhe h lässt sich nach Gleichung 4.41 [100] in Abhängigkeit der dimensionslosen Rayleigh-Zahl Ra und der dimensionslosen Prandtl-Zahl Pr berechnen.

$$Nu = \left(0,825 + 0,387 \cdot \left(Ra \cdot \left(1 + \left(\frac{0,492}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right)^{-\frac{16}{9}} \right)^{\frac{1}{6}} \right)^2 + 0,435 \cdot \frac{h}{D} \quad 4.41$$

Für die freie Konvektion in einem Rohr lassen sich hingegen in der Literatur keine geeigneten Korrelationen finden. Da die beste Näherung für die vorliegenden Bedingungen die freie Konvektion an einer vertikalen Wand mit laminarer Strömung darstellt, wird die entsprechende Korrelation (Gleichung 4.42) [100] zur Bestimmung der Nußelt-Zahl verwendet.

$$Nu = \left(0,825 + 0,387 \cdot \left(Ra \cdot \left(1 + \left(\frac{0,492}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right)^{-\frac{16}{9}} \right)^{\frac{1}{6}} \right)^2 \quad 4.42$$

Beide Korrelationen verfügen über den gleichen eingeschränkten Gültigkeitsbereich, der in Abhängigkeit der Rayleigh-Zahl ($0,1 < Ra < 10^{12}$) und der Prandtl-Zahl ($0,001 < Pr < \infty$) festgelegt ist. Während die Prandtl-Zahl das Verhältnis von kinematischer Viskosität ν zur Temperatur-

leitfähigkeit a darstellt, setzt sich die Rayleigh-Zahl aus dem Produkt aus Prandtl-Zahl und dimensionsloser Grashof-Zahl Gr zusammen. Die Grashof-Zahl, die sich zur Abschätzung von Strömungsvorgängen bei der freien Konvektion eignet, lässt sich nach Gleichung 4.43 aus dem räumlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten β , der mittleren Temperatur in der Grenzschicht T_{Film} , der Temperatur der Umgebung T_U , der Erdbeschleunigung g , der charakteristische Länge sowie der kinematischen Viskosität des Fluids berechnen.

$$Gr = \frac{\beta \cdot (T_{Film} - T_U) \cdot g \cdot L^3}{\nu^2} \quad 4.43$$

Bei allen Kalibrierungen lagen die Prandtl-Zahl und die Rayleigh-Zahl innerhalb der Gültigkeitsbereiche.

Zur Berechnung der unbekanntenen Größen wurden das Gleichungssystem aus Tabelle 8, die Nußelt-Korrelationen sowie die Gleichungen zur Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen in MATLAB® implementiert. Für die Modellierung der Wärmeübergänge mussten zusätzlich jeweils die Messdaten der Kalibrierung in das Programm importiert werden. Neben der elektrischen Leistung, die bei der Kalibrierung sekundlich geloggt wird, müssen die Temperatur der Umgebung, der Werkstoff des Probengefäßes und das Adsorptiv vorgegeben werden. In MATLAB® sind für die verwendeten Adsorptive die zur Berechnung notwendigen Stoffdaten hinterlegt.

Wärmeverluste bei der Kalibrierung

Werden die Wärmeströme jeweils über die Zeit integriert, ergeben sich die insgesamt über die Bilanzgrenzen übertragenen Wärmen. Aus der Auftragung der übertragenen Wärmen gegen die Zeit ergeben sich die Summenkurven der Wärmeströme, die in Abbildung 38 exemplarisch für die Kalibrierung mit einem Glasprobengefäß dargestellt sind. Da die Wärmeströme durch das Verbindungsrohr jeweils sehr gering sind, wird für eine übersichtliche Darstellung auf die Auftragung der Summenkurven der Wärme Q_{Rohr} und $Q^*_{Verlust}$ verzichtet. Die Zahlenwerte der insgesamt übertragenen Wärmen beim Glas- und beim Metallprobengefäß sind jeweils für einen Kalibrierschritt mit einer zugeführten elektrischen Energie von ungefähr 15 J in Tabelle 19 (im Anhang) angegeben.

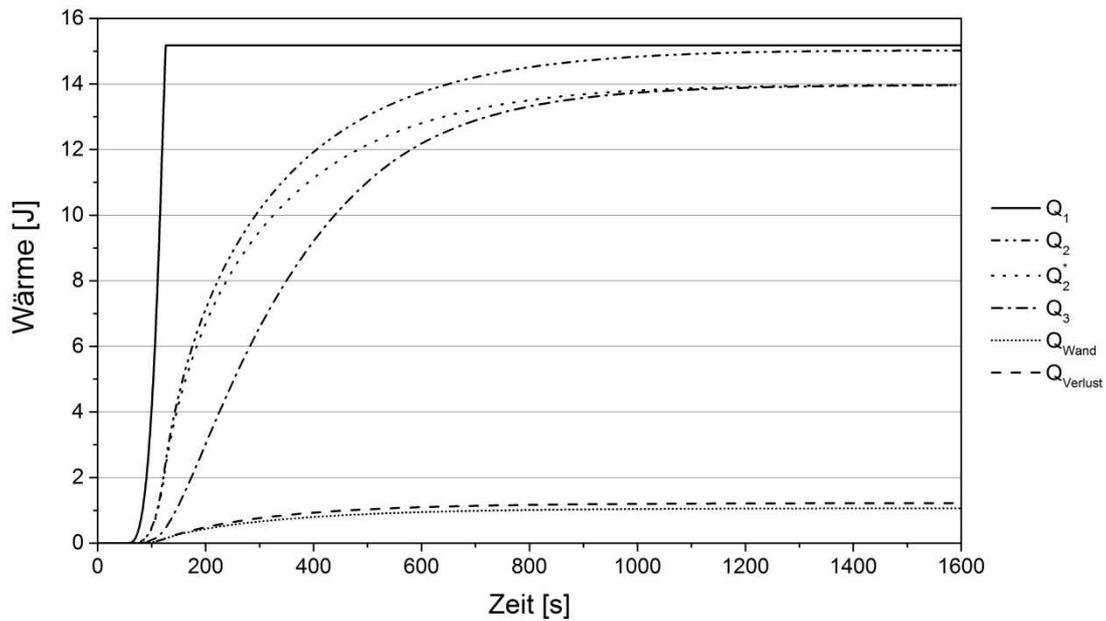


Abbildung 38: Summenkurven der modellierten Wärmeströme mit dem Glasprobengefäß

Um ein Maß für die Sensitivität der Kalibrierung zu erhalten, wird der Anteil der zugeführten Energie bestimmt, der bei einem Kalibrierschritt eine Änderung des Drucks im Sensorgasvolumen bewirkt. Der als Sensitivitätsfaktor der Kalibrierung η_{kal} bezeichnete Wert, der sich aus dem Quotienten der Wärme Q_3 , die in einem Kalibrierschritt vom Sensorgasvolumen ins Wasserbad übertragen wurde, und der insgesamt im Kalibrierschritt zugeführte elektrischen Energie ergibt, ermöglicht zudem eine Abschätzung der Wärmeverluste.

$$\eta_{kal} = \frac{Q_3}{E_{el}} \quad 4.44$$

Da infolge der Mehrpunktkalibrierung die pro Kalibrierschritt zugeführte Energie variiert, wurde zunächst geprüft, ob der Sensitivitätsfaktor unabhängig von der zugeführten Energie ist. Hierzu wurde für jeden Kalibrierschritt der Mehrpunktkalibrierung der Sensitivitätsfaktor gegen die zugeführte Energie aufgetragen. In Abbildung 40 ist exemplarisch der Sensitivitätsfaktor über der zugeführten elektrischen Energie für die Kalibrierung mit einem Glasprobengefäß bei 25°C dargestellt. Da der Sensitivitätsfaktor über den gesamten Messbereich einen konstanten Wert von etwa 0,92 aufweist, kann ein Einfluss der zugeführten Energie auf den Sensitivitätsfaktor ausgeschlossen werden.

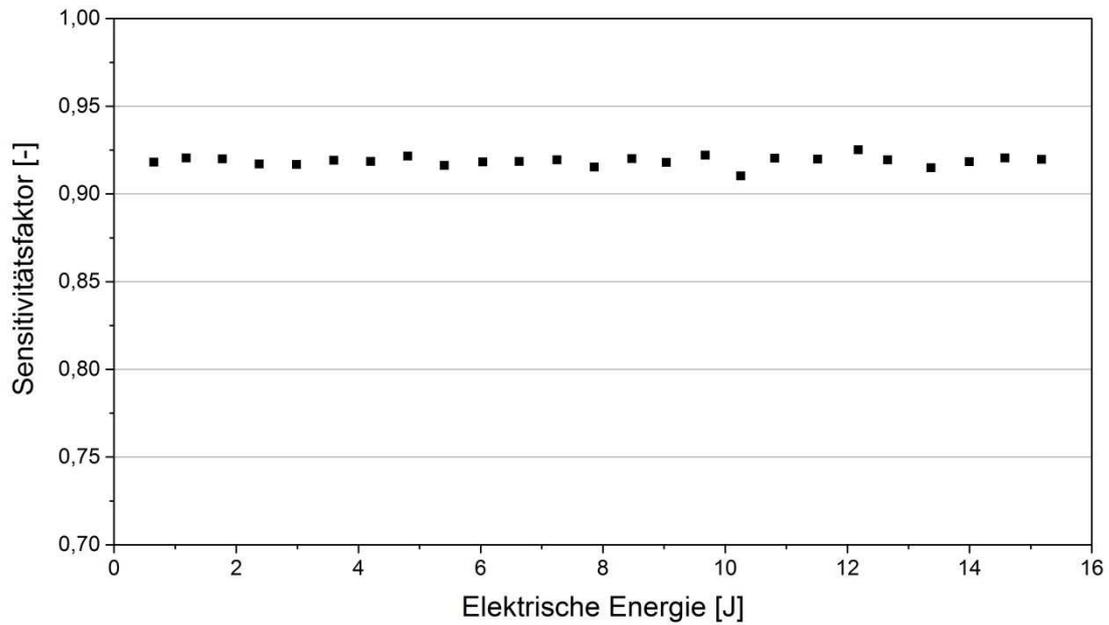


Abbildung 39: Sensitivitätsfaktoren für das Glasprobengefäß bei 25°C

In einer systematischen Studie wurde vergleichbar mit der Studie zum Kalibrierfaktor der Einfluss der Kalibrierparameter auf den Sensitivitätsfaktor untersucht. Die Studie ergab, dass die zeitliche Zufuhr der elektrischen Leistung, der Gasphasendruck, das Adsorptiv und die Messtemperatur keinen Einfluss ausüben. Lediglich der Werkstoff des Probengefäßes beeinflusst den Sensitivitätsfaktoren, wie in Abbildung 40 anhand des Glas- und Metallprobengefäßes gezeigt.

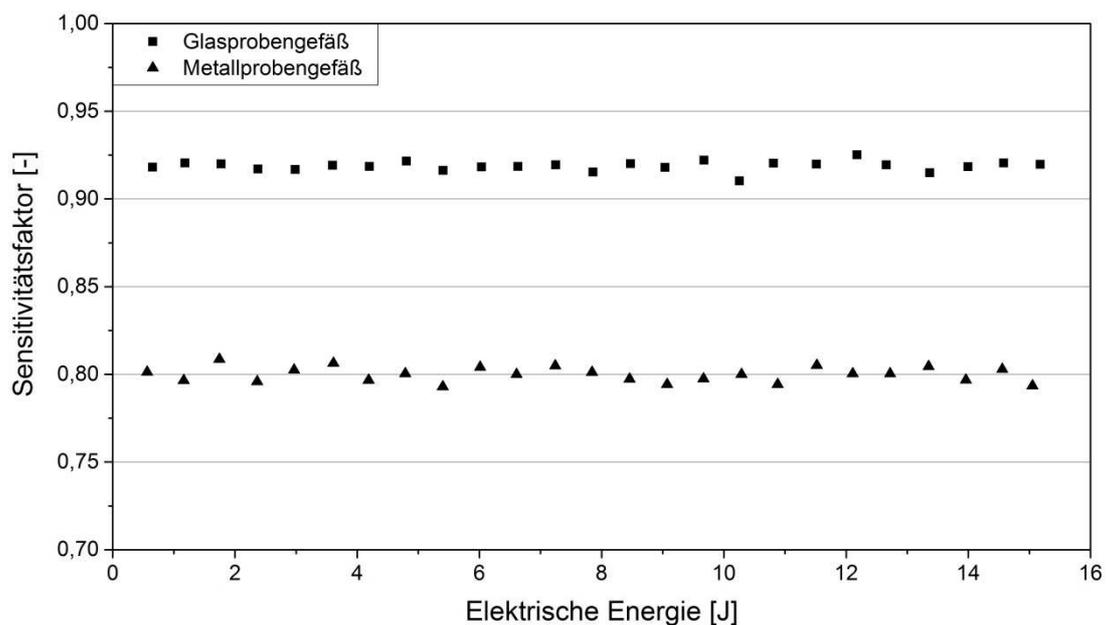


Abbildung 40: Sensitivitätsfaktoren für das Glasprobengefäß und das Metallprobengefäß bei 25°C

Im Vergleich zum Glasprobengefäß ist der Sensitivitätsfaktor beim Metallprobengefäß mit einem Wert von etwa 0,8 um 0,12 geringer. Der Vergleich von Abbildung 38 und Abbildung 65 (im Anhang) zeigt, dass die Differenz der Sensitivitätsfaktoren maßgeblich auf den größeren Verlustwärmestrom vertikal durch die Gefäßwand infolge der höheren Wärmeleitfähigkeit des Metalls zurückzuführen ist. Da beide Sensitivitätsfaktoren einen hohen Wert aufweisen, wird jeweils der Großteil der Wärme durch das Sensorgasvolumen ins Wasserbad abgeführt und bewirkt eine Änderung der Druckdifferenz.

Wärmeverluste bei der Adsorption

Bei den Adsorptionsversuchen treten wie bei den Kalibrierexperimenten ebenfalls Wärmeströme vertikal durch die Probengefäßwand sowie durch das Verbindungsrohr auf, die zu Wärmeverlusten führen. Um diese Wärmeverluste abschätzen zu können, wird das Verhältnis der Wärme Q_3 , die den Druckanstieg im Sensorgasvolumen hervorruft, zur freigesetzten Adsorptionseenthalpie gebildet und als Sensitivitätsfaktor der Adsorption η_{Ads} bezeichnet.

$$\eta_{Ads} = \frac{Q_3}{\Delta h_{Ads}} \quad 4.45$$

Während die Adsorptionseenthalpie nach Gleichung 4.9 berechnet werden kann, wird zur Berechnung von Q_3 Gleichung 4.21 genutzt. Dazu muss zunächst der Temperaturverlauf im Sensorgasvolumen über das ideale Gasgesetz aus dem Druckdifferenzverlauf berechnet werden. Werden die Temperatur des Sensorgasvolumens, der modellierte Wärmedurchgangskoeffizient k_3 , die Fläche zwischen Sensorgasvolumen und Wasserbad $A_{Wand,SGV}$ sowie der Temperatur im Wasserbad in Gleichung 4.21 eingesetzt, lässt sich der sekundlich übertragene Wärmestrom zwischen Sensorgasvolumen und Wasserbad berechnen. Aus der Integration des Wärmestroms über die Zeit kann die insgesamt übertragene Wärme Q_3 bestimmt werden.

Die Berechnung des Sensitivitätsfaktors wurde für verschiedene Adsorptionsmessungen durchgeführt, um den Einfluss der freigesetzten Adsorptionseenthalpie sowie des Werkstoffs des Probengefäßes auf den Sensitivitätsfaktor untersuchen zu können. In Abbildung 41 sind neben den berechneten Sensitivitätsfaktoren der Adsorption die modellierten Sensitivitätsfaktoren der Kalibrierung mit dem Glas- und dem Metallprobengefäß dargestellt.

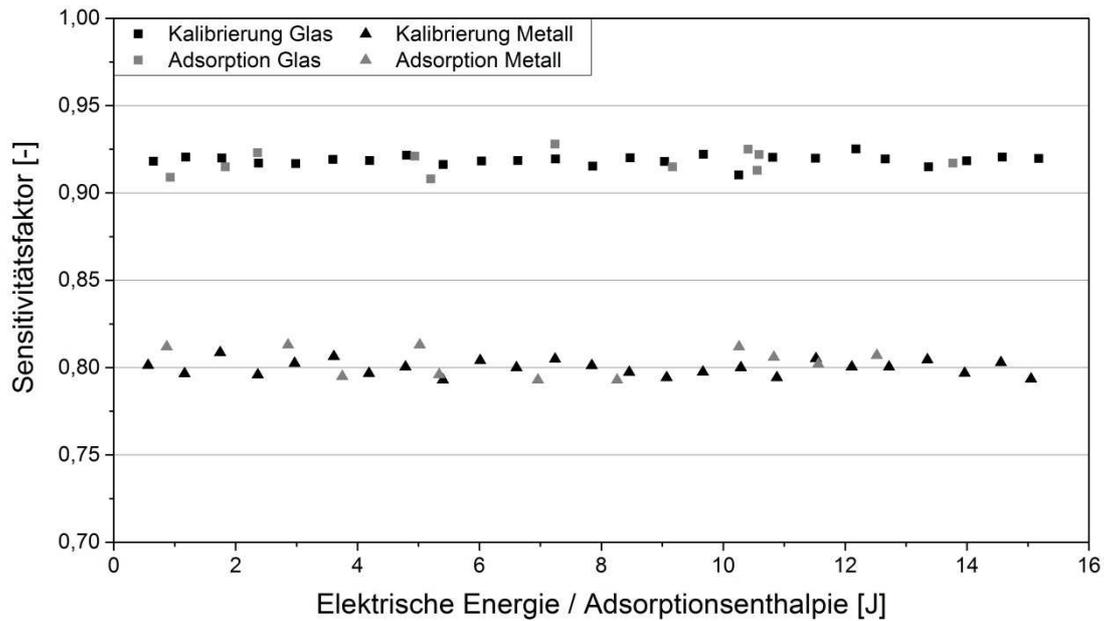


Abbildung 41: Vergleich der Sensitivitätsfaktoren von Kalibrierung und Adsorption

Die Sensitivitätsfaktoren bei der Adsorption weisen über den gesamten Messbereich einen konstanten Wert auf, sodass eine Abhängigkeit von der freigesetzten Adsorptionsenthalpie ausgeschlossen werden kann. Zudem zeigen die Sensitivitätsfaktoren bei der Adsorption und der Kalibrierung für das Glas- und das Metallprobengefäß jeweils eine gute Übereinstimmung. Dies lässt auf vergleichbare Wärmeströme und Wärmeverluste bei der Adsorption und der Kalibrierung schließen. Da die Wärmeverluste vergleichbar sind, kann der Kalibrierfaktor, der das Verhältnis von zugeführter Energie zu resultierender Peakfläche ohne Berücksichtigung der Wärmeverluste beschreibt, zur Auswertung der Adsorptionsmessungen verwendet werden.

4.5 Fehlerrechnung

Unsicherheiten bei experimentellen Messungen lassen sich in statistische und systematische Fehler unterteilen. Statistische Fehler entstehen durch zufällige Einwirkungen von außen, die das Messergebnis in unkontrollierbarer Weise beeinflussen, und können mit Wiederholungsmessungen quantifiziert werden. Systematische Fehler hingegen werden als einseitig gerichtete konstante Abweichung vom realen Messwert verstanden, die beispielsweise infolge einer fehlerbehafteten Kalibrierung eines Messgerätes auftreten können [101].

Für die in dieser Arbeit verwendeten Messgeräte sind keine systematischen Abweichungen angegeben, sodass zur Betrachtung der Unsicherheiten der in Kapitel 4.3 beschriebenen Auswertungsmethoden lediglich die statistischen Fehler herangezogen werden können. Um

eine hochgenaue Erfassung der Drücke in der Dosierstrecke sowie im Probengefäß auch im geringen Druckbereich garantieren zu können, sind in der Dosierstrecke des BELSORP-max zwei und zur Druckmessung im Probengefäß drei Drucksensoren mit verschiedenen Messbereichen verbaut. Für den Messbereich unterhalb von 0,0133 kPa beträgt der statistische Fehler 0,15% des Messwerts, für den Messbereich zwischen 0,0133 und 1,33 kPa 0,5% des Messwerts und für den Messbereich zwischen 1,33 und 133 kPa 0,25% des Messendwerts. In Wiederholungsmessungen wurde ein statistischer Fehler bei der Bestimmung des Probengefäßvolumens von 0,1% des Messwerts ermittelt. Die statistischen Unsicherheiten des Kälte-Umwälzthermostaten wurden vom Hersteller mit 0,02 K und der Waage mit 0,1 mg angegeben. Die Reproduzierbarkeit der Kalibrierung wurde bereits während der Kalibrierstudie (siehe Kapitel 4.4.2) in Wiederholungsmessungen ermittelt und ergab einen statistischen Fehler im Bereich von 1% bezogen auf den Kalibrierfaktor. Die ebenfalls in Wiederholungsmessungen bestimmte statistische Standardabweichung der Druckdifferenzmessung beträgt 0,335 Pa. Die statistischen Fehler aller relevanten Einflussgrößen sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9: Statistische Fehler der relevanten Einflussgrößen

Messgröße	Messgerät	Messbereich	Unsicherheit
p_{D_i}	BELSORP-max	0,0133 – 1,33 kPa	$u_{p_{D_i}} = \pm 0,5\% \cdot p_{D_i}$
		1,33 – 133 kPa	$u_{p_{D_i}} = \pm 0,25\% \cdot 133 \text{ kPa}$
p_{PG}	BELSORP-max	0 – 0,0133 kPa	$u_{p_{PG}} = \pm 0,15\% \cdot p_{PG}$
		0,0133 – 1,33 kPa	$u_{p_{PG}} = \pm 0,5\% \cdot p_{PG}$
		1,33 – 133 kPa	$u_{p_{PG}} = \pm 0,25\% \cdot 133 \text{ kPa}$
V_{PG}	BELSORP-max		$u_{V_{PG}} = \pm 0,1\% \cdot V_{PG}$
T	Kälte-Umwälzthermostat		$u_T = \pm 0,02 \text{ K}$
m_{Ads}	Waage		$u_{m_{Ads}} = \pm 0,1 \text{ mg}$
Kf			$u_{Kf} = \pm 1\% \cdot Kf$
Δp_i	Druckmessumformer		$u_{\Delta p} = \pm 0,335 \text{ Pa}$

Zur Quantifizierung der Messunsicherheiten der Beladungsänderung sowie der Adsorptionenthalpie werden aus den statistischen Fehlern der jeweiligen Einflussgrößen die fortgepflanzten Fehler berechnet. Die Berechnung der zufälligen Unsicherheiten u_y erfolgt dabei über die allgemeine Gaußsche Fehlerfortpflanzung [101, 102] unter Verwendung der Berechnungsvorschrift zur Bestimmung des Messergebnisses y , der Eingangsgrößen x_i mit den

bekanntem statistischen Unsicherheiten u_i und den partiellen Ableitungen der Berechnungsvorschrift nach den jeweiligen Eingangsgrößen $\frac{\partial y}{\partial x_i}$.

$$u_y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \cdot u_{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \cdot u_{x_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_n} \cdot u_{x_n}\right)^2} \quad 4.46$$

Die statistische Unsicherheit der berechneten Beladungsänderung bei der volumetrischen Adsorptionsmessung setzt sich aus der Addition der systematischen Fehler der Druckmessung in der Dosierstrecke sowie im Probengefäß, des Probengefäßvolumens, der Messung der Adsorbensmasse und der Temperaturmessung zusammen. Da der Hersteller keinen Fehler des Dosierstreckenvolumens angibt, bleibt dieser Parameter unberücksichtigt. Der Fehler der Druckmessung im Probengefäß darf nur einfach in die Rechnung einfließen, da ein statistischer Fehler bei der Messung von $p_{PG,GI}(n-1)$ und $p_{PG,GI}(n)$ ansonsten aufgrund der kumulativen Messung der Beladung doppelt berücksichtigt würde.

Durch Anwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung auf Gleichung 4.6 ergibt sich die Berechnung der Unsicherheit der Beladungsänderung für den n-ten Adsorptionsschritt nach Gleichung 4.47.

$$u_{\Delta n_{Ads}}(n) = \sqrt{\left(\frac{V_D \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{Ads} \cdot V_m \cdot T} \cdot u_{p_{D_1}}\right)^2 + \left(-\frac{V_D \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{Ads} \cdot V_m \cdot T} \cdot u_{p_{D_2}}\right)^2 + \left(-\frac{V_{PG} \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{Ads} \cdot V_m \cdot T} \cdot u_{p_{PG}}\right)^2 + \left(\frac{(p_{PG,GI}(n-1) - p_{PG,GI}(n)) \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot m_{Ads} \cdot V_m \cdot T} \cdot u_{V_{PG}}\right)^2 + \left(-\frac{((p_{D,1}(n) - p_{D,2}(n)) \cdot V_D + (p_{PG,GI}(n-1) - p_{PG,GI}(n)) \cdot V_{PG}) \cdot 273,15 \text{ K}}{101,3 \text{ kPa} \cdot V_m}\right)^2 \cdot \left(\left(\frac{u_{m_{Ads}}}{m_{Ads}^2 \cdot T}\right)^2 + \left(\frac{u_T}{m_{Ads} \cdot T^2}\right)^2\right)} \quad 4.47$$

Da die Beladung kumulativ gemessen wird, ergibt sich der mathematische Messfehler der Beladung des n-ten Gleichgewichtsschrittes aus der Addition der Unsicherheiten der Beladungsänderungen vom ersten bis zum n-ten Schritt. Der Fehler der Beladung nimmt somit mit zunehmender Anzahl an Gleichgewichtsschritten zu.

$$u_{n_{Ads}}(n) = \pm \sum_{i=1}^n u_{\Delta n_{Ads}}(i) \quad 4.48$$

Der statistische Fehler bei der Berechnung der Adsorptionenthalpie setzt sich aus den Einzelfehlern der Kalibrierung, des Probengefäßvolumens, der Druckdifferenzmessung zwischen den Sensorgasen, der Druckmessung in der Dosierstrecke sowie im Probengefäß und

der Temperaturmessung zusammen. Die Zeitmessung hingegen bleibt in der Fehlerpflanzung unbeachtet. Der statistische Fehler der Adsorptionsenthalpie ergibt sich nach Gleichung 4.49, indem Gleichung 4.8 in Gleichung 4.9 eingesetzt und die Gaußsche Fehlerfortpflanzung angewandt wird.

$$\begin{aligned}
 u_{\Delta h_{Ads}}(n) = & \sqrt{ \left(\frac{\left(\frac{\sum_{i=0}^N (\Delta p_i - \Delta p_0) \cdot \Delta t}{\Delta n_{Ads}(n) \cdot m_{Ads}} \cdot u_{Kf} \right)^2 + \left(\frac{Kf \cdot N \cdot \Delta t}{\Delta n_{Ads}(n) \cdot m_{Ads}} \cdot u_{\Delta p} \right)^2}{\right.} \\
 & + \left(\frac{Kf \cdot \sum_{i=0}^N (\Delta p_i - \Delta p_0) \cdot \Delta t}{V_D \cdot 273,15 \text{ K}} \cdot \left(\left(-\frac{u_{p_{D1}}}{p_{D,1}^2(n)} \right)^2 + \left(\frac{u_{p_{D2}}}{p_{D,2}^2(n)} \right)^2 \right) \right. \\
 & + \left(-\frac{Kf \cdot \sum_{i=0}^N (\Delta p_i - \Delta p_0) \cdot \Delta t}{V_{PG} \cdot 273,15 \text{ K}} \cdot \left(\left(-\frac{u_{p_{PG}}(n-1)}{p_{PG,GI}^2(n-1)} \right)^2 + \left(\frac{u_{p_{PG}}(n)}{p_{PG,GI}^2(n)} \right)^2 \right) \right. \\
 & \left. \left. + \left(-\frac{Kf \cdot \sum_{i=0}^N (\Delta p_i - \Delta p_0) \cdot \Delta t}{\left(p_{PG,GI}(n-1) - p_{PG,GI}(n) \right) \cdot V_{PG}^2 \cdot 273,15 \text{ K}} \cdot u_{V_{PG}} \right)^2 \right. \right. \\
 & \left. \left. + \left(\frac{Kf \cdot \sum_{i=0}^N (\Delta p_i - \Delta p_0) \cdot \Delta t}{\left((p_{D,1}(n) - p_{D,2}(n)) \cdot V_D + (p_{PG,GI}(n-1) - p_{PG,GI}(n)) \cdot V_{PG} \right) \cdot 273,15 \text{ K}} \cdot u_T \right)^2 \right) \right. \\
 & \left. \frac{101,3 \text{ kPa} \cdot V_m}{101,3 \text{ kPa} \cdot V_m} \right)^2 \quad \mathbf{4.49}
 \end{aligned}$$

Beispielhaft wird der statistische Fehler der Beladung sowie der Adsorptionsenthalpie anhand einer Adsorptionsmessung von n-Butan an dem Zeolith 13X-APG unter Verwendung der Unsicherheiten der Eingangsgrößen aus Tabelle 9 berechnet. Die statistischen Messfehler der Beladung sowie der Adsorptionsenthalpie sind in Abbildung 42 anhand von Fehlerbalken dargestellt und in Tabelle 22 (im Anhang) als Zahlenwerte angegeben. Während der maximale statistische Fehler der Beladung 8% beträgt, tritt bei der Adsorptionsenthalpie ein maximaler statistische Fehler von 7% auf.

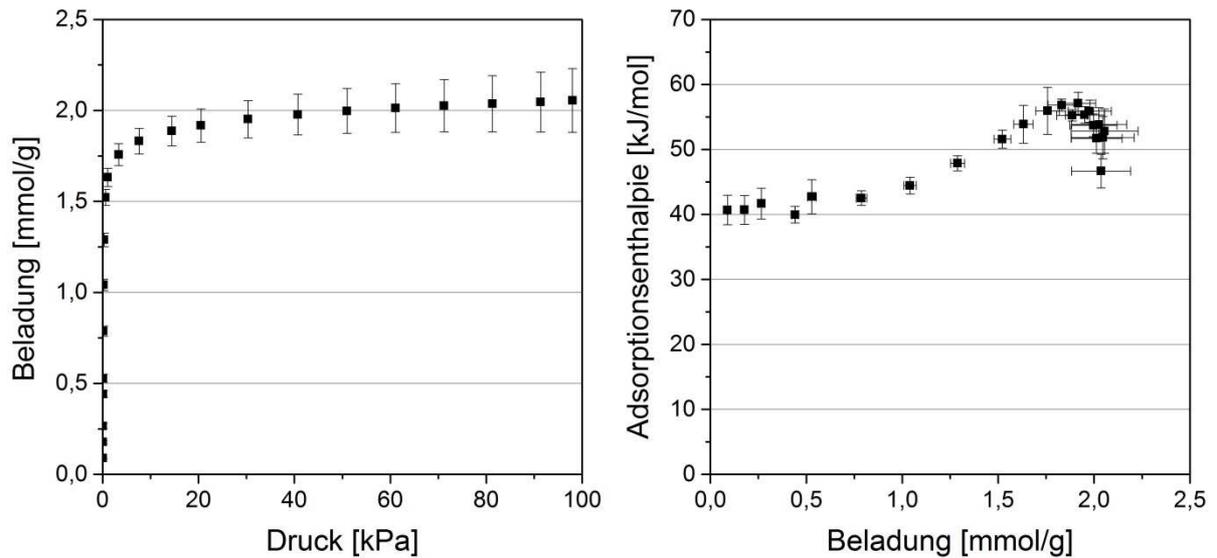


Abbildung 42: Statistischer Messfehler unter Verwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung am Beispiel der Adsorption von n-Butan am Zeolith 13X-APG bei 25°C

Aufgrund der kumulativen Messung nimmt der statistische Fehler der Beladung unter Verwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung mit zunehmender Anzahl an Gleichgewichtsschritten zu und hängt somit von der Anzahl der Gleichgewichtsschritte ab. Infolgedessen weisen zwei Adsorptionsmessungen des gleichen Stoffsystems, bei denen sich nur die Anzahl der Gleichgewichtsschritte unterscheiden, unterschiedlich große Fehler auf. Da insbesondere bei einer hohen Anzahl an Gleichgewichtsschritten der mathematische Fehler den vorhandenen Messfehler überschätzt, wird zusätzlich eine Fehlerbetrachtung anhand von Wiederholungsmessungen vorgenommen.

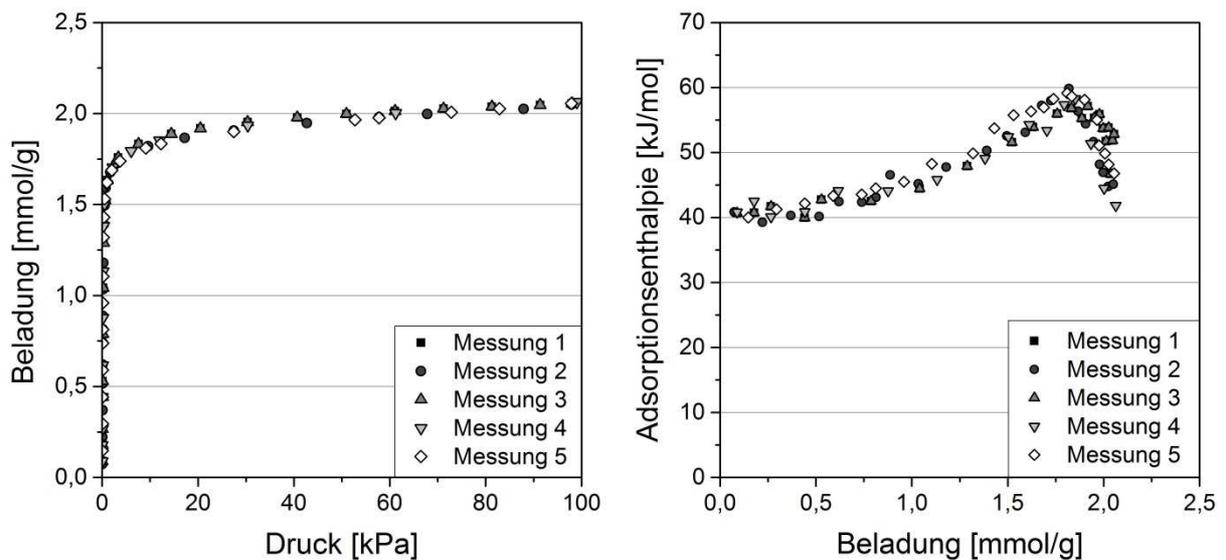


Abbildung 43: Sorptionsisothermen (links) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (rechts) von fünf Wiederholungsmessungen von n-Butan am Zeolith 13X-APG bei 25°C

In Abbildung 43 sind für das Stoffsystem n-Butan an dem Zeolith 13X-APG die Sorptionsisotherme (links) und die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie (rechts) von fünf Wiederholungsmessungen dargestellt. Während die Abweichungen der Adsorptionseenthalpien im Bereich der berechneten statistischen Fehler liegen, weisen die Beladungen der Sorptionsisothermen über den gesamten Messbereich eine sehr gute Übereinstimmung auf. Die maximale Abweichung der Beladung liegt bei den Wiederholungsmessungen im Bereich von 2% und ist damit im Vergleich zu der Fehlerberechnung unter Verwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung mit ca. 8% um den Faktor vier geringer.

4.6 Verifizierung des Messprinzips

Zur Verifizierung des Messprinzips wurde die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse geprüft und die Adsorptionseenthalpie mit Literaturdaten verglichen. Die Reproduzierbarkeit der Messmethodik lässt sich durch die nahezu deckungsgleichen Verläufe der Sorptionsisothermen sowie der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien der Wiederholungsmessungen von n-Butan an dem Zeolith 13X-APG (Abbildung 43) nachweisen.

Zum Vergleich von eigenen Messdaten und Literaturdaten sind in Tabelle 10 die Adsorptionseenthalpien im Bereich geringster Beladung bei der Adsorption von Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan an 13X Zeolithen bei 25°C aufgeführt. Die eigenen Messdaten weisen bei allen Stoffsystemen vergleichbare Werte mit den Literaturdaten auf.

Tabelle 10: Vergleich der Adsorptionseenthalpien [kJ/mol] im Bereich geringster Beladungen von Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan an 13X Zeolithen bei 25°C

Adsorptiv	Eigene Messung	Literatur
Ethan	25,4	25,8 [41]
		25,1 [103]
Propan	34,1	32,8 [49]
		33,9 [103]
n-Butan	40,7	37,3 [49]
		40,0 [103]
n-Pentan	48,9	50,2 [40]
		48,1 [103]
n-Hexan	58,6	62,0 [28]
		60,7 [103]

Da beim Vergleich der Adsorptionseenthalpien im Bereich geringster Beladungen lediglich einzelne Messdaten miteinander verglichen werden, die sich zudem auf unterschiedliche Beladungen beziehen können, wurden zusätzlich die Verläufe der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien eigener Messungen mit Literaturdaten verglichen. In Abbildung 44

sind die beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien einer eigenen Messung von CO₂ an dem Zeolith 13X-APG mit Literaturdaten von Zimmermann et al. [39], Dunne et al. [16] und Dirar et al. [104] (oben) sowie einer eigenen Messung von n-Butan an dem Zeolith 13X-APG mit Literaturdaten von Stach et al. [103] (unten) dargestellt. Bei beiden Stoffsystemen weisen die eigenen Messdaten über den gesamten Messbereich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten auf.

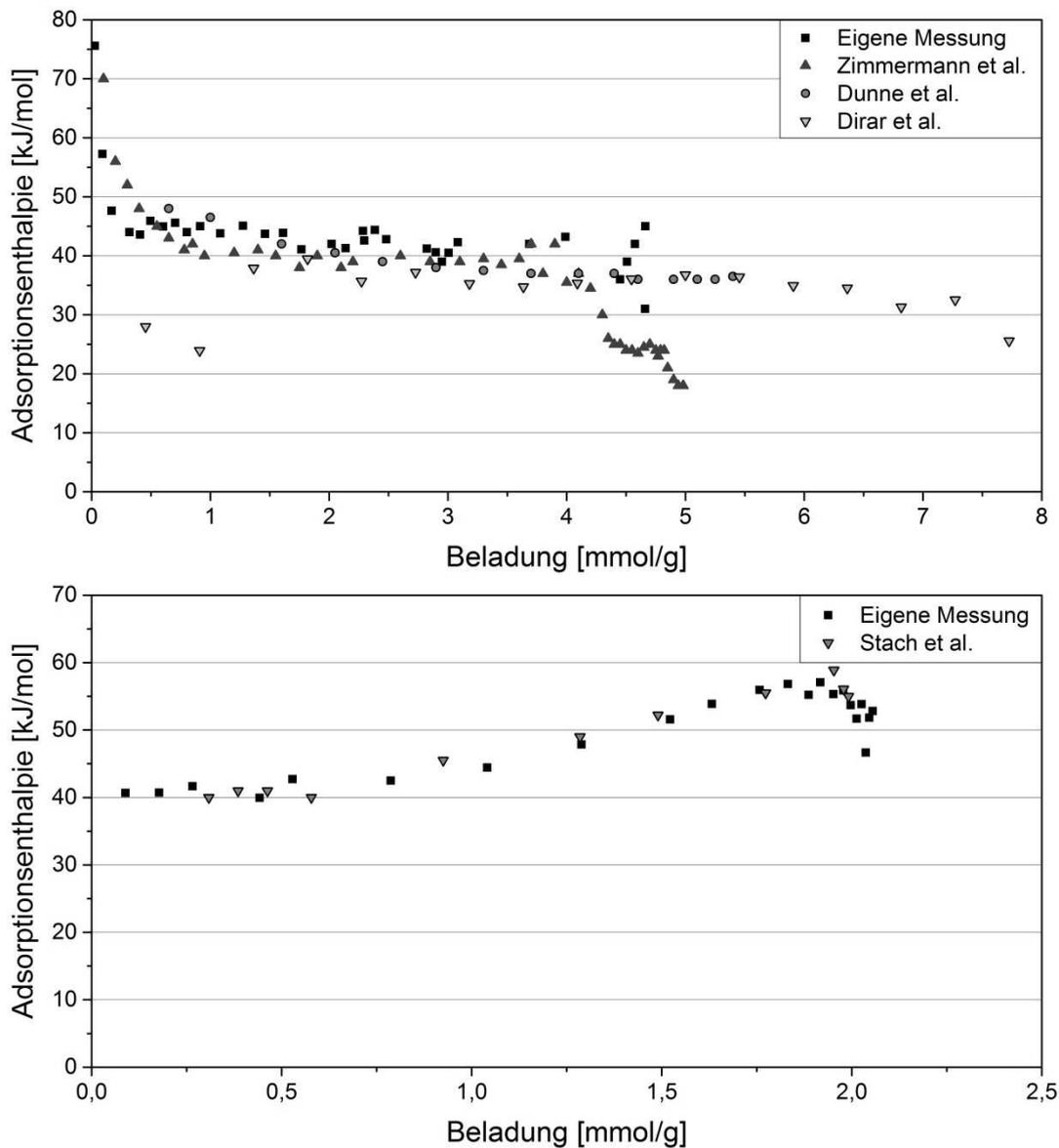


Abbildung 44: Vergleich der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien eigener Messungen mit Literaturdaten am Beispiel von CO₂ an 13X Zeolithen bei 25°C (oben) und n-Butan an 13X Zeolithen bei 25°C (unten)

Die hohe Reproduzierbarkeit und die sehr gute Übereinstimmung mit Literaturdaten belegen, dass das Messprinzip für die Messung von beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien gut geeignet ist.

4.7 Grenzen der Messmethode

Der Messbereich des Sensorgaskalorimeters wird durch das volumetrische und durch das kalorimetrische Messprinzip begrenzt. Bei der volumetrischen Adsorptionsmessung stellt der Messbereich der verwendeten Drucksensoren die Grenze der Messmethodik dar. Unter Verwendung des BELSORP-max lassen sich Reinstoffisothermen zwischen Hochvakuum (10^{-3} Pa) und Umgebungsdruck (ca. 101,3 kPa) messen. Bei der kalorimetrischen Messung wird eine erfolgreiche Auswertung der Adsorptionsenthalpie zum einen durch eine zu langsame Kinetik bei der Adsorption und zum anderen durch eine zu geringe Menge an freigesetzter Adsorptionswärme begrenzt.

In Abbildung 45 sind beispielhaft zwei Druckverläufe im Probengefäß sowie die resultierenden Druckdifferenzverläufe zwischen den Sensorgasvolumina für eine schnelle Kinetik (oben) und für eine langsame Kinetik (unten) dargestellt.

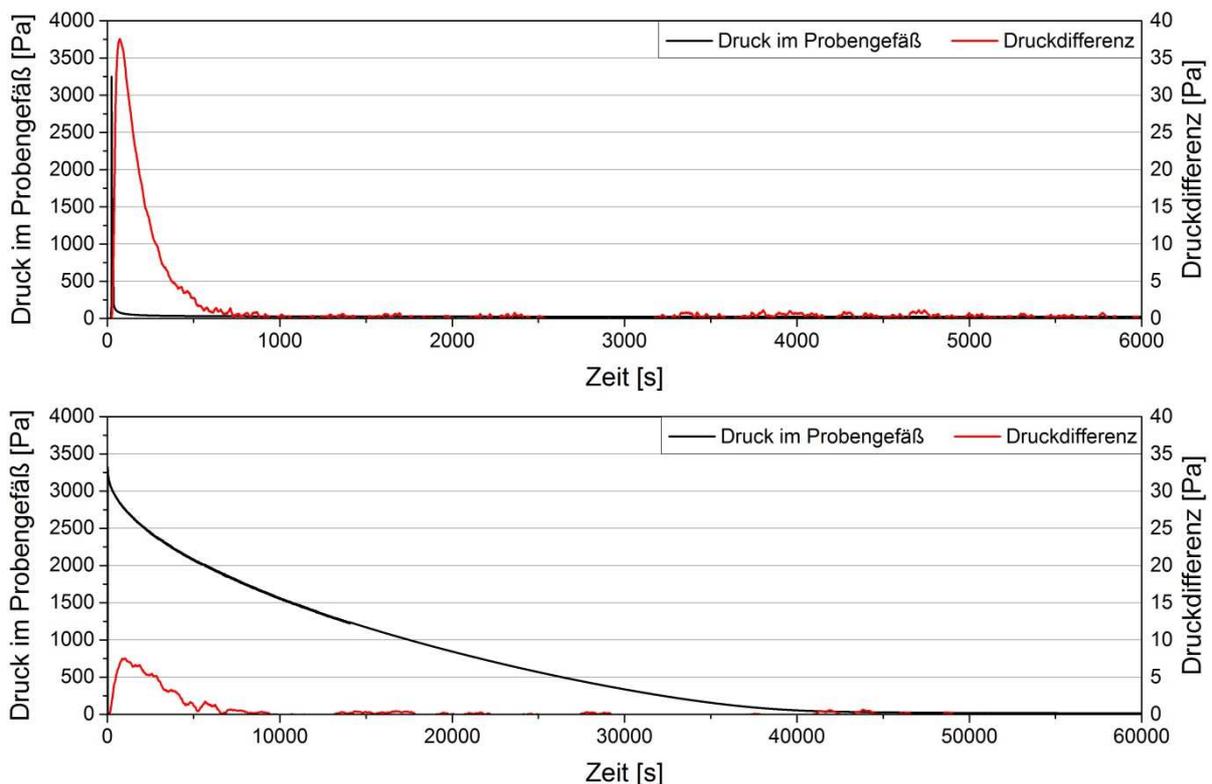


Abbildung 45: Druckverläufe im Probengefäß und Druckdifferenz zwischen den Sensorgasvolumina bei schneller Kinetik (oben) und langsamer Kinetik (unten)

Bei einer schnellen Kinetik wird die Adsorptionswärme fast vollständig innerhalb der ersten Minuten freigesetzt, in denen nahezu alle Moleküle adsorbieren und sich der Druck im Probengefäß dem Gleichgewichtsdruck annähert. Infolgedessen steigt die Druckdifferenz zu Beginn des Adsorptionsschrittes stark an und fällt anschließend innerhalb weniger Minuten auf die Basislinie ab, wodurch die Adsorptionsenthalpie gut auswertbar ist. Abweichend dazu tritt bei einer langsamen Kinetik ein schwächerer Anstieg der Druckdifferenz zu Beginn des

Adsorptionsschrittes auf, da die Adsorptionsrate geringer ist und einen geringeren Wärmestrom durch das Sensorgasvolumen hervorruft. Mit zunehmender Dauer des Adsorptionsschrittes nehmen die Adsorptionsrate und demnach der resultierende Wärmestrom durch das Sensorgasvolumen weiter ab. Ist der Wärmestrom zu gering um eine Änderung der Druckdifferenz zu bewirken, sinkt die Druckdifferenz auf die Basislinie ab, obwohl weiterhin Moleküle adsorbieren. In diesem Fall lässt sich die resultierende Peakfläche nicht auf die Anzahl der insgesamt im Adsorptionsschritt adsorbierten Moleküle beziehen, sodass die Auswertung der Adsorptionseenthalpie fehlerbehaftet ist. Um eine verlässliche Auswertung zu ermöglichen, werden alle Gleichgewichtsschritte berücksichtigt, bei denen zum Zeitpunkt, an dem die Druckdifferenz die Basislinie erreicht, mehr als 99% der Moleküle adsorbiert wurden.

Die Menge an freigesetzter Wärme, die die zweite Grenze der kalorimetrischen Messung darstellt, gilt als ausreichend, wenn diese einen signifikanten Anstieg der Druckdifferenz erzeugen kann. Ein Anstieg wird dabei als signifikanter Anstieg definiert, wenn ein minimales Signal-Rausch-Verhältnis erreicht wird und die Änderung der Druckdifferenz größer als die Bestimmungsgrenze x_{BG} ist. In Anlehnung an DIN 32645:2008-11 wird die Bestimmungsgrenze dabei auf das 10-fache der Standardabweichung festgesetzt. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung der Druckdifferenzmessung von 0,335 Pa muss der Anstieg der Druckdifferenz somit mindestens 3,35 Pa betragen, damit das minimale Signal-Rausch-Verhältnis erreicht und der Gleichgewichtspunkt ausgewertet wird.

5 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sollen die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vorgestellt und diskutiert werden. Zunächst werden die Ergebnisse der gekoppelten volumetrischen und kalorimetrischen Gleichgewichtsmessungen gezeigt. Die systematische Studie umfasst die Adsorptionsmessungen von n-Alkanen, 1-Alkenen sowie von verzweigten und zyklischen Kohlenwasserstoffen an den Zeolithen 13X-APG und HiSiv 3000 sowie der Aktivkohle Norit R1 Extra. Im Anschluss wird anhand der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien von Propan, Propen, n-Pentan und 1-Penten an Faujasit-Zeolithen eine Methode vorgeschlagen, mit der sich energetische Beiträge von Wechselwirkungen abschätzen lassen.

5.1 Gleichgewichtsdaten

Die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen werden als Adsorptionsisothermen und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien dargestellt. Bei den Isothermen ist jeweils die Beladung in mmol/g gegen den Gleichgewichtsdruck in kPa aufgetragen. Die Symbole in den Abbildungen stehen für die gemessenen Gleichgewichtspunkte und die gestrichelten Linien ergeben sich aus den angepassten Isothermen-Gleichungen. Die Adsorptionseenthalpie ist in kJ/mol gegen die Beladung in mmol/g aufgetragen. Die Symbole stehen ebenfalls für die gemessenen Gleichgewichtspunkte. In den Abbildungen wird jeweils auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet, um eine gute Übersichtlichkeit gewährleisten zu können. Für eine Abschätzung der statistischen Unsicherheiten sei auf Kapitel 4.5 verwiesen. Die Originaldaten sind am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen hinterlegt und im Journal *Microporous and Mesoporous Materials* veröffentlicht [105].

5.1.1 Adsorption der homologen Reihe der n-Alkane

Zeolith 13X-APG

Die Adsorptionseenthalpien sowie die Adsorptionseenthalpien der homologen Reihe der n-Alkane von Ethan bis n-Hexan an dem Zeolith 13X-APG bei 25°C sind in Abbildung 46 dargestellt. Alle Isothermen weisen einen steilen Anstieg im Anfangsbereich infolge der Mikroporenbefüllung und ein ausgeprägtes Beladungsplateau bei zunehmendem Gleichgewichtsdruck auf. Die monomolekulare Beladung, die durch das Beladungsplateau beschrieben wird, nimmt mit steigender Kettenlänge der Alkane ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Molekülgröße mit steigender Kettenlänge der Alkane zunimmt und somit die Anzahl an adsorbierten Molekülen in der Monoschicht bei gleicher Oberfläche abnimmt. Die n-Pentan- und n-Hexan-Isothermen zeigen einen zweiten Anstieg der Beladung aufgrund der Kapillarkondensation, welche bei der Befüllung von Mesoporen im hohen Relativdruckbe-

reich auftritt. Im Gegensatz dazu lässt sich eine Kapillarkondensation bei Ethan, Propan und n-Butan nicht beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Dampfdruck bei diesen Adsorptiven jeweils deutlich oberhalb der oberen Messbereichsgrenze des volumetrischen Messgerätes BELSORB-max von ca. 101,3 kPa liegt (vgl. Tabelle 6) und demnach noch keine nennenswerte Adsorption in den Mesoporen auftritt.

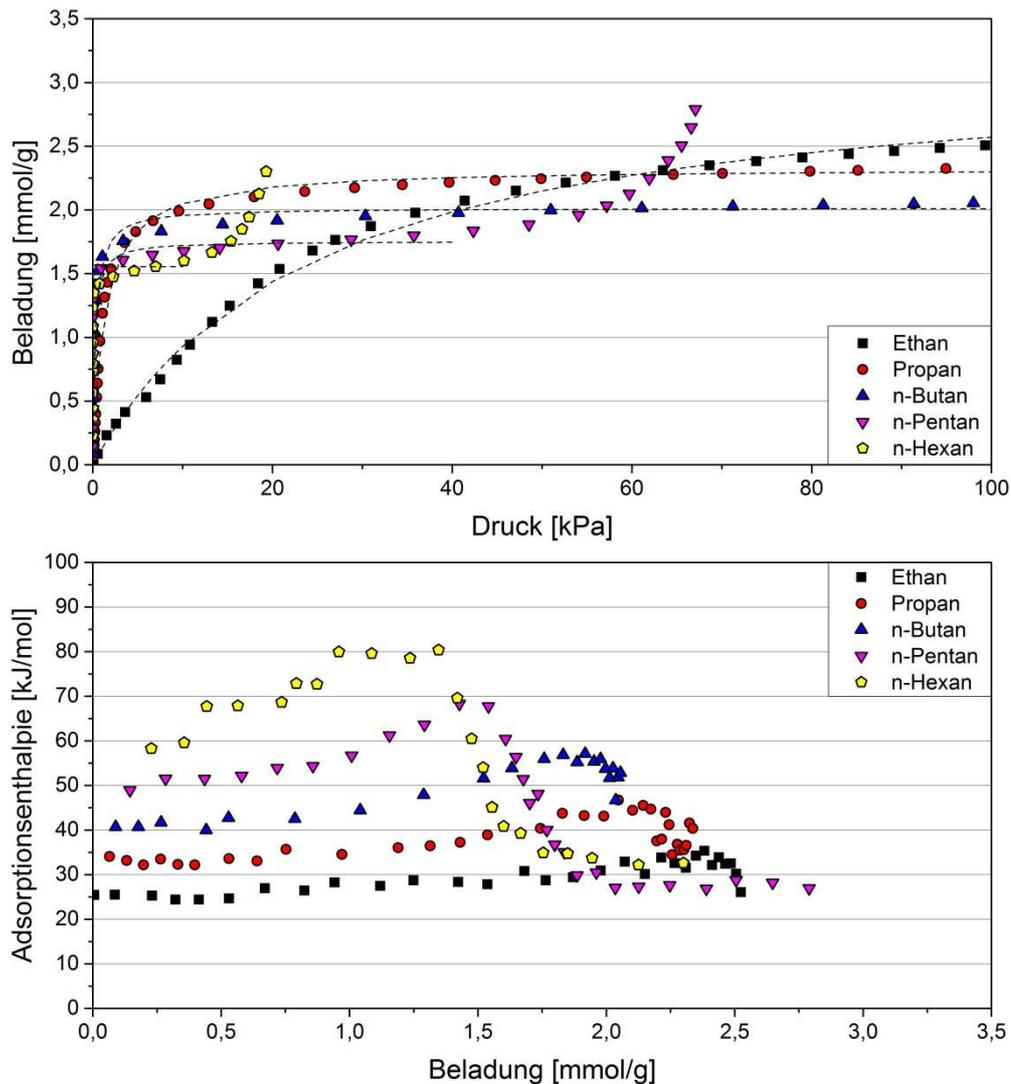


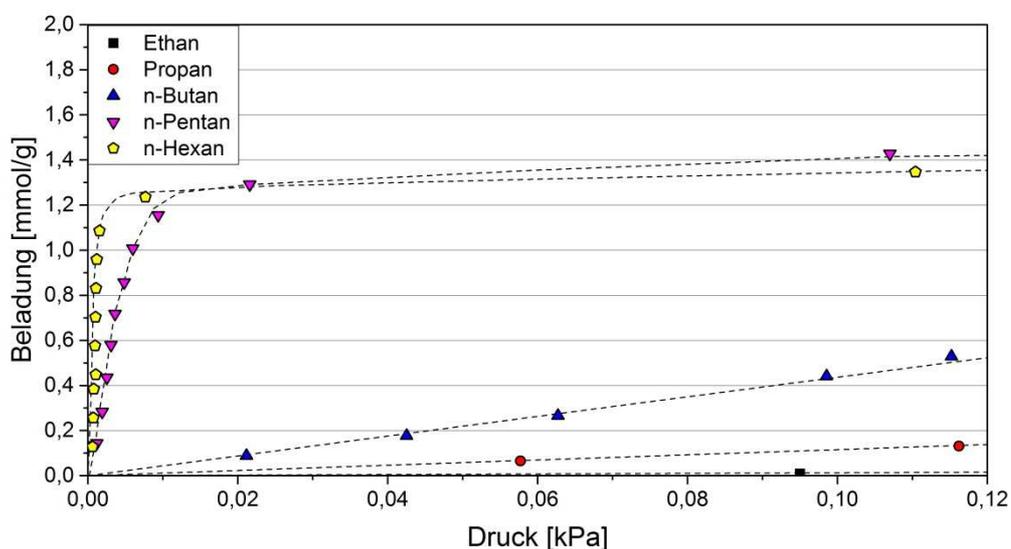
Abbildung 46: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) der n-Alkane Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan am Zeolith 13X-APG bei 25°C

Zur Abbildung der Gleichgewichtsdaten wird die Langmuir-Gleichung (Gleichung 2.2) mittels nichtlinearer Regression angepasst. Die Anpassung erfolgt durch die Minimierung der Summe der Fehlerquadrate, die jeweils auf die Gleichgewichtsbeladung bezogen werden. Da bei den Isothermen von n-Pentan und n-Hexan der zweite Beladungsanstieg infolge der Kapillarkondensation von der Langmuir-Isotherme nicht beschrieben werden kann, berücksichtigt die Anpassung bei allen Messungen nur den Anstieg im geringen Druckbereich sowie das Beladungsplateau. Die angepassten Isothermen Parameter b_L und X_{Mon} sind in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan

	13X-APG		HiSiv 3000		Norit R1 Extra	
	b_L [1/kPa]	X_{mon} [mmol/g]	b_L [1/kPa]	X_{mon} [mmol/g]	b_L [1/kPa]	X_{mon} [mmol/g]
Ethan	0,041	3,197	0,079	1,812	0,043	5,859
Propan	0,729	2,330	0,946	1,657	0,613	5,792
n-Butan	3,294	2,016	6,010	1,487	2,563	5,543
n-Pentan	153,567	1,674	98,639	1,315	28,751	4,553
n-Hexan	883,672	1,556	556,492	1,243	243,715	4,112

Beim Vergleich von Tabelle 11 und Abbildung 47 lässt sich der in Kapitel 2.1.1 beschriebene Zusammenhang zwischen der Steigung der Isothermen im geringen Konzentrationsbereich und dem Produkt aus X_{Mon} und b_L beobachten. Während die monomolekulare Beladung bei allen Adsorptiven in derselben Größenordnung liegt, nehmen bei der Adsorption der n-Alkane am 13X-APG die Steigung der Isothermen und die Werte für b_L mit steigender Kettenlänge zu. Die unterschiedlichen Steigungen der Isothermen weisen dabei auf unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen den Alkanen und der Oberfläche des 13X-APG hin, die anhand der Adsorptionseenthalpien im Folgenden detaillierter untersucht werden.

**Abbildung 47: Ausschnitt aus Abbildung 46: Anfangsbereich der Adsorptionsisothermen der n-Alkane Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan am Zeolith 13X-APG bei 25°C**

In Abbildung 46 sind die Adsorptionseenthalpien von Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan an dem Zeolith 13X-APG bei 25°C beladungsabhängig dargestellt. Die anfängliche Adsorptionseenthalpie ist bei Ethan mit 25 kJ/mol am geringsten und nimmt mit jedem weiteren C-Atom inkrementell um etwa 8 kJ/mol zu. Der Vergleich der anfänglichen Adsorptions-

enthalpien zeigt für alle Alkane eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten [10, 43, 49]. Da die unpolaren n-Alkane mit den Kationen sowie den Si-O-Si- beziehungsweise den Si-O-Al-Bereichen lediglich Dispersions- und Induktionswechselwirkungen ausbilden, wäre allerdings infolge der steigenden Polarisierbarkeit sowie der zunehmenden Anzahl an Bindungsstellen keine lineare sondern eine exponentielle Zunahme der Adsorptionseenthalpie mit der Kettenlänge der Moleküle zu erwarten. Die in etwa lineare Zunahme der Adsorptionseenthalpie lässt somit vermuten, dass weitere Effekte wie beispielsweise eine energetisch weniger günstige Anordnung der Moleküle an der Oberfläche die Stärke der Wechselwirkungen negativ beeinflussen und einen Teil der Zunahme der Adsorptionseenthalpie kompensieren.

Mit zunehmender Beladung nimmt bei allen Adsorptiven die Adsorptionseenthalpie zunächst zu. Dies lässt energetisch günstigere Plätze sowie stärkere Wechselwirkungen bei höherer Beladung vermuten, welche sich mit anziehenden lateralen Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen erklären lassen [41, 61, 106]. Die Differenz zwischen der anfänglichen Adsorptionseenthalpie und dem Maximum steigt bei den Alkanen mit jedem C-Atom um etwa 3 kJ/mol an, da die Polarisierbarkeit sowie die Anzahl an Bindungsstellen steigen und somit stärkere laterale Wechselwirkungen auftreten.

Bei hoher Beladung sinkt die Adsorptionseenthalpie bei allen Adsorptiven deutlich ab. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass das Porensystem des Zeolithen vollständig gefüllt ist und die Kapillarkondensation im Bindermaterial des Zeolithen einsetzt. Bei der Kapillarkondensation treten lediglich Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen untereinander, jedoch nicht mehr zwischen den Adsorpt-Molekülen und der Adsorbensoberfläche auf. Infolgedessen nähert sich der Anteil der Bindungseenthalpie an der Adsorptionseenthalpie dem Wert Null an. Da bei den Messungen von n-Pentan und n-Hexan die Adsorption bis zur Sättigung untersucht werden kann, wird das gesamte Porensystem vollständig gefüllt, sodass die Kapillarkondensation im Bindermaterial abgeschlossen wird und die Adsorptionseenthalpie der letzten Gleichgewichtspunkte der Verdampfungseenthalpie des jeweiligen Adsorptivs entspricht (vgl. Tabelle 6).

Zeolith HiSiv 3000

Die Messergebnisse der homologen Reihe der n-Alkane von Ethan bis n-Hexan an dem Zeolith HiSiv 3000 sind in Abbildung 48 dargestellt. Die Isothermen im oberen Diagramm weisen vergleichbare Verläufe wie bei der Adsorption der n-Alkane am 13X-APG auf. Mit der Kettenlänge der n-Alkane nimmt X_{Mon} ab. Die monomolekularen Beladungen sind dabei im Vergleich zur Adsorption am 13X-APG bei allen Adsorptiven deutlich geringer. Die geringeren Beladungen lassen sich mit der geringeren inneren Oberfläche des HiSiv 3000 erklären (Tabelle 3). Neben der Abnahme der monomolekularen Beladung tritt mit zunehmender Ket-

tenlänge der Alkane ein steilerer Anstieg der Beladung im Anfangsbereich auf, wodurch sich größere Werte für b_L in Tabelle 11 ergeben. Der steilere Anstieg bei den längererkettigen Alkanen lässt sich anhand der in Abbildung 48 (unten) dargestellten Adsorptionseenthalpien erklären. Während im geringen Beladungsbereich die Adsorptionseenthalpie von Ethan bei etwa 30 kJ/mol liegt, steigt diese mit jedem weiteren C-Atom um etwa 10 kJ/mol an. Die experimentellen Daten weisen dabei eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten auf [43, 107]. Die steigende Adsorptionseenthalpie lässt auf stärkere Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekülen und Adsorbensoberfläche infolge der wachsenden Anzahl an Bindungsstellen und der zunehmenden Polarisierbarkeit schließen.

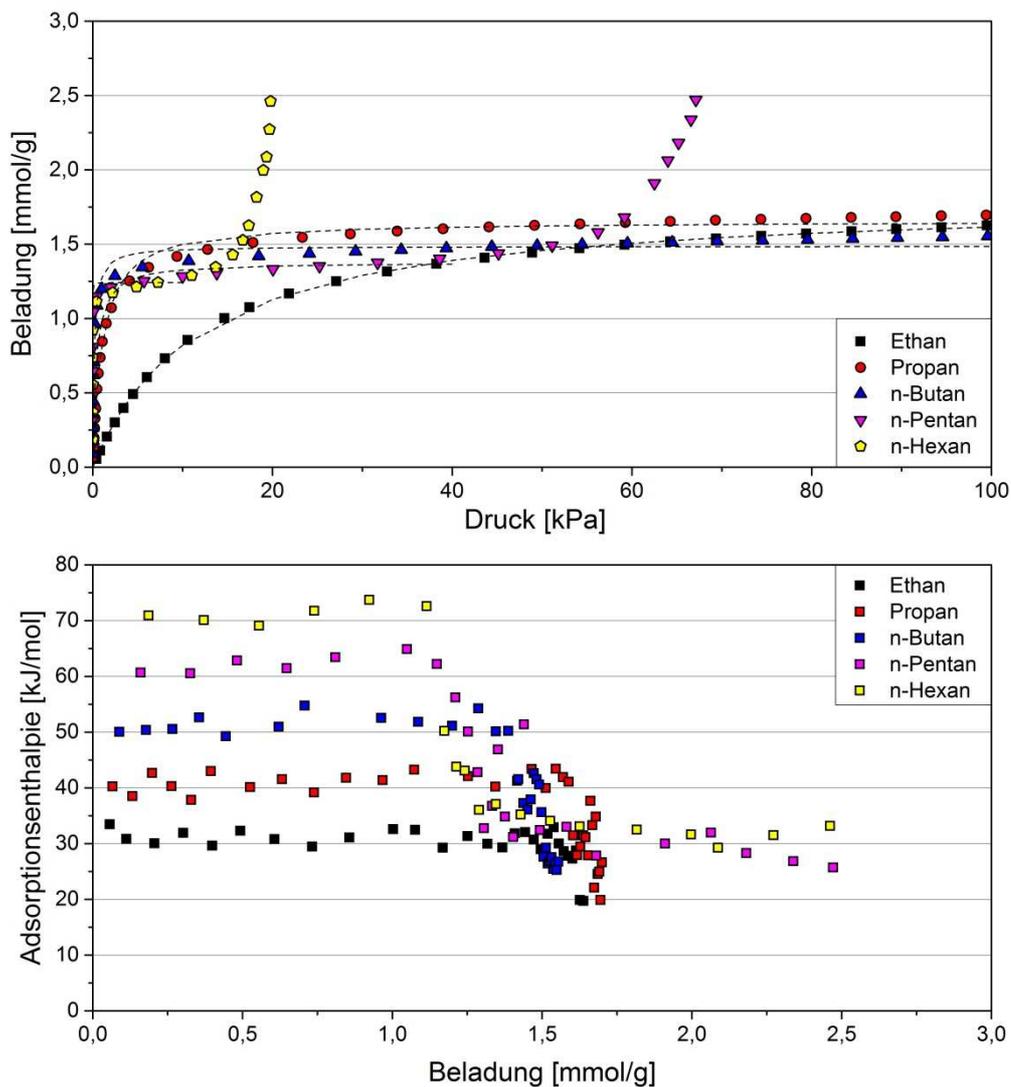


Abbildung 48: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) der n-Alkane Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan am Zeolith HiSiv 3000 bei 25°C

Im Vergleich zur Adsorption der n-Alkane am 13X-APG sind die Adsorptionseenthalpien im Bereich geringster Beladung bei der Adsorption am HiSiv 3000 größer. Die höheren Adsorptionseenthalpien sowie die stärkere Zunahme der Adsorptionseenthalpie mit steigender Kettenlänge lassen sich vermutlich darauf zurückführen, dass beim HiSiv 3000 mehrdimensionale

Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen und der Oberfläche der tunnelförmigen Porenstruktur und beim 13X-APG lediglich eindimensionale vertikale Wechselwirkungen mit der Oberfläche auftreten.

Mit zunehmender Beladung ist die Adsorptionenthalpie im Gegensatz zu den Messungen am 13X-APG bei allen Adsorptiven nahezu konstant. Erst mit Einsetzen der Kapillarkondensation im Bindermaterial nähert sich die Adsorptionenthalpie der Verdampfungsenthalpie an. Die über einen weiten Beladungsbereich konstante Adsorptionenthalpie lässt sich mit der Porenstruktur sowie der energetisch homogenen Oberfläche des HiSiv 3000 erklären. Infolge der elliptischen Tunnelstruktur mit einem Durchmesser von $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ beziehungsweise $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ können die Alkan-Moleküle, die einen kritischen Durchmesser zwischen $3,8$ und $4,3 \text{ \AA}$ (vgl. Tabelle 6) aufweisen, lediglich eine Monoschicht ausbilden. Benachbarte Moleküle ordnen sich dabei mit den Stirnseiten zueinander an. Bei dieser Form der Anordnung, die auch als „end-to-end“ Anordnung [108, 109] bezeichnet wird, treten nahezu keine lateralen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Adsorpt-Molekülen auf, sodass die Adsorptionenthalpie näherungsweise der Bindungsenthalpie entspricht. Da die Oberfläche homogen ist und ausschließlich Dispersions- und Induktionswechselwirkungen auftreten, sind die Stärke der auftretenden Wechselwirkungen und demnach die Adsorptionenthalpien beladungsunabhängig.

Aktivkohle Norit R1 Extra

In Abbildung 49 oben sind die Adsorptionisothermen der homologen Reihe der n-Alkane an der Aktivkohle Norit R1 Extra dargestellt. Im Vergleich zu den Adsorptionmessungen an den Zeolithen 13X-APG und HiSiv 3000 weisen die Isothermen deutlich höhere Beladungen und kein ausgeprägtes Beladungsplateau auf. Die deutlich höheren Beladungen können darauf zurückgeführt werden, dass die Oberfläche der Aktivkohle mit $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ (vgl. Tabelle 4) doppelt so groß wie beim 13X-APG und 3,5-mal so groß wie beim HiSiv 3000 ist. Da sich bei keinem der Alkan-Moleküle an der Aktivkohle ein eindeutiges Beladungsplateau ausbildet, scheint bei der Adsorption keine einheitlich ausgeprägte Monoschicht aufzutreten. Dies lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass die Norit R1 Extra im Vergleich zu der schmalen monomodalen Porenverteilung der Zeolithe über ein Porensystem mit einer multimodalen Porenverteilung (vgl. Abbildung 27) verfügt, sodass sich verschiedene Adsorptionsmechanismen in den unterschiedlich großen Poren überlagern. Während sich in Teilen des Porensystems eine Monoschicht ausbildet, kann in anderen Teilen bereits eine Mehrschichtadsorption auftreten. In Abbildung 49 wird ersichtlich, dass infolge des kontinuierlichen Anstiegs der Beladung die Abweichungen zwischen Messdaten und angepassten Langmuir-Isothermen im Vergleich zu den Adsorptionmessungen an den Zeolithen größer sind, sich die Gleichgewichtspunkte aber dennoch gut abbilden lassen.

Bei den Adsorptionsmessungen von n-Pentan und n-Hexan ist der zweite Beladungsanstieg, der infolge der Kapillarkondensation in den Mesoporen der Aktivkohle auftritt, sehr viel schwächer ausgeprägt. Dies lässt sich damit erklären, dass die Porengröße und das Porenvolumen der Mesoporen der Aktivkohle im Vergleich zu den Mesoporen im Bindermaterial der Zeolithe deutlich kleiner sind und somit weniger Moleküle dort adsorbieren können.

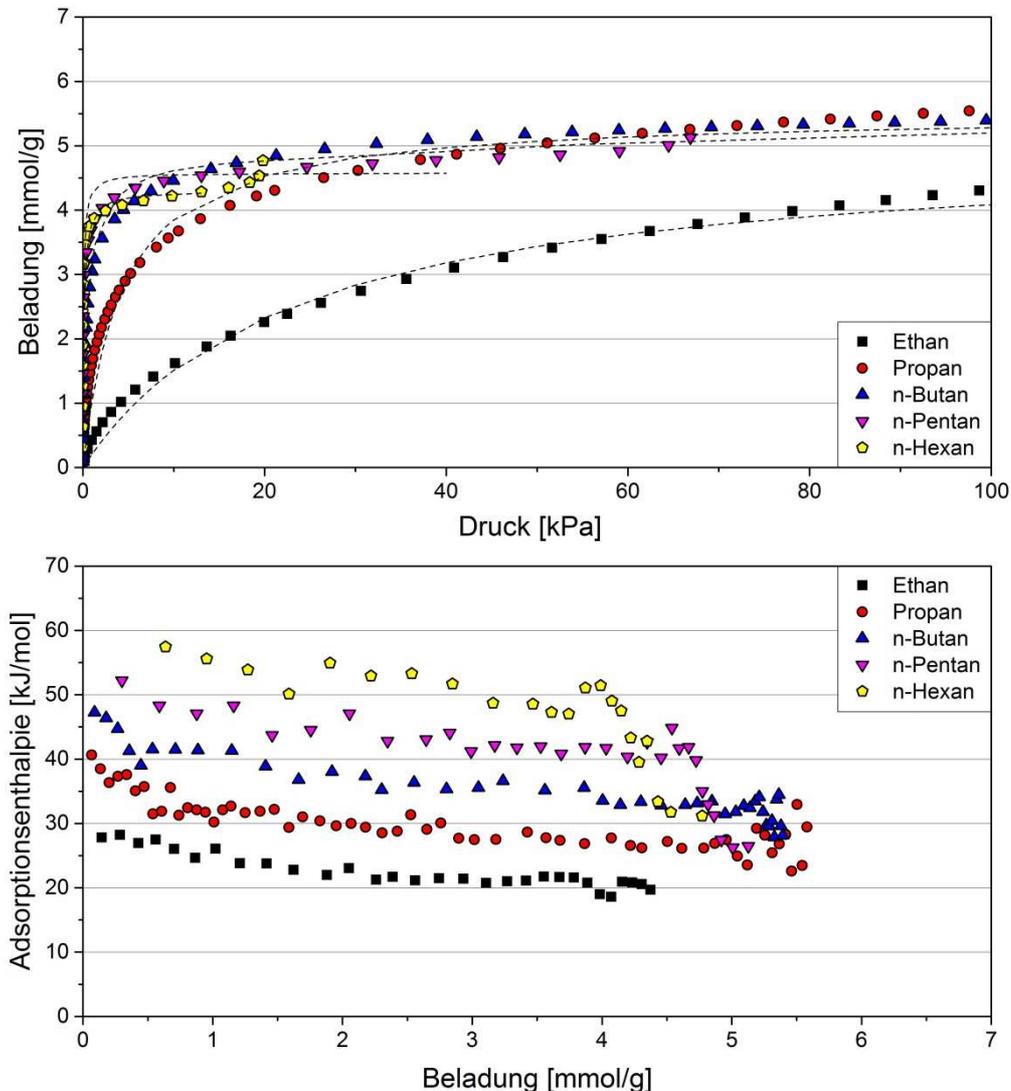


Abbildung 49: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) der n-Alkane Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C

Die beladungsabhängige Adsorptionseenthalpie der n-Alkane an der Norit R1 Extra, die in Abbildung 49 unten dargestellt ist, steigt wie bei der Adsorption an den Zeolithen mit der Kettenlänge der Alkane an. Die anfänglichen Adsorptionseenthalpien liegen dabei jeweils zwischen den Werten bei der Adsorption am 13X-APG und am HiSiv 3000. Dies lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass die Norit R1 Extra über eine schlitzförmige Porenstruktur verfügt, sodass die Adsorpt-Moleküle eindimensionale vertikale Wechselwirkungen mit zwei Oberflächen ausbilden können. Infolgedessen sind die Wechselwirkungen voraussichtlich stärker als beim 13X-APG, bei dem lediglich eindimensionale vertikale Wechselwirkungen

mit einer Oberfläche auftreten, und schwächer als beim HiSiv 3000, bei dem sich zweidimensionale Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen und der Oberfläche der tunnelförmigen Porenstruktur ausbilden.

Mit zunehmender Beladung nimmt bei allen Adsorptiven die Adsorptionseenthalpie zuerst ab und geht daraufhin in ein Plateau über. Im Anschluss an das Plateau nimmt die Adsorptionseenthalpie über einen kleinen Beladungsbereich geringfügig zu und nähert sich danach infolge der Kapillarkondensation der Verdampfungseenthalpie an. Die Abnahme der Adsorptionseenthalpie lässt sich auf die energetisch heterogenen Adsorptionsplätze bei Aktivkohlen zurückführen. Da in den Mikroporen der Porendurchmesser in derselben Größenordnung wie der kritische Moleküldurchmesser der Alkane liegt und die Alkan-Moleküle Dispersion- und Induktionswechselwirkungen mit beiden Wänden der Schlitzpore ausbilden können, werden zunächst energetisch hochwertige Adsorptionsplätze in engen Poren besetzt, sodass hohe Adsorptionseenthalpien auftreten. Mit zunehmender Beladung werden Poren mit größerem Durchmesser befüllt. Dies führt dazu, dass das Molekül an einer Porenwand adsorbiert und der Abstand zur zweiten Porenwand ansteigt. Während die Wechselwirkungen zwischen dem Molekül und der ersten Porenwand mit steigendem Porendurchmesser energetisch gleich bleiben, nehmen die Wechselwirkungen zur zweiten Wand kontinuierlich ab, sodass die Adsorptionseenthalpie mit steigender Beladung sinkt.

Das Plateau der Adsorptionseenthalpie tritt vermutlich zu Beginn der Mehrschichtadsorption auf. Bei der Mehrschichtadsorption steht der mit zunehmender Anzahl an Adsorbatschichten abnehmenden Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekülen und Adsorbensoberfläche die zunehmende Stärke der anziehenden lateralen Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen entgegen. Infolge der gegenläufigen Einflüsse kommt es voraussichtlich zu einer Kompensation beider beladungsabhängiger Wechselwirkungsarten, sodass sich ein Plateau ausbildet. Der geringfügige Anstieg der Adsorptionseenthalpie nach dem Plateau weist darauf hin, dass bei weiter zunehmender Beladung eine Überkompensation der lateralen Wechselwirkungen gegenüber den Wechselwirkungen mit der Adsorbensoberfläche auftritt, bevor die Kapillarkondensation einsetzt.

5.1.2 Adsorption der homologen Reihe der 1-Alkene

Zeolith 13X-APG

In Abbildung 50 oben sind die Adsorptionsisothermen der homologen Reihe der 1-Alkene an dem Zeolith 13X-APG sowie die angepassten Langmuir-Isothermen dargestellt. Die Isothermen weisen im Vergleich zu der Adsorption der n-Alkane am 13X-APG eine geringfügig höhere monomolekulare Beladung auf. Die höheren Beladungen lassen sich vermutlich auf die Doppelbindung und die daraus resultierende etwas geringere Moleküllänge der 1-Alkene zurückführen. Die in Tabelle 12 dargestellten Werte für b_L sind bei den Alkenen gleicher Kettenlänge größer und deuten somit auf stärkere Wechselwirkungen im geringen Beladungsbereich hin. Mit zunehmender Kettenlänge nehmen die Werte für b_L zu und die monomolekulare Beladung infolge des größeren spezifischen Platzbedarfs der Moleküle ab.

Tabelle 12: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen

	13X-APG		HiSiv 3000		Norit R1 Extra	
	b_L [1/kPa]	X_{mon} [mmol/g]	b_L [1/kPa]	X_{mon} [mmol/g]	b_L [1/kPa]	X_{mon} [mmol/g]
Ethen	0,494	3,061	0,048	1,911	0,041	6,125
Propen	1,201	2,931	0,619	1,723	0,271	5,863
1-Buten	1,626	2,352	1,174	1,608	1,597	5,786
1-Penten	638,542	1,859	104,392	1,383	29,684	4,936
1-Hexen	1689,452	1,663	529,676	1,219	205,233	4,194

Der steilere Anstieg der Isothermen bei den längerkettigen Alkenen lässt sich auf die höheren Adsorptionseenthalpien und die damit einhergehenden stärkeren Wechselwirkungen im geringen Beladungsbereich zurückführen. In Abbildung 50 unten ist zusätzlich zu erkennen, dass die 1-Alkene unterschiedliche beladungsabhängige Verläufe aufweisen. Während beim Ethen die Adsorptionseenthalpie mit der Beladung abnimmt, ist diese beim Propen über den gesamten Beladungsbereich nahezu konstant und nimmt beim 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen zu. Bei allen Alkenen fällt, nachdem die Adsorption in den käfigförmigen Poren abgeschlossen ist und die Befüllung des Bindermaterials einsetzt, die Adsorptionseenthalpie schlagartig ab und nähert sich der Verdampfungsenthalpie an.

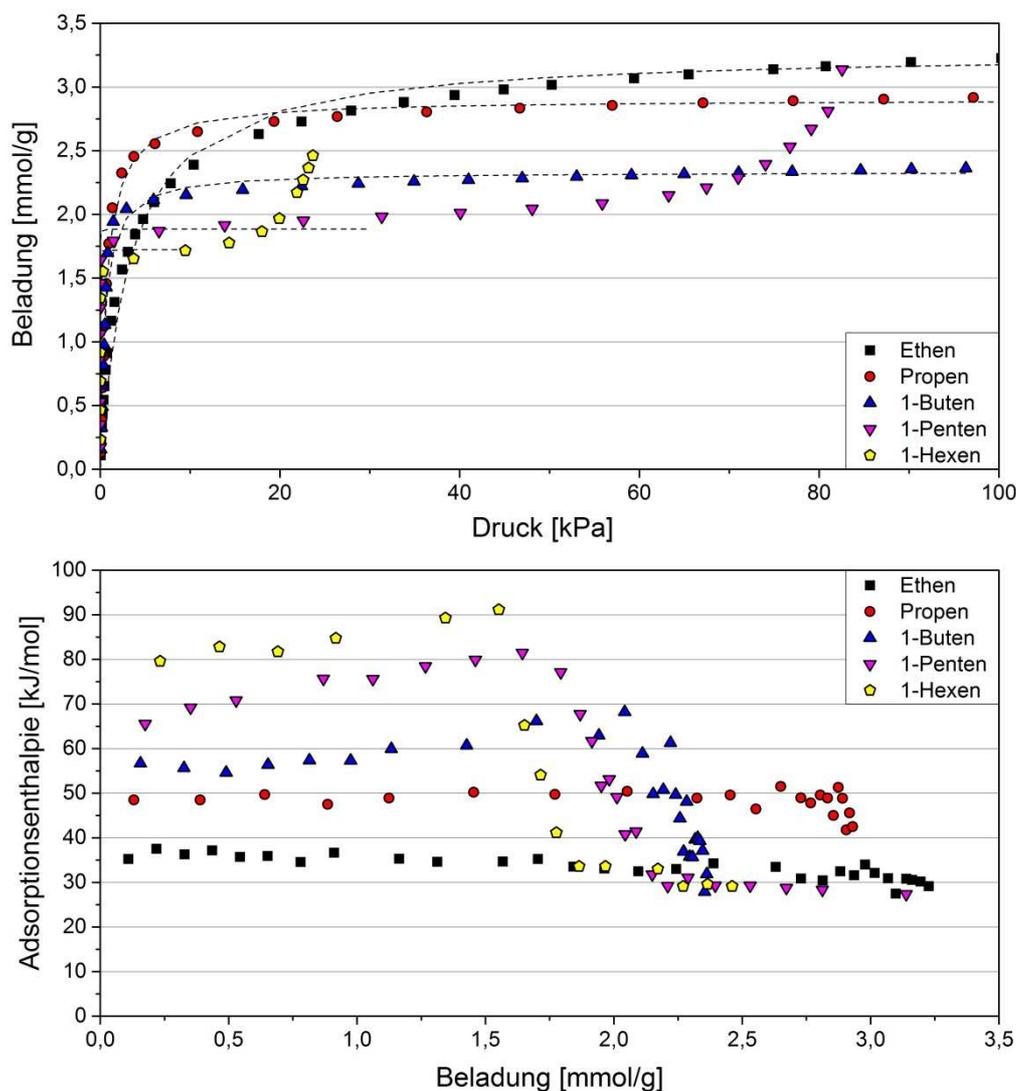


Abbildung 50: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) der 1-Alkene Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen am Zeolith 13X-APG bei 25°C

Die unterschiedlichen Verläufe der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie lassen sich damit erklären, dass neben den Dispersions- und Induktionswechselwirkungen zusätzlich Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen zwischen den Doppelbindungen der Alkene und den Kationen des Zeolithen auftreten. Da die Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen energetisch höherwertig sind, dominieren diese insbesondere die Adsorption im geringen Beladungsbereich. Mit zunehmender Beladung nimmt die Anzahl an freien Kation-Plätzen ab, sodass der energetische Beitrag der Quadrupol-Kation-Wechselwirkung an der Adsorptionseenthalpie mit steigender Beladung sinkt. Im Gegensatz dazu nimmt der Beitrag der anziehenden lateralen Wechselwirkungen der Adsorpt-Moleküle in Abhängigkeit der Anzahl an Bindungsstellen sowie der Polarisierbarkeit des Moleküls mit steigender Beladung zu. Ist die Zunahme der lateralen Wechselwirkungen kleiner als die Abnahme der Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen, so nimmt die Adsorptionseenthalpie, wie bei der Adsorption von Ethen am Zeolith 13X-APG, mit der Beladung ab. Im Falle einer Kompensation beider Beiträge tritt die

beim Propen dargestellte beladungsunabhängige Adsorptionseenthalpie auf. Bei einer Überkompensation der anziehenden lateralen Wechselwirkungen im Vergleich zu den Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen steigt die Adsorptionseenthalpie mit der Beladung an, wie anhand der Adsorptionmessungen von 1-Buten bis 1-Hexen zu erkennen ist.

Da die Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen zusätzlich zu den Dispersions- und Induktionswechselwirkungen vorliegen, weisen die Alkene im Vergleich zu den Alkanen gleicher Kettenlänge nahezu über den gesamten Beladungsbereich höhere Adsorptionseenthalpien auf.

Zeolith HiSiv 3000

Die Ergebnisse der Adsorptionmessungen der 1-Alkene von Ethen bis 1-Hexen an dem Zeolith HiSiv 3000 sind in Abbildung 51 dargestellt. Die Isothermen zeigen eine weitgehende Übereinstimmung mit den Ergebnissen der n-Alkane am HiSiv 3000. Aus der Anpassung der Langmuir-Isotherme an die Messdaten ergeben sich für die 1-Alkene im Vergleich zu den n-Alkanen jeweils geringfügig höhere Werte für X_{mon} und vergleichbare Werte für b_L , die in Tabelle 12 angegeben sind. Eine mögliche Erklärung für die höheren monomolekularen Beladungen könnte die Doppelbindung bei den Alkenen sein, infolge derer eine geringere Moleküllänge auftritt, sodass in den tunnelförmigen Poren mehr Moleküle adsorbieren können.

Die beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien der Alkene an dem Zeolith HiSiv 3000 in Abbildung 51 unten zeigen nahezu dieselben Verläufe wie bei der Adsorption der Alkane am HiSiv 3000. Lediglich im Bereich geringster Beladungen weisen die Adsorptionseenthalpien der 1-Alkene im Vergleich zu den n-Alkanen jeweils höhere Werte auf. Diese lassen sich darauf zurückführen, dass die Moleküle zusätzlich zu den Dispersions- und Induktionswechselwirkungen energetisch hochwertige Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen zwischen den Kationen in der Gitterstruktur und den Doppelbindungen der Alkene ausbilden können. Infolge der hohen Dealuminierung besitzt der HiSiv 3000 jedoch nur sehr wenige Kationen, sodass die energetisch hochwertigen Kation-Plätze bei geringen Beladungen vollständig besetzt werden und lediglich in diesem Beladungsbereich Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen mit den Molekülen auftreten. Bei den Adsorptionmessungen von 1-Penten und 1-Hexen ist dabei zu beachten, dass die Adsorptionseenthalpien im Bereich geringster Beladungen nicht ausgewertet werden können, da bei den ersten Gleichgewichtspunkte eine zu langsame Kinetik auftritt (vgl. 4.7 Grenzen der Messmethode).

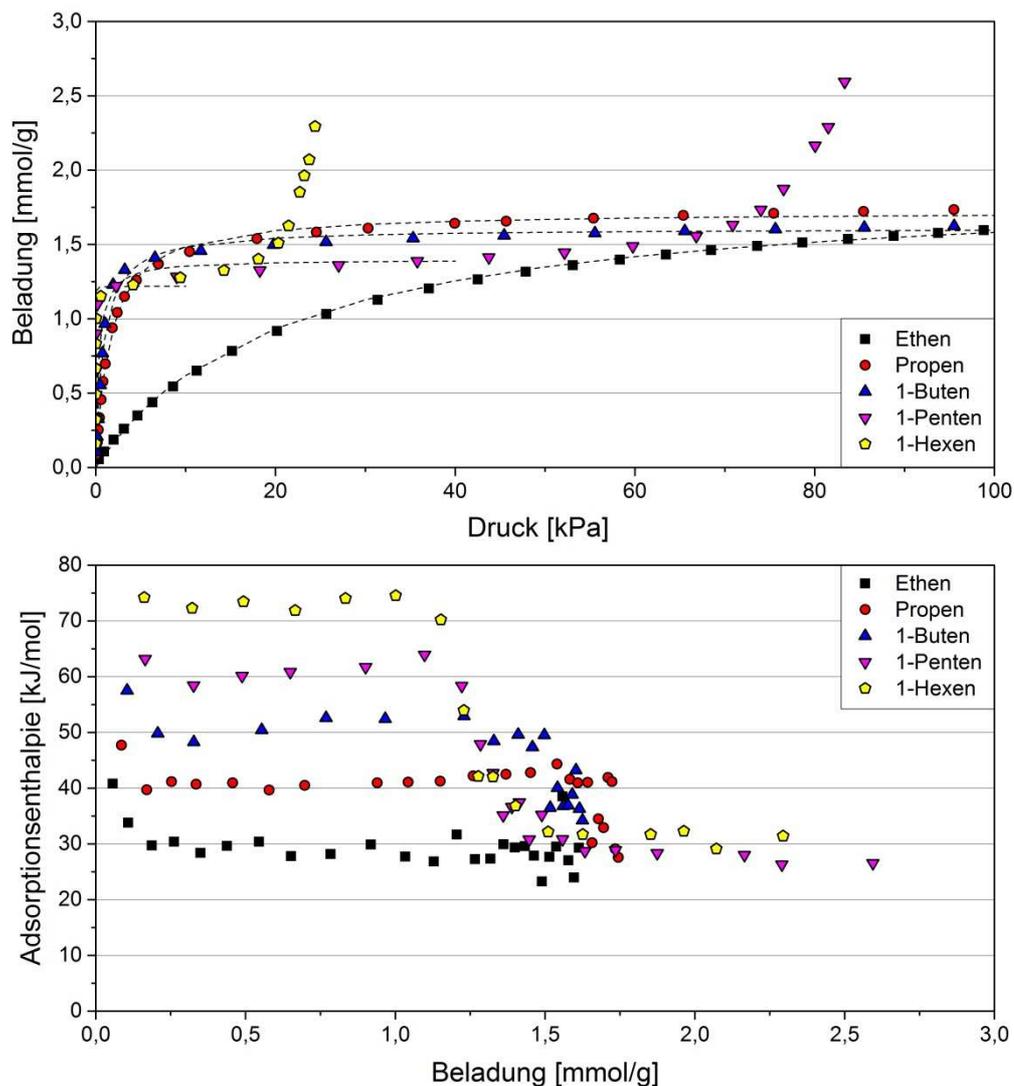


Abbildung 51: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) der 1-Alkene Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen am Zeolith HiSiv 3000 bei 25°C

Aktivkohle Norit R1 Extra

In Abbildung 52 sind die Gleichgewichtsdaten der Adsorptionsmessungen der 1-Alkene an der Aktivkohle Norit R1 Extra dargestellt. Die Isothermen weisen eine weitgehende Übereinstimmung mit den Isothermen der n-Alkane gleicher Kettenlänge auf. Da auch die beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien jeweils vergleichbar sind, scheinen die Stärke der auftretenden Wechselwirkungen bei n-Alkanen und 1-Alkenen ähnlich zu sein.

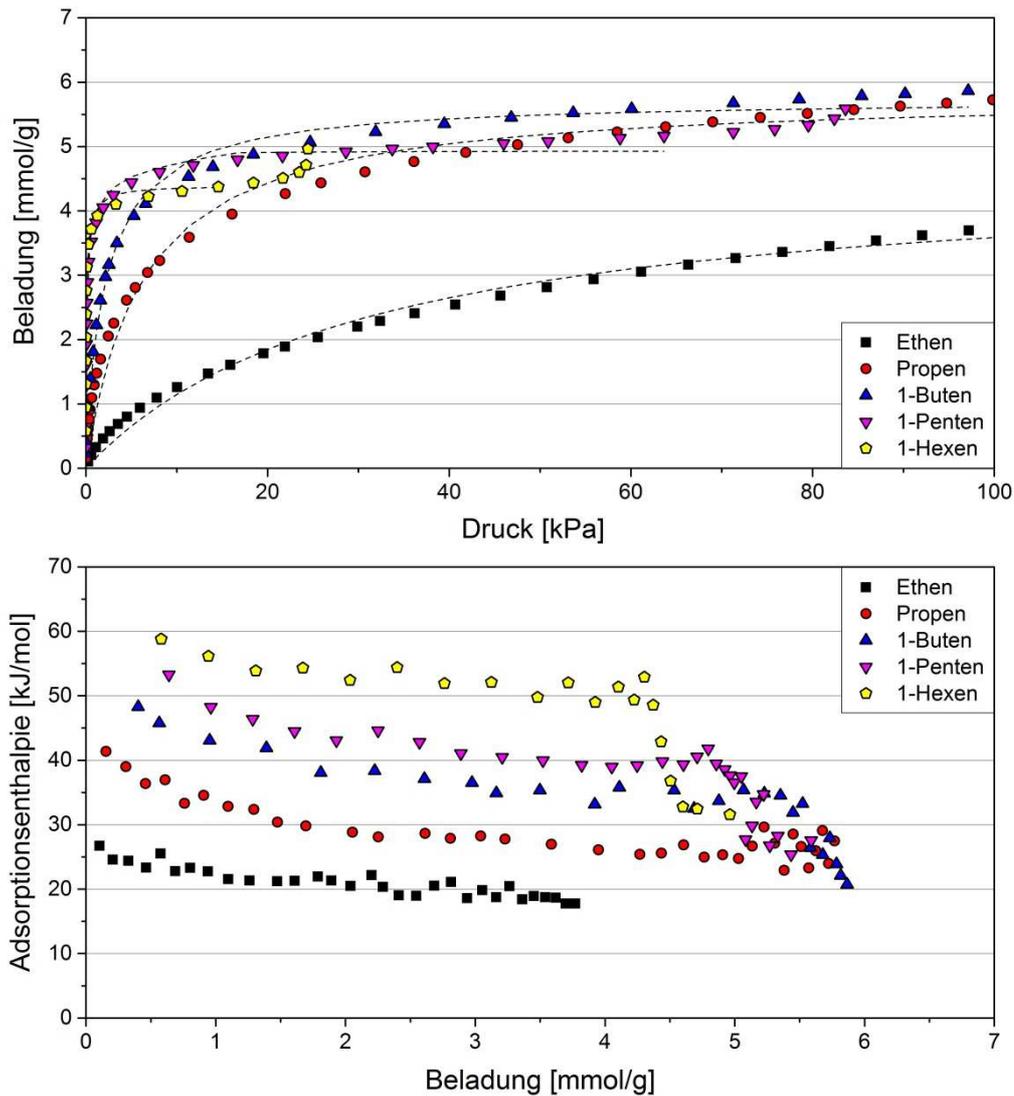


Abbildung 52: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) der 1-Alkene Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C

Während bei der Adsorption von n-Alkanen Dispersions- und Induktionswechselwirkungen auftreten, wurde vermutet, dass bei der Adsorption der 1-Alkene zusätzliche π - π -Wechselwirkungen zwischen der C=C-Doppelbindung der Alkene und den π -Elektronen der graphitähnlichen Struktur möglich sind. Arbeiten von Gräf et al. [110] geben einen Hinweis darauf, dass die Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen bei der Adsorption organischer Komponenten an Aktivkohlen eine Bedeutung hat.

Da die Adsorptionseenthalpien der n-Alkane und 1-Alkene jedoch sehr ähnlich sind und infolge der gleichen Anzahl an Bindungsstellen sowie der nahezu identischen Polarisierbarkeiten von n-Alkanen und 1-Alkenen die Dispersions- und Induktionswechselwirkungen ähnlich stark sind, lässt sich ein signifikanter Einfluss von π - π -Wechselwirkungen nicht nachweisen.

In den folgenden Kapiteln werden am Beispiel der C5- und C6-Kohlenwasserstoffe die Isothermen und Adsorptionseenthalpien von linearen und zyklischen Molekülen mit σ -Bindungen

und mit π -Bindungen systematisch vergleichen, um einen möglichen Einfluss der π - π -Wechselwirkungen detaillierter untersuchen zu können.

5.1.3 Adsorption von C5-Kohlenwasserstoffen

Zeolith 13X-APG

In Abbildung 53 sind die Adsorptionsisothermen sowie die beladungsabhängigen Adsorptionenthalpien von n-Pentan, 1-Penten, Cyclopentan, Cyclopenten und Neopentan dargestellt. Die Parameter X_{Mon} und b_L der angepassten Langmuir-Isothermen von Neopentan, Cyclopentan und Cyclopenten sind in Tabelle 13 angegeben. Im Vergleich zu den linearen Vertretern n-Pentan und 1-Penten weist der verzweigte Kohlenwasserstoff Neopentan eine deutlich geringere monomolekulare Beladung auf. Dies lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass Neopentan infolge der kugelförmigen Molekülstruktur in den käfigförmigen Poren des 13X-APG eine geringere Packungsdichte als die unverzweigten Moleküle besitzt. Die monomolekulare Beladung der zyklischen Kohlenwasserstoffe Cyclopentan und Cyclopenten hingegen liegt in derselben Größenordnung wie die Beladung von n-Pentan und 1-Penten. Dies deutet darauf hin, dass der Platzbedarf für die Anordnung der zyklischen Moleküle zueinander trotz der im Vergleich zu den linearen Molekülen komplexeren Molekülgeometrie vergleichbar ist.

Tabelle 13: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Neopentan, Cyclopentan und Cyclopenten

	13X-APG		HiSiv 3000		Norit R1 Extra	
	b_L [1/kPa]	X_{mon} [mmol/g]	b_L [1/kPa]	X_{mon} [mmol/g]	b_L [1/kPa]	X_{mon} [mmol/g]
Neopentan	101,038	1,289	–	–	25,653	4,153
Cyclopentan	80,230	1,795	31,090	1,352	31,822	5,181
Cyclopenten	369,738	1,775	23,641	1,492	26,287	6,052

Anhand der Werte von b_L zeigt sich, dass die Beladung im Anfangsbereich der Isothermen bei den unverzweigten im Vergleich zu den zyklischen Kohlenwasserstoffen und bei den Alkenen mit π -Bindung im Vergleich zu den Alkanen, die ausschließlich σ -Bindungen besitzen, jeweils stärker ansteigt. Bei den Strukturisomeren n-Pentan und Neopentan sind die Beladungsanstiege im Bereich geringer Adsorptiv-Konzentrationen vergleichbar.

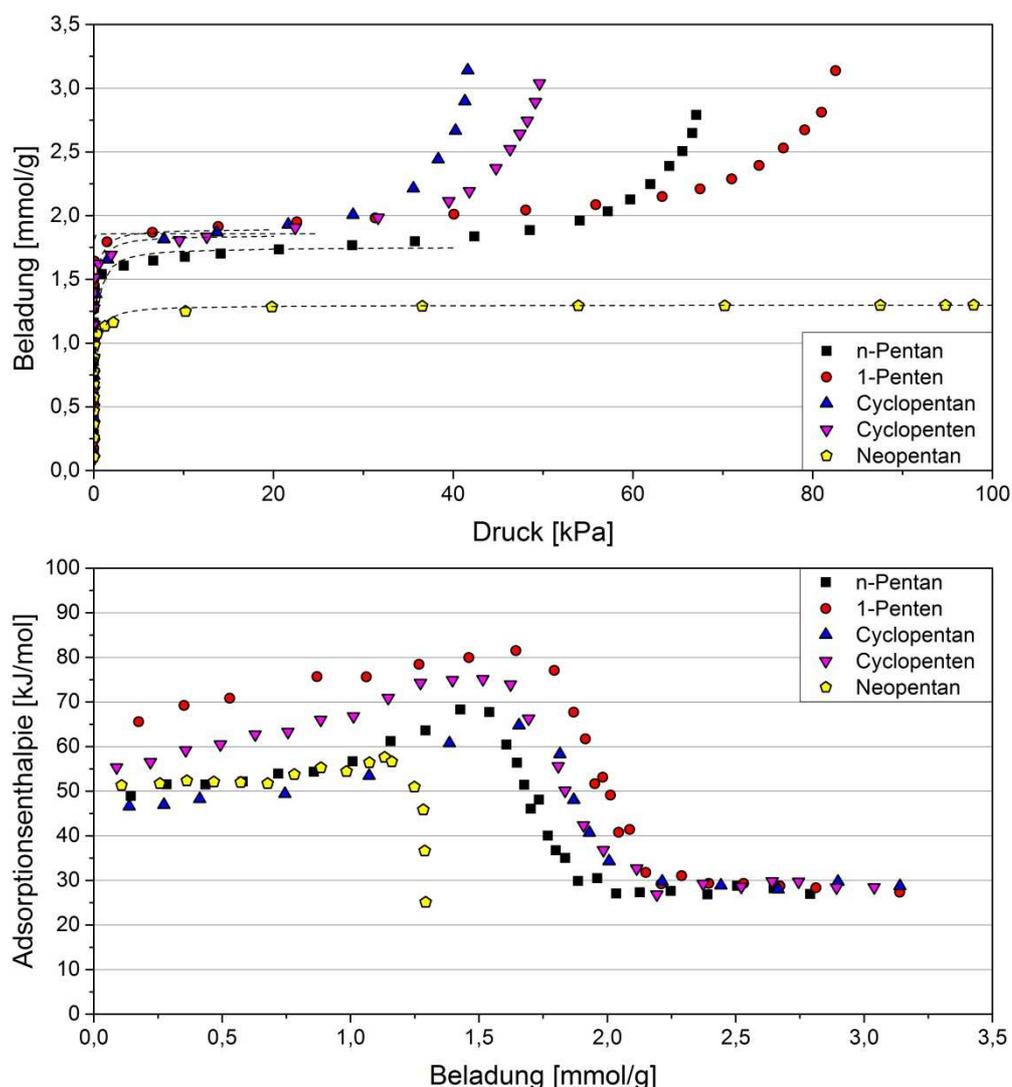


Abbildung 53: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Pentan, 1-Penten, Neopentan, Cyclopentan und Cyclopenten am Zeolith 13X-APG bei 25°C

Die anfänglichen Adsorptionseenthalpien sind sowohl bei Alkenen im Vergleich zu den Alkanen als auch bei den linearen im Vergleich zu den zyklischen Kohlenwasserstoffen größer. Die höheren Adsorptionseenthalpien bei den Molekülen mit Doppelbindungen lassen sich mit den zusätzlich zu den Dispersions- und Induktionswechselwirkungen auftretenden Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen erklären.

Da die Adsorptionseenthalpien der zyklischen im Vergleich zu den linearen Kohlenwasserstoffen jeweils geringer sind, die Polarisierbarkeiten von n-Pentan und Cyclopentan sowie von 1-Penten und Cyclopenten jedoch in derselben Größenordnung liegen (vgl. Tabelle 6), scheint der Abstand zwischen den zyklischen Kohlenwasserstoffen und der Oberfläche des Zeolithen größer zu sein. Der größere Abstand ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die linearen Moleküle aufgrund der freien Drehbarkeit aller Segmente die Atome der Kette näher an die Oberfläche des Zeolithen bringen können als die starren zyklischen Kohlenwasserstoffe.

Die schlechtere Anordnung der zyklischen Molekülstruktur an der Oberfläche des Zeolithen wirkt sich dabei besonders negativ auf den energetischen Beitrag der Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen aus. Während die Differenz der Adsorptionenthalpien infolge der Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen zwischen Cyclopentan und Cyclopenten 4 kJ/mol beträgt, ist der energetische Beitrag dieser Wechselwirkungen bei 1-Penten mit etwa 16 kJ/mol um den Faktor vier größer.

Der Vergleich von Neopentan und n-Pentan zeigt eine gute Übereinstimmung der Adsorptionenthalpien im geringsten Beladungsbereich. Da beide Strukturisomere lediglich Dispersions- und Induktionswechselwirkungen mit der Oberfläche des Zeolithen ausbilden können und über vergleichbare Polarisierbarkeiten verfügen, scheint die Anordnung beider Moleküle energetisch ähnlich zu sein.

Mit zunehmender Beladung tritt bei Cyclopentan und Cyclopenten wie bei den linearen Kohlenwasserstoffen ein deutlicher Anstieg der Adsorptionenthalpie infolge von anziehenden lateralen Wechselwirkungen auf. Bei Neopentan ist der Anstieg der Adsorptionenthalpie schwächer ausgeprägt, da wegen der kugelförmigen Molekülstruktur weniger laterale Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen ausgebildet werden können.

Zeolith HiSiv 3000

In Abbildung 54 sind die Sorptionsgleichgewichte und Adsorptionenthalpien der linearen und zyklischen C₅-Kohlenwasserstoffe an dem Zeolith HiSiv 3000 dargestellt. Die Messdaten von Neopentan sind nicht dargestellt, da die Adsorptionenthalpie von Neopentan infolge einer zu langsamen Kinetik bei keinem der Gleichgewichtsschritte ausgewertet werden konnte (vgl. 4.7 Grenzen der Messmethode). Die sehr schlechte Kinetik lässt sich darauf zurückführen, dass der in der Literatur gefundene kritische Durchmesser von Neopentan in der Größenordnung des Porendurchmessers von HiSiv 3000 liegt und somit eine sterische Hinderung bei der Adsorption vorliegt.

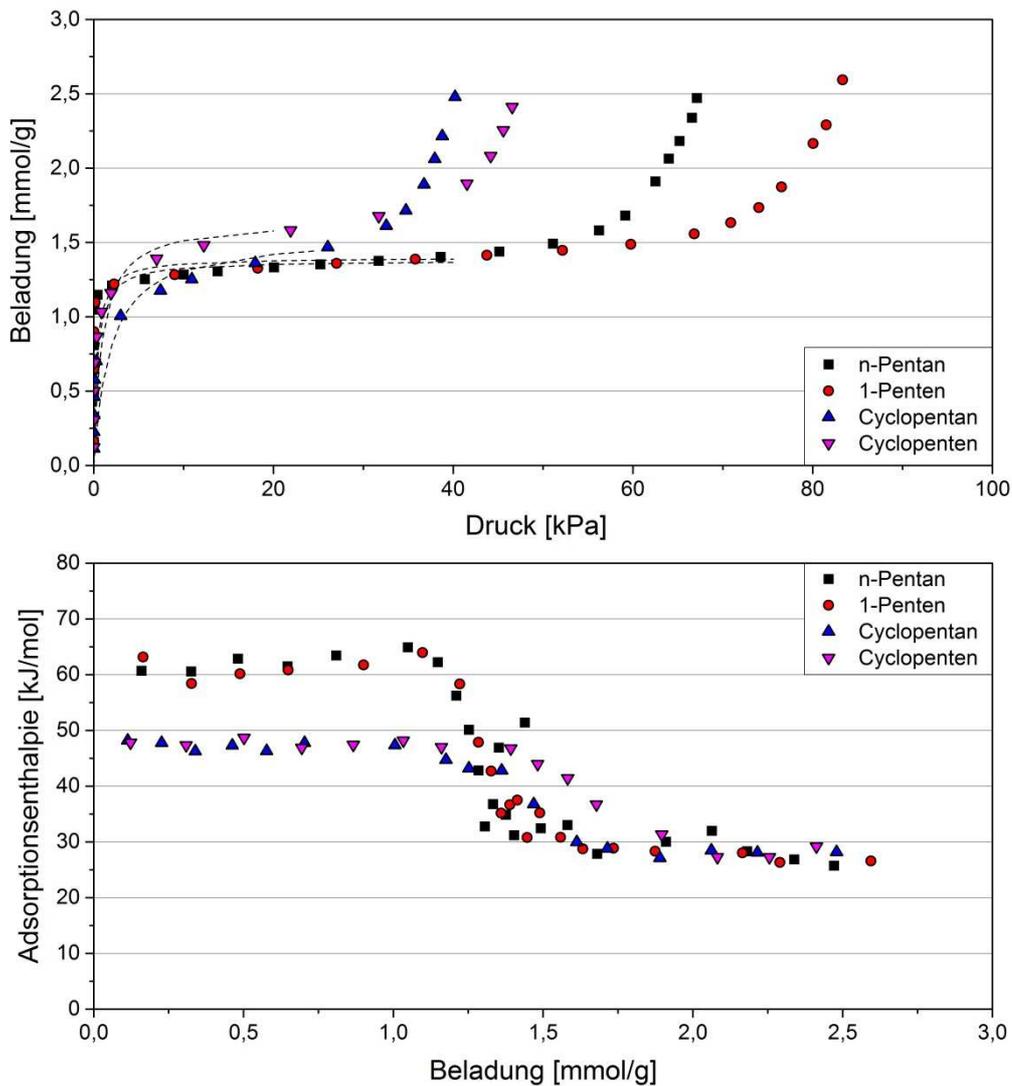


Abbildung 54: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Pentan, 1-Penten, Cyclopentan und Cyclopenten am Zeolith HiSiv 3000 bei 25°C

Cyclopentan und Cyclopenten weisen ähnliche Werte für b_L und eine nahezu identische Adsorptionseenthalpie von etwa 49 kJ/mol im Bereich geringster Beladungen auf. Die gute Übereinstimmung der Adsorptionseenthalpien lässt sich auf die sehr weitgehende Dealuminierung des HiSiv 3000 zurückführen. Infolgedessen befinden sich nur sehr wenige Kationen im Zeolith, sodass kein signifikanter Beitrag der Quadrupol-Kation-Wechselwirkung auftritt und die Adsorption von Dispersions- und Induktionswechselwirkungen dominiert wird.

Im Vergleich zu den linearen Kohlenwasserstoffen sind die Adsorptionseenthalpien der zyklischen Kohlenwasserstoffe mit 12 kJ/mol um etwa ein Fünftel geringer. Die Differenz der Adsorptionseenthalpien lässt sich vermutlich auf die räumliche Anordnung der Ringstruktur der zyklischen Kohlenwasserstoffe in den tunnelförmigen Poren zurückführen. Während sich vier der fünf C-Atome in der Nähe der Porenwand befinden und ähnlich starke Dispersions- und Induktionswechselwirkungen wie bei den linearen Moleküle auftreten, liegt das fünfte C-Atom

ungefähr in der Mitte des Porenquerschnitts und bildet infolge des größeren Abstands zur Oberfläche schwächere Wechselwirkungen aus.

Mit zunehmender Beladung zeigen alle Adsorptive bis zum Einsetzen der Kapillarkondensation eine beladungsunabhängige Adsorptionseenthalpie. Die über den gesamten Beladungsbereich konstante Adsorptionseenthalpie lässt sich darauf zurückführen, dass die Moleküle in den tunnelförmigen Poren lediglich eine Monoschicht ausbilden können und sich zu benachbarten Molekülen mit der Stirnseite anordnen, sodass der energetische Beitrag von lateralen Wechselwirkungen vernachlässigbar gering ist.

Aktivkohle Norit R1 Extra

Die Gleichgewichtsdaten der Sorptionsmessungen von n-Pentan, 1-Penten, Cyclopentan, Cyclopenten und Neopentan sind in Abbildung 55 dargestellt. Die Adsorptionisothermen im linken Diagramm zeigen, dass im Vergleich zu den linearen Kohlenwasserstoffen die Beladung beim Neopentan geringer und bei den zyklischen Kohlenwasserstoffen höher ist. Die geringere Beladung beim Neopentan lässt sich wahrscheinlich damit erklären, dass der kritische Durchmesser mit 6,2 Å in derselben Größenordnung wie die Porenweite der Mikroporen liegt, wodurch in den kleinsten Mikroporen ein sterischer Ausschlusseffekt auftreten kann. Bei den zyklischen Molekülen hingegen lassen die höheren Beladungen eine kompaktere Anordnung der Moleküle in den Poren vermuten.

Während die Werte von b_L bei den zyklischen und linearen Kohlenwasserstoffen sehr ähnlich sind, weist Neopentan einen geringeren Wert auf. Die Adsorptionseenthalpie von Cyclopenten im Bereich geringster Beladung ist geringfügig höher als bei Cyclopentan. Da die Differenz der Adsorptionseenthalpien jedoch im Bereich der möglichen Fehler liegt, lässt sich ein signifikanter Beitrag von π - π -Wechselwirkungen zwischen der C=C-Doppelbindung des Cyclopentens und den π -Elektronen der graphitähnlichen Struktur wie bereits bei den 1-Alkenen nicht nachweisen.

Im Vergleich zu den Adsorptionseenthalpien der linearen und zyklischen Kohlenwasserstoffe weist Neopentan mit etwa 45 kJ/mol eine um 10 kJ/mol geringere Adsorptionseenthalpie und somit schwächere Wechselwirkungen bei der Adsorption auf. Die geringere Stärke der Wechselwirkungen lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass infolge des sterischen Ausschlusseffektes die energetisch hochwertigsten Adsorptionsplätze in den schmalen Mikroporen nicht besetzt werden können. Die ersten Adsorpt-Moleküle adsorbieren demnach in Poren mit einer größeren Porenweite auf energetisch geringerwertigen Plätzen.

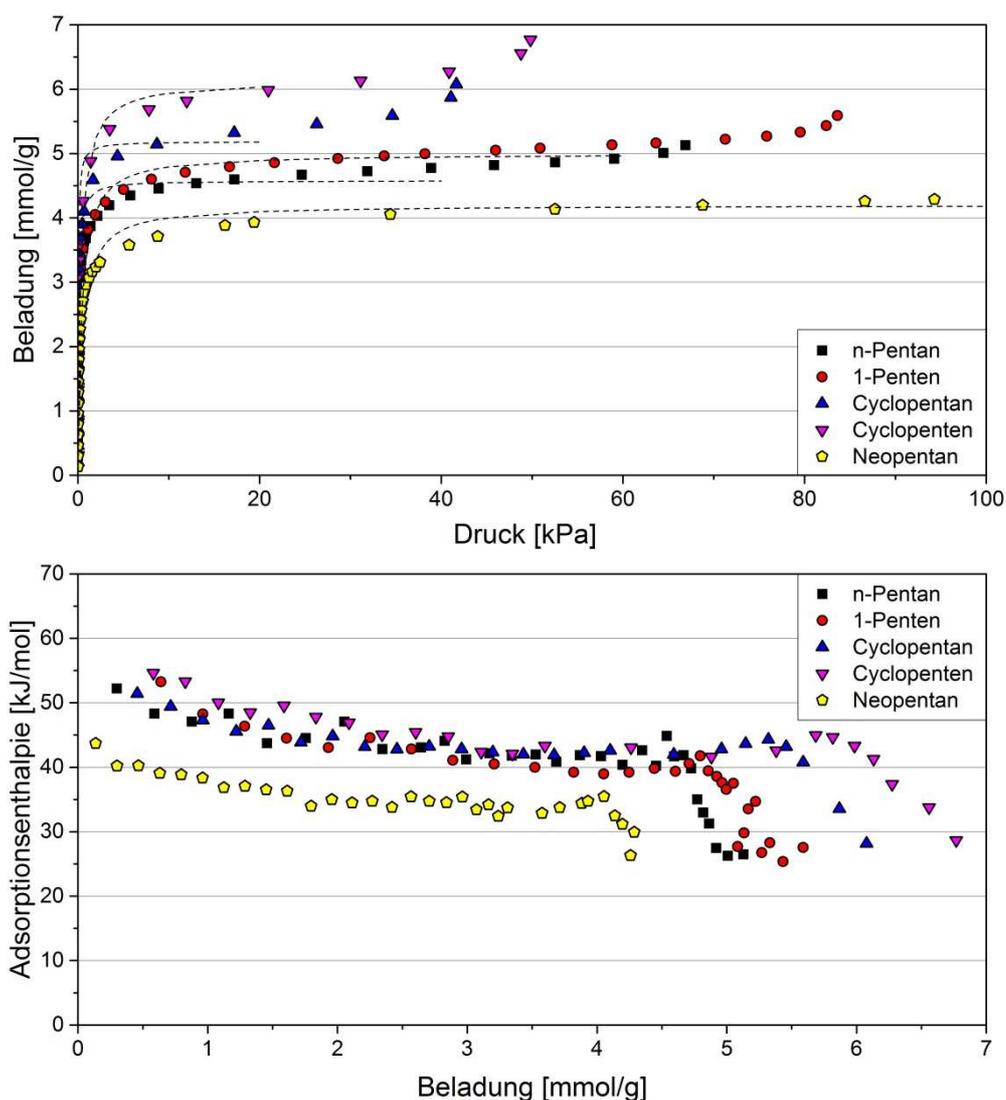


Abbildung 55: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Pentan, 1-Penten, Neopentan, Cyclopentan und Cyclopenten an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C

Mit zunehmender Beladung nimmt bei allen Adsorptiven die Adsorptionseenthalpie zunächst in gleicher Weise ab, geht danach in ein Plateau über und steigt über einen kurzen Beladungsbereich geringfügig an, bevor die Kapillarkondensation einsetzt. Die Abnahme der Adsorptionseenthalpie lässt sich wie bei den homologen Reihen der n-Alkane und 1-Alkene auf die multimodale Porenverteilung zurückführen, bei der mit zunehmender Beladung energetisch geringer wertige Adsorptionsplätzen besetzt werden. Im Bereich des Plateaus kompensiert vermutlich die Zunahme der anziehenden lateralen Wechselwirkungen den energetischen Beitrag der abnehmenden Stärke der Wechselwirkungen mit der Oberfläche der Aktivkohle. Der Anstieg im Anschluss an das Plateau bestärkt die Vermutung, dass bei weiterer Zunahme der Beladung die stärkeren lateralen Wechselwirkungen die Abnahme der Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekülen und Oberfläche überkompensieren. Diese These wurde bereits bei der Adsorption der n-Alkanen und 1-Alkenen an der Aktivkohle Norit R1 Extra aufgestellt.

5.1.4 Adsorption von C6-Kohlenwasserstoffen

Zeolith 13X-APG

Die Gleichgewichtsdaten der Adsorptionsmessungen der C6-Kohlenwasserstoffe n-Hexan, 1-Hexen, Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol sind in Abbildung 56 dargestellt. Die Langmuir-Parameter b_L und X_{Mon} , die sich aus der Anpassung der Langmuir-Gleichung an die Adsorptionsgleichgewichte von Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol ergeben, sind in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol

	13X-APG		HiSiv 3000		Norit R1 Extra	
	b_L [1/kPa]	X_{mon} [mmol/g]	b_L [1/kPa]	X_{mon} [mmol/g]	b_L [1/kPa]	X_{mon} [mmol/g]
Cyclohexan	549,930	1,614	423,970	0,759	198,789	4,243
Cyclohexen	1189,625	1,714	380,141	0,877	226,400	5,197
Benzol	1060,952	2,107	117,351	1,144	238,287	6,011

Bei der Adsorptionsisotherme von Benzol zeigt sich im Vergleich zu den übrigen C6-Kohlenwasserstoffen ein deutlich höheres Beladungsplateau. Die höhere Kapazität des Benzols lässt sich dabei vermutlich durch eine kompaktere räumliche Anordnung der planaren Benzol-Moleküle zueinander erklären.

Die Werte für b_L und die Adsorptionseenthalpien im geringen Beladungsbereich zeigen die gleiche Abfolge wie bei den C5-Kohlenwasserstoffen. Während sich die geringeren Adsorptionseenthalpien bei den zyklischen im Vergleich zu den linearen Kohlenwasserstoffen auf die energetisch weniger günstige Anordnung infolge der starren Ringstruktur zurückführen lassen, resultieren die höheren Adsorptionseenthalpien der beiden Alkene im Vergleich zu den beiden Alkanen aus den zusätzlichen Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen.

Die Adsorptionseenthalpie des aromatischen Benzols ist der Adsorptionseenthalpie des Cyclohexens sehr ähnlich. Das delokalisierte π -Elektronensystem des Benzols scheint demnach im Vergleich zu der einfachen π -Bindung des Cyclohexens bei der Adsorption am 13X-APG keinen weiteren energetischen Beitrag zu leisten. Auch Benzol hat eine niedrigere Adsorptionseenthalpie als das lineare 1-Hexen. Dies bestärkt die Vermutung einer weniger günstigeren räumlichen Anordnung von Molekülen mit einer starren Ringstruktur an der Oberfläche des Zeolithen.

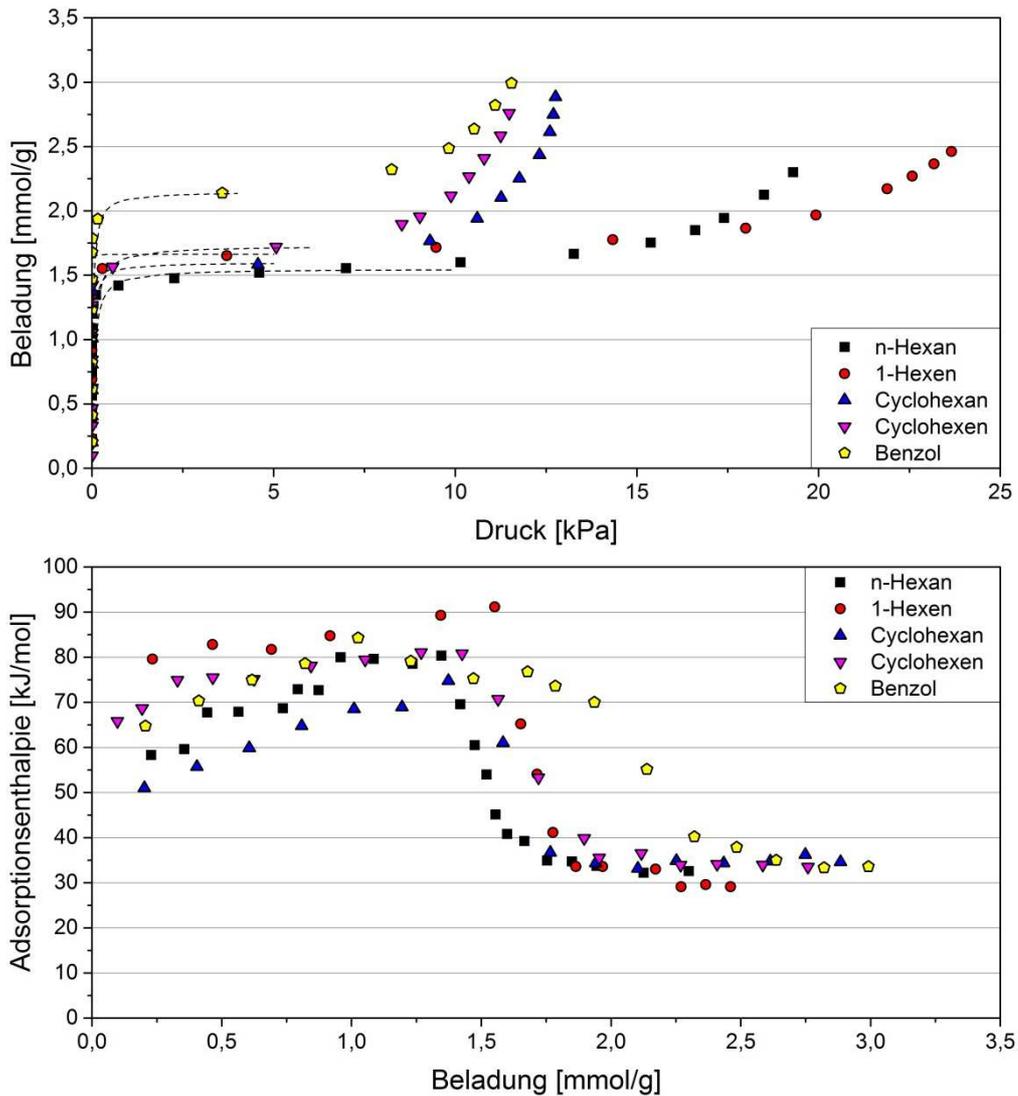


Abbildung 56: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Hexan, 1-Hexen, Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol am Zeolith 13X-APG bei 25°C

Bei allen Adsorptiven steigt die Adsorptionseenthalpie infolge von anziehenden lateralen Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen mit zunehmender Beladung an und sinkt bei hohen Beladungen infolge der Kapillarkondensation auf die Verdampfungsenthalpie ab. Der Anstieg der Adsorptionseenthalpie infolge der anziehenden lateralen Wechselwirkungen ist bei Hexan und Cyclohexan mit etwa 22 kJ/mol am stärksten ausgeprägt. Bei Benzol und Cyclohexen ist der Anstieg mit etwa 15 kJ/mol um 7 kJ/mol geringer, da mit zunehmender Beladung der energetische Beitrag der Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen abnimmt. Durch die günstige räumliche Anordnung der ersten 1-Hexen-Moleküle an der Oberfläche des Zeolithen sind die daraus resultierenden Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen im Bereich geringster Beladung stärker als bei Benzol und Cyclohexen. Infolgedessen nimmt der Beitrag der Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen bei 1-Hexen stärker ab, sodass die beladungsabhängige Zunahme der Adsorptionseenthalpie mit etwa 11 kJ/mol um weiterer 4 kJ/mol geringer ist.

Zeolith HiSiv 3000

In Abbildung 57 sind die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen von n-Hexan, 1-Hexen, Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol an dem Zeolith HiSiv 3000 dargestellt. Während das Beladungsplateau von Benzol in der gleichen Größenordnung wie bei n-Hexan und 1-Hexen liegt, treten bei Cyclohexan und Cyclohexen geringere Beladungen auf. Die aliphatisch zyklischen C6-Kohlenwasserstoffe Cyclohexan und Cyclohexen verhalten sich demnach bei der Adsorption anders als die entsprechenden C5-Kohlenwasserstoffe Cyclopentan und Cyclopenten, deren Beladung geringfügig höher ist als die Beladung der linearen Adsorptive. Der Unterschied lässt sich vermutlich auf die Größe der Moleküldurchmesser zurückführen. Da die kritischen Durchmesser der zyklischen C6-Kohlenwasserstoffe (Tabelle 6) in der Größenordnung der Porendurchmesser des HiSiv 3000 liegen, scheint eine sterische Hinderung bei der Adsorption vorzuliegen. Die Moleküle adsorbieren vermutlich hauptsächlich in den gradlinigen Poren mit dem größeren Tunnelquerschnitt von $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ (vgl. Kapitel 4.1.1).

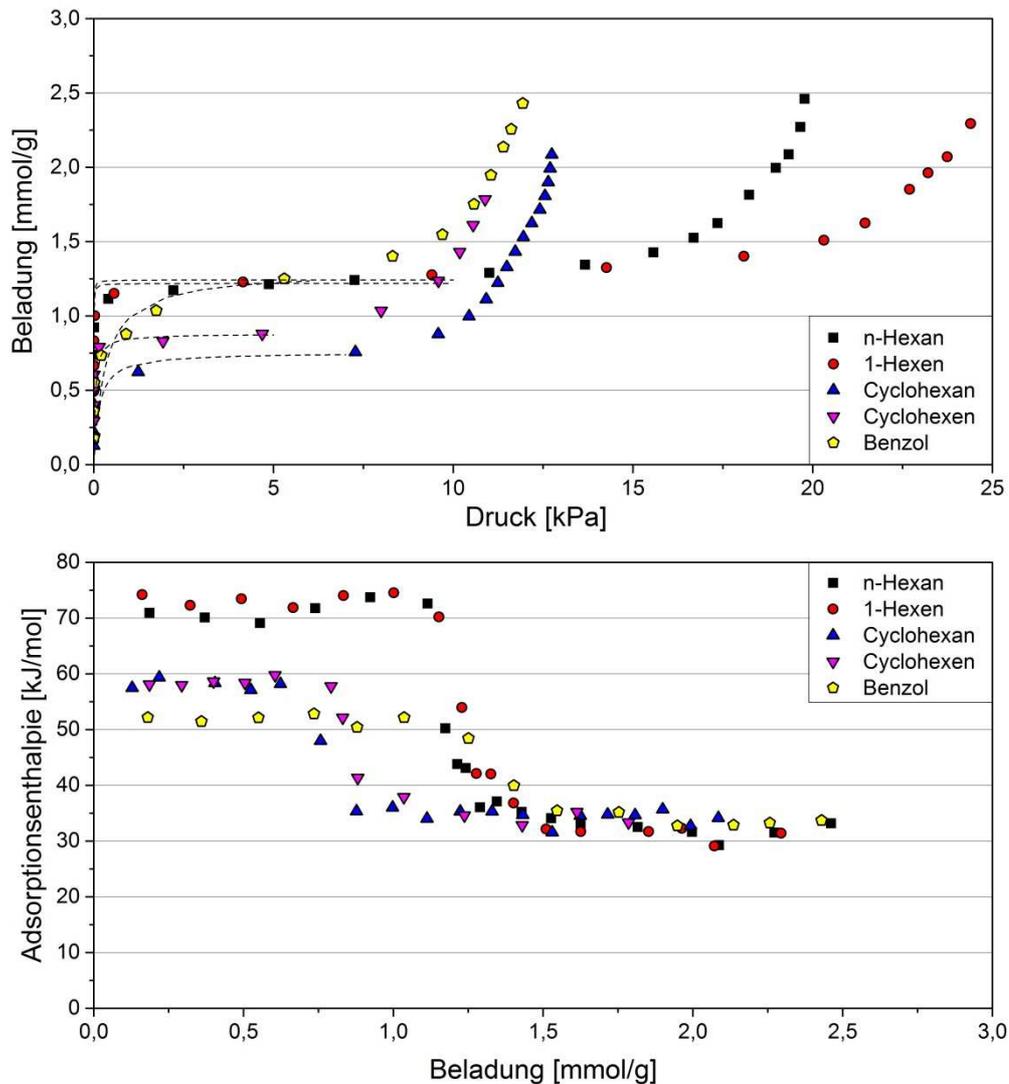


Abbildung 57: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Hexan, 1-Hexen, Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol am Zeolith HiSiv 3000 bei 25°C

Sowohl die Werte für b_L als auch die Adsorptionseenthalpien sind bei n-Hexan und 1-Hexen sowie bei Cyclohexan und Cyclohexen jeweils nahezu identisch. Somit scheint der energetische Beitrag von Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen infolge der weitgehenden Dealuminiierung des Zeolithen vernachlässigbar gering zu sein.

Im Vergleich zu den linearen Kohlenwasserstoffe zeigen die aliphatisch zyklischen Kohlenwasserstoffe geringere und Benzol die geringsten Adsorptionseenthalpien. Die geringeren Adsorptionseenthalpien bei den zyklischen Kohlenwasserstoffen lassen sich vermutlich wie bei der Adsorption der C5-Kohlenwasserstoffe auf die ungünstigere räumliche Anordnung der Ringstruktur in den tunnelförmigen Poren zurückführen. Während sich vier der sechs C-Atome in der Nähe der Oberfläche des Zeolithen befinden und Dispersions- und Induktionswechselwirkungen ausbilden, ist der Abstand bei den übrigen zwei C-Atomen größer und die resultierende Stärke der Wechselwirkungen schwächer. Im Falle des planaren Benzols liegen die zwei C-Atome wahrscheinlich in der Mitte des Porenquerschnitts. Infolgedessen ist der Abstand zur Oberfläche größer als bei Cyclohexan und Cyclohexen, wodurch die resultierenden Wechselwirkungen schwächer sind und zu einer geringeren Adsorptionseenthalpie führen.

Die bis zum Einsetzen der Kapillarkondensation konstanten Adsorptionseenthalpien bei allen Adsorptiven lassen sich wie bei allen vorausgegangenen Adsorptionmessungen am HiSiv 3000 auf die „end-to-end“ Anordnung benachbarter Moleküle und die daraus resultierenden kaum vorhandenen lateralen Wechselwirkungen zurückführen.

Aktivkohle Norit R1 Extra

Die Sorptionsisothermen und beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien der C6-Kohlenwasserstoffe an der Aktivkohle Norit R1 Extra sind in Abbildung 58 dargestellt. Die Beladungen bei den zyklischen Adsorptiven sind wie im Falle der C5-Kohlenwasserstoffe höher als bei den linearen Adsorptiven. Die höheren Beladungen lassen eine kompaktere Anordnung der Moleküle in den Poren der Aktivkohle vermuten. Beim planaren Benzol scheint dabei die Packungsdichte am größten zu sein, sodass die höchste Beladung gefunden wird.

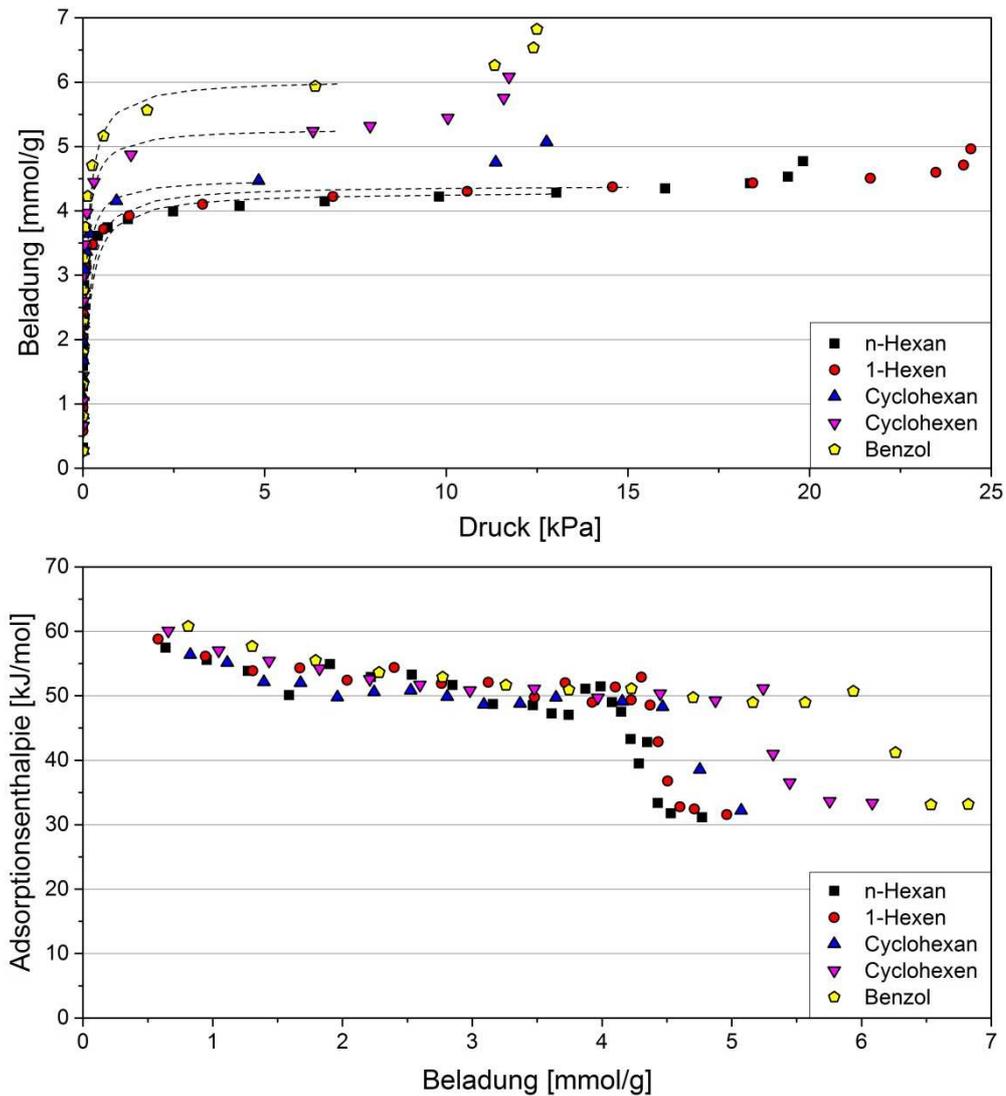


Abbildung 58: Adsorptionsisothermen (oben) und beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien (unten) von n-Hexan, 1-Hexen, Cyclohexan, Cyclohexen und Benzol an der Aktivkohle Norit R1 Extra bei 25°C

Sowohl die Werte von b_L als auch die Adsorptionseenthalpien liegen bei allen Adsorptiven in der gleichen Größenordnung. Für die Adsorptionseenthalpien ist dabei zu beachten, dass jeweils der erste Gleichgewichtspunkt infolge einer sehr langsamen Kinetik nicht ausgewertet werden konnte (vgl. 4.7 Grenzen der Messmethode). Da die Differenzen der dargestellten Adsorptionseenthalpien im Bereich der möglichen Messfehler liegen, kann kein signifikanter Einfluss von π - π -Wechselwirkungen bei der Adsorption von 1-Hexen, Cyclohexen und Benzol nachgewiesen werden. Somit scheinen weder die C=C-Doppelbindung beim 1-Hexen und Cyclohexen noch das delokalisierte π -Elektronensystem des Benzols die Adsorption an der Aktivkohle Norit R1 Extra zu begünstigen.

Die Literatur zeigt in Bezug auf den energetischen Beitrag von π - π -Wechselwirkungen bei der Adsorption von C6-Kohlenwasserstoffen an Aktivkohlen kein einheitliches Bild. Während die Adsorptionseenthalpie im geringen Beladungsbereich von Benzol im Vergleich zu n-Hexan

bei Diaz et al. [44] höher ist, publizieren Wang et al. [55] höhere Werte bei n-Hexan im Vergleich zu Benzol.

Mit zunehmender Beladung nehmen die Adsorptionseenthalpien infolge der multimodalen Porenverteilung und der resultierenden energetischen Heterogenität der Aktivkohle ab. Erst beim Einsetzen der Mehrschichtadsorption zeigt die Adsorptionseenthalpie aufgrund von anziehenden lateralen Wechselwirkungen zunächst ein Plateau und anschließend einen leichten Anstieg, bevor die Kapillarkondensation einsetzt und die Adsorptionseenthalpie auf den Wert der Verdampfungseenthalpie abnimmt.

5.1.5 Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse

Die Ergebnisse der systematischen Studie zeigen, dass die Stärke der auftretenden Wechselwirkungen bei der Adsorption und die resultierende Adsorptionseenthalpie von einer Vielzahl an Effekten, die sich gegenseitig überlagern, beeinflusst werden. Die dominierenden Effekte stellen dabei die Porengrößenverteilung, die Oberflächenchemie, die Anordnung der Moleküle an der Oberfläche und – im Falle der Mehrschichtadsorption – an bereits adsorbierte Moleküle sowie die lateralen Wechselwirkungen dar. Im Folgenden sind wichtige Erkenntnisse zusammengefasst, die speziell für die hier untersuchten Stoffsysteme zutreffen:

- Die Adsorptionseenthalpie im Bereich geringster Beladungen nimmt bei linearen Kohlenwasserstoffen mit der Anzahl der C-Atome an allen Adsorbentien inkrementell zu.
- Bei der Adsorption an Faujasit- und ZSM5- (MFI)-Zeolithen können sich lineare Moleküle günstiger anordnen als zyklische Moleküle. Bei der Aktivkohle ist dieser Unterschied nicht erkennbar.
- Alkene und Benzol können mit den Kationen im Zeolith energetisch hochwertige Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen eingehen. Mit der graphitähnlichen Struktur der Aktivkohle werden keine spezifischen π - π -Wechselwirkungen ausgebildet.
- Beim Faujasit-Zeolith nimmt der energetische Beitrag von lateralen Wechselwirkungen mit zunehmender Beladung zu. Gleichzeitig sinkt der Einfluss von Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen mit der Beladung.
- Beim MFI-Zeolith ist die Adsorptionseenthalpie infolge der „end-to-end“ Anordnung der Moleküle und der weitgehenden Dealuminierung beladungsunabhängig.
- Bei der Aktivkohle nimmt die Stärke der Wechselwirkungen mit der energetisch heterogenen Oberfläche mit zunehmender Beladung ab. Gleichzeitig steigt der Einfluss der lateralen Wechselwirkungen mit der Beladung.
- Bei hohen Relativdrücken fällt infolge der Kapillarkondensation die Adsorptionseenthalpie auf den Wert der Verdampfungseenthalpie ab.

5.2 Abschätzung energetischer Beiträge von Wechselwirkungen

Während in Kapitel 5.1 die Diskussion von Wechselwirkungen weitestgehend qualitativ erfolgte, wird in einem zweiten Schritt eine Methode vorgeschlagen, mit der sich energetische Beiträge von Wechselwirkungen quantitativ abschätzen lassen. Die Abschätzung der energetischen Beiträge erfolgt durch den Vergleich der AdsorptionSENTHALPIEN von Stoffsystemen, bei denen sich jeweils nur eine Wechselwirkungsart ändert. Die Methode wird anhand der AdsorptionSMESSUNGEN von Propan, Propen, n-Pentan und 1-Penten an den Faujasit Zeolithen NaMSX K, NaY K, Ca(60)MSX K und Ca(75)MSX K demonstriert.

5.2.1 Eigenschaften der eingesetzten Faujasit-Zeolithe

Während die Oberflächen und Porenvolumina (siehe Tabelle 2) sowie die Porengrößenverteilungen (siehe Abbildung 24) der verwendeten Faujasit-Zeolithe vergleichbar sind, treten Unterschiede in der Art, Anzahl und Verteilung der Kationen auf. Im Vergleich zum NaMSX K ist das Modul beim NaY K erheblich größer, sodass die Anzahl an eingebrachten Kationen deutlich geringer ist. Bei den Zeolithen Ca(60)MSX K und Ca(75)MSX K wurde jeweils ein Teil der einfach positiv geladenen Natrium-Kationen gegen die zweifach positiv geladenen Calcium-Kationen ausgetauscht, sodass diese Misch-Zeolithe über zwei unterschiedliche Arten von Kationen verfügen.

Die Anzahl der Kationen bei den Zeolithen NaMSX K und NaY K entspricht der Anzahl der Aluminium-Atome und lässt sich aus dem Modul und den insgesamt in einer Einheitszelle vorhandenen 192 Si- und Al-Atomen berechnen. Zur Berechnung der Anzahl an Natrium- und Calcium-Kationen bei den Zeolithen Ca(60)MSX K und Ca(75)MSX K muss neben dem Modul das Verhältnis von Natrium- zu Calcium-Kationen berücksichtigt werden. Für die verwendeten Faujasit-Zeolithe ist die Anzahl der Kationen pro Einheitszelle in Tabelle 15 angegeben.

Aus der Anzahl an Kationen lässt sich in einem weiteren Schritt die Verteilung der Kationen auf die Kationenplätze I, I', II, II' und III bestimmen. Von besonderem Interesse ist dabei die Anzahl der Kationen auf den Plätzen II und III, mit denen die Adsorpt-Moleküle bei der Adsorption an Faujasit-Zeolithen wechselwirken können (siehe Abschnitt 4.1.1). Da in der Literatur keine einheitliche Berechnungsvorschrift zur Verteilung von Kationen in Faujasit-Zeolithen gefunden werden konnte, wurde die Verteilung der Kationen in Tabelle 15 auf Grundlage von Literaturdaten [75, 89, 90, 111, 112] und unter Berücksichtigung der Verteilungsvorschrift in Kapitel 4.1.1 bestimmt, sodass die Werte ausschließlich als Abschätzung betrachtet werden sollten.

Tabelle 15: Verteilung der Kationen (Natrium/Calcium) auf die Kation-Plätze in den Faujasit-Zeolithen in Anlehnung an [75, 89, 90, 111, 112]

Zeolith	Kationen	I	I'	II	II'	III
NaMSX K	89/0	4/0	35/0	33/0	–	17/0
NaY K	54/0	7/0	13/0	34/0	–	–
Ca(60)MSX K	22/32	5/5	6/13	11/7	0/7	–
Ca(75)MSX K	12/37	5/6	3/10	4/13	0/8	–

5.2.2 Gleichgewichtsdaten

Die Beladungen werden aus der gewohnten Einheit mmol/g in der Einheit Moleküle pro Einheitszelle umgerechnet. Damit lässt sich die Anzahl der adsorbierten Moleküle mit der berechneten Anzahl der verfügbaren Kationen auf den Plätzen II und III vergleichen. Dies ermöglicht ein tieferes Verständnis der Anordnung der Adsorpt-Moleküle in den Faujasit-Zeolithen und erlaubt Rückschlüsse auf die Art der auftretenden Wechselwirkungen.

Für jeden Faujasit-Zeolith wird über die Summenformel (Gleichung 4.1), das Modul und das Verhältnis von Natrium- zu Calcium-Kationen die Anzahl aller Atome pro Einheitszelle berechnet. Wird die Anzahl der Atome mit der jeweiligen Atommasse multipliziert und alle Teilmassen anschließend addiert, ergibt sich die Gesamtmasse einer Einheitszelle m_{EZ} (siehe Tabelle 23 im Anhang). Die Beladung in Moleküle/Einheitszelle des n-ten Adsorptionsschrittes $n^*_{Ads}(n)$ ergibt sich nach Gleichung 5.1 aus der Multiplikation der Beladung in der Einheit mmol/g, die um den Binderanteil w_{Binder} von 18,75 Massenprozent korrigiert wird, mit der Gesamtmasse einer Einheitszelle und der Avogadro-Konstanten N_A .

$$n^*_{Ads}(n) = \frac{n_{Ads}(n)}{1 - w_{Binder}} \cdot m_{EZ} \cdot N_A \quad 5.1$$

Die Korrektur der Beladung um den Binderanteil ist notwendig, da sich die Beladung in der Einheit mmol/g auf die Gesamtmasse des Zeolithen und in der Einheit Moleküle/Einheitszelle lediglich auf das Mikroporenvolumen der zeolithischen Struktur ohne den mesoporösen Binder bezieht.

Die beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien der Adsorptionmessungen von Propan, Propen, n-Pentan und 1-Penten an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K, NaY K, Ca(60)MSX K und Ca(75)MSX K sind in Abbildung 59 dargestellt. Zusätzlich sind die gesamte Anzahl an Kationen auf den Plätzen II und III (gestrichelte Linien) sowie die darin enthaltene Anzahl an Calcium-Kationen auf den entsprechenden Kation-Plätzen (gepunktete Linien) eingetragen. In Abbildung 66 (im Anhang) sind die Sorptionsisothermen dargestellt. Die Adsorptionsegleichgewichte wurden dabei mit der Hill-de-Boer-Gleichung angepasst, um den bei einigen

Stoffsystemen auftretenden S-förmigen Verlauf der Isothermen beschreiben zu können. Die angepassten Isothermen-Parameter sind in Tabelle 24 (im Anhang) angegeben.

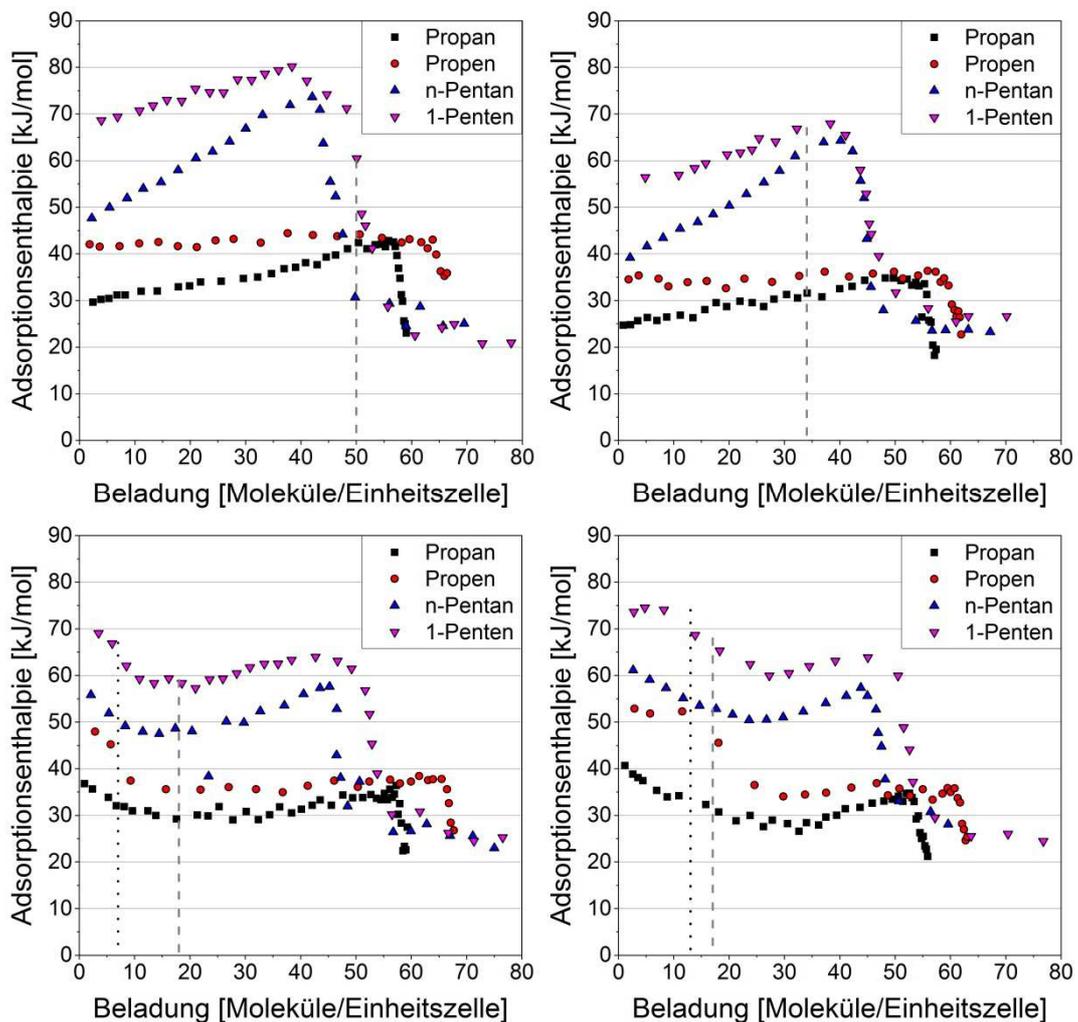


Abbildung 59: Beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien von Propan, Propen, n-Pentan und 1-Penten an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K (oben links), NaY K (oben rechts), Ca(60)MSX K (unten links) und Ca(75)MSX K (unten rechts) bei 25°C; zusätzlich ist die Anzahl an Kationen auf den Plätzen II und III (gestrichelte Linie) und die darin enthaltene Anzahl an Calcium-Kationen (gepunktete Linie) aufgetragen

Bei allen Faujasit-Zeolithen ist die Adsorptionseenthalpie im Bereich geringster Beladung von n-Pentan im Vergleich zu Propan und von 1-Penten im Vergleich zu Propen infolge der höheren Polarisierbarkeit und der größeren Anzahl an Bindungsstellen höher. Zudem weisen die 1-Alkene im Vergleich zu den n-Alkanen gleicher Kettenlänge jeweils höhere Adsorptionseenthalpien auf.

Die beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien am NaMSX K zeigen qualitativ eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen am Typ X Faujasit-Zeolith 13X-APG (Kapitel 5.1.1 und 5.1.2), der ein vergleichbares Modul besitzt. Der Zeolith NaMSX K verfügt über 50 Kationen auf den Plätzen II und III. Die Kapillarkondensation, die durch den rapiden Abfall der Adsorptionseenthalpie angezeigt wird, setzt bei den C5-Kohlenwasserstoffen bei etwas

weniger als 50 Adsorpt-Molekülen ein. Bei den C3-Kohlenwasserstoffen werden etwas mehr als 50 Moleküle adsorbiert, bevor die Kapillarkondensation einsetzt.

Während die beladungsabhängigen Verläufe am NaY K und am NaMSX K qualitativ vergleichbar sind, weist der dealuminierte NaY K bei allen Adsorptiven über den gesamten Beladungsbereich geringere Werte der Adsorptionseenthalpie auf. Die geringeren Adsorptionseenthalpien lassen sich vermutlich auf die geringere Anzahl an Kationen und die daraus resultierenden schwächeren Wechselwirkungen zurückführen.

Die Misch-Zeolithe Ca(60)MSX K und Ca(75)MSX K zeigen infolge der Anwesenheit der zweiwertigen Calcium-Kationen im Bereich geringster Beladungen höhere Adsorptionseenthalpien und einen abweichenden beladungsabhängigen Verlauf.

Bei den Adsorptionmessungen am Ca(60)MSX K zeigt sich bei allen Adsorptiven ein komplexer, aber sehr ähnlicher Verlauf. Die Adsorptionseenthalpie fällt mit der Beladung zunächst ab, bildet im Weiteren ein Plateau aus und steigt danach an. Schließlich fällt sie infolge der Kapillarkondensation auf die Verdampfungseenthalpie ab. Die anfängliche Abnahme der Adsorptionseenthalpie lässt sich auf die mit zunehmender Beladung energetisch weniger günstige Anordnung der Moleküle an die wenigen Calcium-Kationen im Zeolith und die daraus resultierende abnehmende Stärke der Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen zurückführen. Das Plateau bildet sich aus, nachdem die Adsorptionsplätze an den Calcium-Kationen besetzt sind. In diesem Beladungsbereich kompensieren sich wahrscheinlich die Zunahme der lateralen Wechselwirkungen und die abnehmende Stärke der Wechselwirkungen mit der Oberfläche des Zeolithen. Bei weiterer Zunahme der Beladung tritt eine Überkompensation der lateralen Wechselwirkungen auf, in deren Folge die Adsorptionseenthalpie ansteigt.

Bei den Adsorptionmessungen am Ca(75)MSX K unterscheiden sich die Verläufe der Adsorptionseenthalpien der n-Alkane und 1-Alkene. Die beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien der n-Alkane am Ca(75)MSX K zeigen einen vergleichbaren Verlauf wie bei den Adsorptionmessungen am Ca(60)MSX K. Die Adsorptionseenthalpien der 1-Alkene am Ca(75)MSX K hingegen bilden bis zu einer Beladung von etwa 13 Molekülen/Einheitszelle ein Plateau aus, da sich alle Adsorpt-Moleküle vermutlich auf energetisch wertvollen Adsorptionsplätzen direkt an den 13 Calcium-Kationen, die sich auf den Kation-Plätzen II befinden, anordnen können. Danach zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie bei den n-Alkanen. Die Adsorptionseenthalpie fällt mit zunehmender Beladung, da die Anordnung von weiteren Adsorpt-Molekülen energetisch weniger günstig ist und die Stärke der Wechselwirkungen abnimmt. Aufgrund des zunehmenden energetischen Beitrags von lateralen Wechselwirkungen bildet die Adsorptionseenthalpie mit zunehmender Beladung zunächst ein Plateau aus und steigt anschließend infolge einer Überkompensation bis zum Einsetzen der Kapillarkondensation an.

5.2.3 Annahmen und Vereinfachungen

Die qualitative Diskussion der Adsorptionseenthalpien hat gezeigt, dass eine Vielzahl von Effekten die Stärke der auftretenden Wechselwirkungen beeinflusst und sich verschiedene Wechselwirkungen überlagern können. Infolgedessen müssen einige Annahmen und Vereinfachungen getroffen werden, um die Adsorptionseenthalpie quantitativ abschätzen zu können.

Zunächst werden die Wechselwirkungen im Bereich geringster Beladung bei den Adsorptionsmessungen der n-Alkane Propan und n-Pentan an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K und NaY K betrachtet. Infolge der geringen Anzahl an Adsorpt-Molekülen kann angenommen werden, dass sich keine lateralen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ausbilden. Da Propan und n-Pentan ausschließlich σ -Bindungen besitzen, bilden sich bei der Adsorption lediglich Dispersions- und Induktionswechselwirkungen mit den Kationen auf den Plätzen II und III oder den räumlich vorstehenden Sauerstoffatomen der Si-O-Si- bzw. Si-O-Al-Bereiche aus. Von Yang et al. [75] wird vereinfachend angenommen, dass infolge der räumlichen Anordnung der Adsorpt-Moleküle an den Kationen die Induktionswechselwirkungen den dominierenden Wechselwirkungsmechanismus darstellen und die Dispersionswechselwirkungen mit den Kationen vernachlässigt werden können. Zudem wird angenommen, dass die Sauerstoffatome in den Si-O-Si- bzw. Si-O-Al-Bereichen mit den Alkan-Molekülen im Vergleich zu den Dispersionswechselwirkungen lediglich sehr schwache Induktionswechselwirkungen ausbilden, sodass diese nach Yang et al. ebenfalls vernachlässigt werden können. Somit setzt sich die Adsorptionseenthalpie im geringen Beladungsbereich näherungsweise aus den energetischen Beiträgen der Induktionswechselwirkungen mit den Kationen und der Dispersionswechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen zusammen. Neben dem Ansatz von Yang et al. lassen sich in der Literatur auch komplexere Beschreibungen von Wechselwirkungen bei der Adsorption an Faujasit-Zeolithen finden. Beispielsweise verwenden Fuchs et al. [113] bei der Simulation von Adsorptiongleichgewichten an Zeolithen halbempirisch entwickelte Kraftfelder zur Beschreibung aller auftretender Wechselwirkungen. Für die Schätzung der energetischen Beiträge der Wechselwirkungen wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch ausschließlich der Ansatz von Yang et al. verfolgt.

Da die verwendeten Faujasit-Zeolithe dieselbe Porenstruktur und die gleiche Anzahl an Sauerstoffatomen pro Einheitszelle besitzen, wird angenommen, dass die räumliche Anordnung der Alkan-Moleküle an den Sauerstoffatomen jeweils vergleichbar ist und die resultierenden Dispersionswechselwirkungen bei allen Zeolithen energetisch gleichwertig sind. Unter diesen Annahmen ist die Differenz der anfänglichen Adsorptionseenthalpien bei der Adsorption an Faujasit-Zeolithen einzig auf die unterschiedliche Anzahl an Kationen und die daraus resultierenden unterschiedlich starken Induktionswechselwirkungen mit den Molekülen zurückzu-

führen. Für die Abschätzung der energetischen Beiträge wird dabei die Annahme getroffen, dass der energetische Beitrag aller Natrium-Kationen ähnlich ist.

Aufgrund der hohen Anzahl an Sauerstoffatomen wird davon ausgegangen, dass die räumliche Anordnung der Adsorpt-Moleküle an den Sauerstoffatomen auch mit zunehmender Beladung energetisch gleichwertig und der resultierende energetische Beitrag dieser Wechselwirkungen beladungsunabhängig ist. Da die Stärke der Induktionswechselwirkungen maßgeblich von der räumlichen Anordnung der Adsorpt-Moleküle an den Kationen abhängt, müssen bei der Abschätzung der energetischen Beiträge zwei Fälle unterschieden werden. Ist die Anzahl an Kationen in einer Einheitszelle höher als die maximale Anzahl an Adsorpt-Molekülen, wie es beispielsweise beim Stoffsystem 1-Penten am NaMSX K der Fall ist, so wird angenommen, dass sich alle Moleküle energetisch gleichwertig an den Kationen anordnen können und der energetische Beitrag dieser Wechselwirkungen über den gesamten Beladungsbereich konstant ist. Ist die Anzahl an Kationen wie beispielsweise beim Stoffsystem Propan am NaY K geringer als die maximale Anzahl an Adsorpt-Molekülen, wird angenommen, dass der energetische Beitrag der Wechselwirkungen nur so lange konstant ist, bis die Anzahl an adsorbierten Molekülen der Anzahl an Kationen entspricht. Bei höheren Beladungen wird von einer energetisch weniger günstigen Anordnung der Moleküle an den Kationen ausgegangen, wodurch der energetische Beitrag mit zunehmender Beladung abnimmt.

Bei den Adsorptionmessungen der 1-Alkene wird für die Schätzung der energetischen Beiträge angenommen, dass die Dispersions- und Induktionswechselwirkungen aufgrund der gleichen Anzahl an Bindungsstellen sowie der nahezu identischen Polarisierbarkeiten vergleichbar mit denen der n-Alkane gleicher Kettenlänge sind. Die höheren Adsorptionenthalpien im Bereich geringster Beladung können somit einzig auf die zusätzlichen Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Da sich die Adsorpt-Moleküle für die energetisch günstigen Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen mit der Doppelbindung zu den Kationen ausrichten müssen, stellt die räumliche Anordnung einen größeren Einfluss als bei den Induktionswechselwirkungen dar. Während sich die ersten Moleküle optimal ausrichten können, wird aufgrund der verwinkelten Porenstruktur angenommen, dass sich die Moleküle mit zunehmender Beladung energetisch weniger günstig an den Kationen anordnen können. Infolgedessen wird davon ausgegangen, dass die Stärke der Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen im Gegensatz zu den Dispersions- und Induktionswechselwirkungen mit zunehmender Beladung abnimmt.

Trotz der getroffenen Annahmen und Vereinfachungen ist eine Abschätzung der energetischen Beiträge der Wechselwirkungen bei der Adsorption an den Misch-Zeolithen Ca(60)MSX K und Ca(75)MSX K nicht möglich. Durch den teilweisen Austausch von Natrium- durch Calcium-Kationen verfügen die beiden Zeolithe über energetisch unterschiedlich

wertige Plätze, sodass die Oberfläche als energetisch heterogen angesehen werden muss und sich die Stärke der auftretenden Wechselwirkungen mit zunehmender Beladung ändert. Eine Auswertung ist erst dann möglich, wenn zuvor Adsorptionsmessungen an einem vollständig ausgetauschten CaX-Zeolithen durchgeführt werden und die energetischen Beiträge von Induktions- und Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen mit den Calcium-Kationen bekannt sind. Darauf aufbauend lässt sich abschätzen, ob die Moleküle im Anfangsbereich ausschließlich mit Calcium-Kationen wechselwirken oder bereits eine Überlagerung von Wechselwirkungen mit den Natrium-Kationen auftritt.

5.2.4 Methodik zur Abschätzung der energetischen Beiträge

Zur Abschätzung der energetischen Beiträge der Dispersions- und Induktionswechselwirkungen wird für Propan und n-Pentan jeweils im Bereich geringster Beladungen die Differenz der Adsorptionenthalpien $\Delta\Delta h_{Ads}$ zwischen den Zeolithen NaMSX K und NaY K gebildet. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.2.3 getroffenen Annahmen ist die Differenz der Adsorptionenthalpien im Bereich geringster Beladungen ohne den Einfluss lateraler Wechselwirkungen maßgeblich auf die unterschiedliche Anzahl an Kationen ΔN_{Na} und somit auf die unterschiedlichen energetischen Beiträge der Induktionswechselwirkungen zurückzuführen. Der durchschnittliche energetische Beitrag eines Natrium-Kations E_{Na} an den Induktionswechselwirkungen lässt sich nach Gleichung 5.2 bestimmen, indem die Differenz der Adsorptionenthalpien auf die Differenz der Natrium-Kationen ΔN_{Na} auf den Plätzen II und III bezogen wird.

$$E_{Na} = \frac{\Delta\Delta h_{Ads}}{\Delta N_{Na}} \quad 5.2$$

Zur Berechnung der energetischen Beiträge der Induktionswechselwirkungen Δh_{Ind} an den Zeolithen NaMSX K und NaY K wird der für das jeweilige Adsorptiv spezifische energetische Beitrag eines Kations mit der Anzahl der Natrium-Kationen auf den Kation-Plätzen II und III N_{Na} des jeweiligen Zeolithen multipliziert (Gleichung 5.3).

$$\Delta h_{Ind} = E_{Na} \cdot N_{Na} \quad 5.3$$

Unter Verwendung von Gleichung 5.4 lässt sich aus der gemessenen Adsorptionenthalpie im Bereich geringster Beladungen und dem berechneten energetischen Beitrag der Induktionswechselwirkungen der energetische Beitrag der Dispersionswechselwirkungen Δh_{Disp} bestimmen.

$$\Delta h_{Ads} = \Delta h_{Disp} + \Delta h_{Ind} \quad 5.4$$

Bei den Adsorptionsmessungen der n-Alkane ergibt sich der beladungsabhängige energetische Beitrag der lateralen Wechselwirkungen $\Delta h_{lateral}$ durch die Subtraktion der beladungsun-

abhängigen Dispersions- und Induktionswechselwirkungen von der beladungsabhängigen Adsorptionenthalpie. Da der resultierende energetische Beitrag der lateralen Wechselwirkungen beladungsabhängig ist, werden die berechneten Werte jeweils mit einer linearen Funktion angepasst. Der energetische Beitrag der lateralen Wechselwirkungen wird dabei nur für den Beladungsbereich bestimmt, in welchem die Anzahl an Adsorpt-Molekülen noch geringer ist als die Anzahl der Kationen. Eine Betrachtung der lateralen Wechselwirkungen bei wesentlich höheren Beladungen ist nicht möglich, da angenommen wird, dass der energetische Beitrag der Induktionswechselwirkungen mit deutlich zunehmender Beladung abnimmt und somit infolge der Überlagerung beider beladungsabhängiger Beiträge eine quantitative Analyse nicht möglich ist.

Die zusätzlichen energetischen Beiträge der Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen $\Delta h_{Quad-Kat}$ bei der Adsorption der 1-Alkene an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K und NaY K können abgeschätzt werden, indem von der beladungsabhängigen Adsorptionenthalpien der 1-Alkene die berechneten Dispersions- und Induktionswechselwirkungen sowie die beladungsabhängigen lateralen Wechselwirkungen der n-Alkane gleicher Kettenlänge subtrahiert werden. Vergleichbar mit den energetischen Beiträgen der lateralen Wechselwirkungen werden auch die Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen durch eine beladungsabhängige Funktion angepasst.

5.2.5 Energetische Beiträge zur Adsorptionenthalpie

Die Methodik zur Abschätzung der energetischen Beiträge der Wechselwirkungen wird anhand der Adsorptionmessungen der C3-Kohlewasserstoffe Propan und Propen an den Zeolithen NaMSX K und NaY K demonstriert. Die Adsorptionenthalpie im Bereich geringster Beladung ist bei der Adsorptionmessung von Propan am NaMSX K um etwa 4,8 kJ/mol höher als am NaY K. Unter Berücksichtigung der 16 zusätzlichen Natrium-Kationen beim NaMSX K (Tabelle 15) ergibt sich ein durchschnittlicher energetischer Beitrag eines Natrium-Kations an den Induktionswechselwirkungen von 0,299 kJ/mol. Nach Gleichung 5.3 berechnet sich unter Verwendung des durchschnittlichen energetischen Beitrags eines Natrium-Kations sowie der Anzahl der Natrium-Kationen (Tabelle 15) der energetische Beitrag der Induktionswechselwirkungen am NaMSX K zu 14,95 kJ/mol und am NaY K zu 10,17 kJ/mol. Der energetische Beitrag der Dispersionswechselwirkungen, der aus der Differenz zwischen der Adsorptionenthalpie im Bereich geringster Beladung und dem energetischen Beitrag der Induktionswechselwirkungen berechnet wird, wird für beide Zeolithe infolge der gleichen Anzahl an Sauerstoffatomen pro Einheitszelle als gleich angenommen (siehe Kapitel 5.2.3) und beträgt 14,67 kJ/mol. Die lateralen Wechselwirkungen, die aus der Subtraktion der konstanten Dispersions- und Induktionswechselwirkungen von den beladungsabhängigen Adsorpti-

onsenthalpien resultieren, lassen sich in Abhängigkeit der Beladung mit den in Tabelle 16 angegebenen Funktionen berechnen.

Tabelle 16: Energetische Beiträge bei der Adsorption von Propan und Propen an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K und NaY K

Zeolith	E_{Na} [kJ/mol]	Δh_{Ind} [kJ/mol]	Δh_{Disp} [kJ/mol]	$\Delta h_{\text{lateral}}$ [kJ/mol]	$\Delta h_{\text{Quad-Kat}}^1$ [kJ/mol]
NaMSX K	0,299	14,95	14,67	$0,208 n_{\text{Ads}}^*$	$-0,174 n_{\text{Ads}}^* + 12,126$
NaY K	0,299	10,17	14,67	$0,193 n_{\text{Ads}}^*$	$-0,159 n_{\text{Ads}}^* + 8,998$

¹ Ausschließlich bei der Adsorption von Propen

Die energetischen Beiträge der zusätzlichen Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen bei der Adsorption von Propen werden berechnet, indem von den beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien jeweils die aus den Adsorptionseenthalpien von Propan bestimmten Dispersions- und Induktionswechselwirkungen sowie die lateralen Wechselwirkungen subtrahiert werden. In Abhängigkeit der Beladung lassen sich die energetischen Beiträge mit den in Tabelle 16 angegebenen Funktionswerten beschreiben.

Die Adsorptionseenthalpien sowie die berechneten energetischen Beiträge der betrachteten Wechselwirkungsarten sind für die Adsorptionmessungen von Propan und Propen an den Zeolithen NaMSX K und NaY K in Abbildung 60 dargestellt. Zusätzlich ist die Anzahl der Natrium-Kationen auf den Plätzen II und III aufgetragen.

Am NaMSX K sind die energetischen Beiträge von Dispersions- und Induktionswechselwirkungen nahezu identisch. Im Gegensatz dazu sind am NaY K aufgrund der geringeren Anzahl der Natrium-Kationen die energetischen Beiträge der Induktionswechselwirkungen im Vergleich zu den Dispersionswechselwirkungen geringer. Der hohe Beitrag der Dispersionswechselwirkungen deutet darauf hin, dass die Adsorpt-Moleküle sich gut an die räumlich vorstehenden Sauerstoffatome anlagern und somit starke Wechselwirkungen ausbilden können.

Unter der Annahme, dass bei vollständiger Füllung der Superkäfige 3-dimensionale laterale Wechselwirkungen der Adsorpt-Moleküle in alle Richtungen auftreten, kommt der energetische Beitrag der lateralen Wechselwirkungen dem Wert der Verdampfungseenthalpie nahe. Der beladungsabhängige Anstieg der Adsorptionseenthalpie infolge der lateralen Wechselwirkungen zwischen den Propan-Molekülen weist am NaMSX K einen Wert von 13,22 kJ/mol und am NaY K einen Wert von 10,10 kJ/mol auf.

Die Differenz zwischen dem Wert der Verdampfungseenthalpie von Propan (14,81 kJ/mol) und der beladungsabhängigen Zunahme der Adsorptionseenthalpie am NaMSX K ist gering.

Dies lässt sich darauf zurückführen, dass beim NaMSX K die Anzahl der Adsorpt-Moleküle pro Einheitszelle bei vollständiger Füllung der Superkäfige vergleichbar mit der Anzahl der Kationen pro Einheitszelle ist. Wird auf dieser Grundlage eine energetisch weitgehend gleichwertige Anordnung der Adsorpt-Moleküle an der Oberfläche des Zeolithen über den gesamten Beladungsbereich angenommen, sind die resultierenden Dispersions- und Induktionswechselwirkungen nahezu beladungsunabhängig und der Anstieg der Adsorptionseenthalpie entspricht in etwa der Verdampfungsenthalpie.

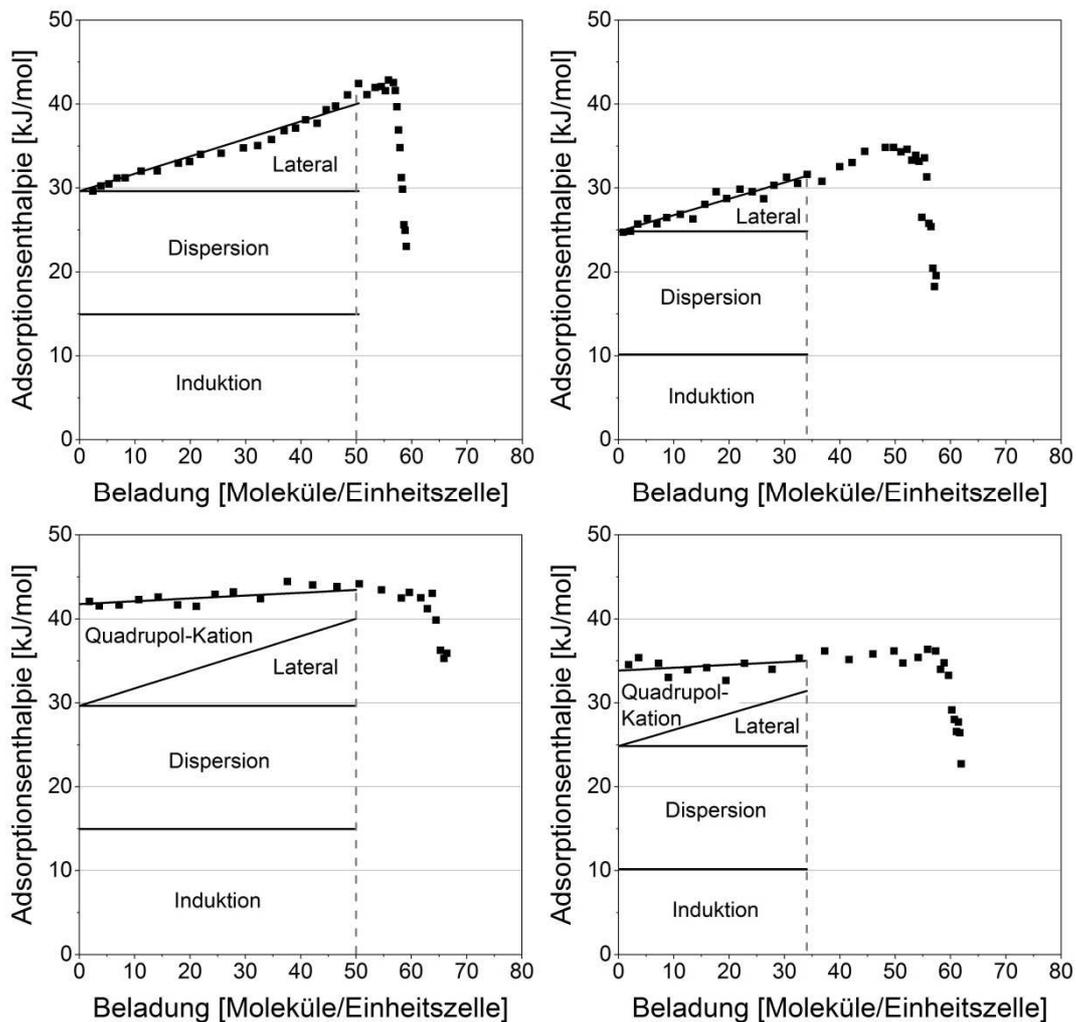


Abbildung 60: Beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien sowie energetische Beiträge der Wechselwirkungen von Propan (oben) und Propen (unten) an den Zeolithen NaMSX K (links) und NaY K (rechts)

Beim NaY K hingegen zeigt sich zwischen dem Wert der Verdampfungsenthalpie und der beladungsabhängigen Zunahme der Adsorptionseenthalpie eine Differenz von 4,71 kJ/mol. Es ist wiederum davon auszugehen, dass der energetische Beitrag der lateralen Wechselwirkungen bei vollständiger Füllung der Superkäfige dem Wert der Verdampfungsenthalpie entspricht und die Stärke der Dispersionswechselwirkungen aufgrund der hohen Anzahl an Sauerstoffatomen wie beim NaMSX K weitestgehend beladungsunabhängig ist. Die auftre-

tende Differenz legt somit nahe, dass der energetische Beitrag der Induktionswechselwirkungen mit zunehmender Beladung geringer wird. Dieser Effekt wird maßgeblich darauf zurückzuführen sein, dass die Anzahl der Moleküle bei vollständiger Füllung der Superkäfuge deutlich größer ist als die Anzahl der Natrium-Kationen auf den Plätzen II und III. Der energetische Beitrag der Induktionswechselwirkungen sollte auch beim NaY K etwa konstant sein, solange die Anzahl der Adsorpt-Moleküle der Anzahl der Kationen auf den Plätzen II und III nicht übersteigt. Anschließend nimmt er vermutlich ab, weil die weiteren Propan-Moleküle sich nicht mehr in energetisch gleichwertiger Weise in der Umgebung der Natrium-Kationen anlagern können.

Die Abnahme des energetischen Beitrags der Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen liegt bei den Adsorptionmessungen von Propen jeweils in derselben Größenordnung wie die Zunahme der lateralen Wechselwirkungen. Da sich die beiden Wechselwirkungsarten gegenseitig kompensieren, sind die Adsorptionenthalpien von Propen am NaMSX K und NaY K über den gesamten Beladungsbereich bis zum Einsetzen der Kapillarkondensation nahezu konstant.

Tabelle 17: Energetische Beiträge bei der Adsorption von n-Pentan und 1-Penten an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K und NaY K

Zeolith	E_{Na} [kJ/mol]	Δh_{Ind} [kJ/mol]	Δh_{Disp} [kJ/mol]	$\Delta h_{lateral}$ [kJ/mol]	$\Delta h_{Quad-Kat}^1$ [kJ/mol]
NaMSX K	0,529	26,45	21,22	$0,638 n_{Ads}^*$	$-0,303 n_{Ads}^* + 19,584$
NaY K	0,529	17,99	21,22	$0,634 n_{Ads}^*$	$-0,285 n_{Ads}^* + 15,774$

¹ Ausschließlich bei der Adsorption von 1-Penten

Die Berechnung der energetischen Beiträge der C5-Kohlenwasserstoffen wurde analog zur Auswertung der C3-Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Die berechneten energetischen Beiträge sind in Tabelle 17 aufgetragen. Abbildung 61 zeigt die Ergebnisse für n-Pentan (oben) und 1-Penten (unten) an den Zeolithen NaMSX K (links) und NaY K (rechts).

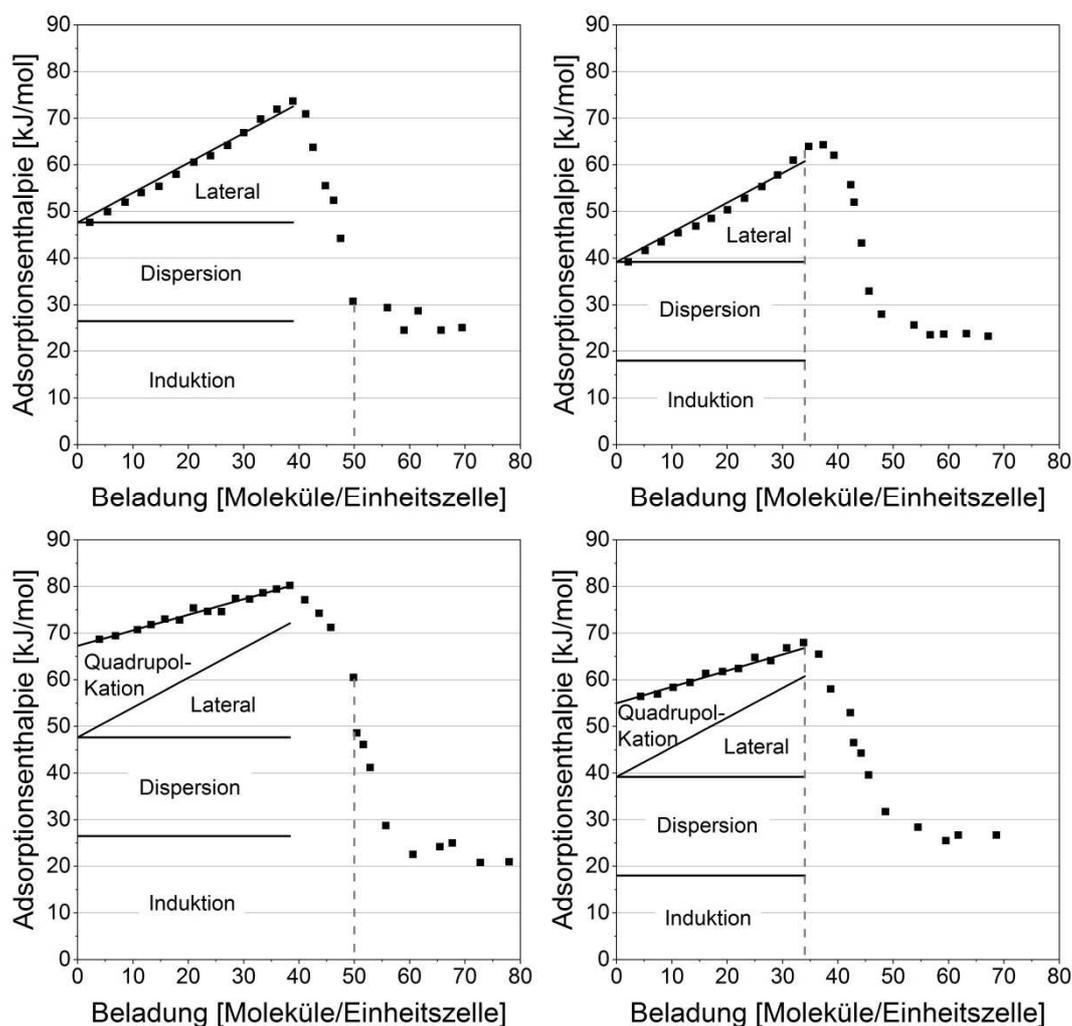


Abbildung 61: Beladungsabhängige Adsorptionseenthalpien sowie energetische Beiträge der Wechselwirkungen von n-Pentan (oben) und 1-Penten (unten) an den Zeolithen NaMSX K (links) und NaY K (rechts)

Während der energetische Beitrag der Dispersionswechselwirkungen mit 21,22 kJ/mol bei beiden Zeolithen als gleich angenommen wird, ist der energetische Beitrag der Induktionswechselwirkungen aufgrund der unterschiedlichen Anzahl der Natrium-Kationen auf den Kation-Plätzen II und III am NaMSX K mit 26,45 kJ/mol größer als am NaY K mit 17,99 kJ/mol. Infolgedessen ist der energetische Beitrag der Dispersionswechselwirkungen im Vergleich zu den Induktionswechselwirkungen am NaMSX K kleiner und am NaY K größer.

Es ist zu erwarten, dass bei vollständiger Füllung der Superkäfige der maximale energetische Beitrag der lateralen Wechselwirkungen dem Wert der Verdampfungsenthalpie nahe kommt. Der beladungsabhängige Anstieg der Adsorptionseenthalpie von n-Pentan ist mit 25,97 kJ/mol am NaMSX K und mit 25,09 kJ/mol am NaY K der Verdampfungsenthalpie von n-Pentan mit 26,45 kJ/mol sehr ähnlich. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die energetischen Beiträge von Dispersions- und Induktionswechselwirkungen über den gesamten Beladungsbereich nahezu konstant sind und der gefundene Anstieg sehr genau die zu-

nehmenden lateralen Wechselwirkungen wiedergibt. Dies lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass die Anzahl der Adsorpt-Moleküle pro Einheitszelle bei vollständiger Füllung im Vergleich zur Anzahl der Natrium-Kationen auf den Plätzen II und III beim NaMSX K geringer und beim NaY K vergleichbar ist. Infolgedessen können sich die Adsorpt-Moleküle über den gesamten Beladungsbereich energetisch weitestgehend gleichwertig an der Oberfläche der Zeolithe anordnen.

Der energetische Beitrag der Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen im Bereich geringster Beladung ist bei der Adsorption von 1-Penten am NaMSX K mit 19,58 kJ/mol infolge der höheren Anzahl der Natrium-Kationen größer als am NaY K mit 15,77 kJ/mol. Mit zunehmender Beladung nimmt der energetische Beitrag an beiden Zeolithen ab. Da die beladungsabhängige Abnahme durchweg geringer ist als die entsprechende Zunahme der lateralen Wechselwirkungen, steigen die Adsorptionseenthalpien im Gegensatz zu den Adsorptionsmessungen von Propen mit der Beladung an.

Der Vergleich der Ergebnisse der C3- und C5-Kohlenwasserstoffe zeigt, dass die energetischen Beiträge aller Wechselwirkungsarten bei den C5-Kohlenwasserstoffen größer sind. Dies lässt sich maßgeblich auf die höhere Anzahl der Bindungsstellen sowie die höheren Polarisierbarkeiten der C5-Kohlenwasserstoffe zurückführen. Werden diese Einflüsse durch eine Normierung eliminiert, können Rückschlüsse auf die Anordnung der Moleküle gezogen werden. Als Kenngröße wird der normierte energetische Beitrag einer Wechselwirkungsart Z_x eingeführt. Dieser ergibt sich nach Gleichung 5.5, indem der berechnete energetische Beitrag der entsprechenden Wechselwirkungsart Δh_x durch die Polarisierbarkeit und die Anzahl der Kettensegmente N_{KS} geteilt wird.

$$Z_x = \frac{\Delta h_x}{\alpha_i \cdot N_{KS}} \quad 5.5$$

In Tabelle 18 sind die normierten energetischen Beiträge der C3- und C5-Kohlenwasserstoffe bei der Adsorption an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K und NaY K angegeben.

Tabelle 18: Normierte energetische Beiträge der C3- und C5-Kohlenwasserstoffe an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K und NaY K

Zeolith	N_{KS}	Z_{Ind} [kJ/(mol cm ³)]	Z_{Disp} [kJ/(mol cm ³)]	$Z_{lateral}$ [kJ/(mol cm ³)]	$Z_{Quad-Kat}$ [kJ/(mol cm ³)]
NaMSX K	3	0,79	0,78	$0,01 n_{Ads}^*$	$-0,009 n_{Ads}^* + 0,64$
NaMSX K	5	0,53	0,42	$0,01 n_{Ads}^*$	$-0,006 n_{Ads}^* + 0,39$
NaY K	3	0,54	0,78	$0,01 n_{Ads}^*$	$-0,008 n_{Ads}^* + 0,48$
NaY K	5	0,36	0,42	$0,01 n_{Ads}^*$	$-0,006 n_{Ads}^* + 0,32$

Die normierten energetischen Beiträge der lateralen Wechselwirkungen weisen bei den C3- und den C5-Kohlenwasserstoffen ähnliche Werte auf. Im Gegensatz dazu zeigt der Vergleich der Beiträge der Induktions-, Dispersions- und Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen jeweils bei den C5-Kohlenwasserstoffen im Vergleich zu den C3-Kohlenwasserstoffen geringere Werte. Die geringeren Beiträge weisen, wie in Kapitel 5.1.1 bereits in Erwägung gezogen, auf eine energetisch weniger günstige räumliche Anordnung der C5-Kohlenwasserstoffe an den Bindungsstellen der Faujasit-Zeolithe hin.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Messgerätes zur simultanen Messung von Adsorptionskapazitäten und Adsorptionsenthalpien. Unter Verwendung dieses Messgerätes wurde eine systematische Untersuchung der Sorptionsisothermen und der beladungsabhängigen Adsorptionsenthalpien von Kohlenwasserstoffen an Zeolithen und einer Aktivkohle durchgeführt. Anhand der Gleichgewichtsdaten wurden die auftretenden Wechselwirkungen bei der Adsorption in einem ersten Schritt qualitativ diskutiert und in einem zweiten Schritt quantitativ abgeschätzt.

Das neu entwickelte Sensorgaskalorimeter, welches auf dem kalorimetrischen Messprinzip von Zimmermann und Keller [39, 50] basiert, besitzt im Vergleich zu dem ursprünglichen unsymmetrischen System eine sehr viel weitgehendere Symmetrie. Zusammen mit der Einführung der Druckdifferenzmessung zwischen den Sensorgasvolumina konnte eine nahezu vollständige Eliminierung externer Störgrößen erreicht werden. Die freigesetzte Adsorptionsenthalpie, die einen Wärmestrom aus der Messzelle durch das Sensorgasvolumen in das Wasserbad induziert, wird ermittelt, indem die Fläche unter der resultierenden Druckdifferenzkurve bestimmt, mit einem Kalibrierfaktor multipliziert und durch die Beladungsänderung des jeweiligen Adsorptionsschrittes sowie die Masse des Adsorbens geteilt wird. Anhand einer umfangreichen Kalibrierstudie wurde der Einfluss von Kalibrierparametern auf den Kalibrierfaktor untersucht. Die Ergebnisse der Kalibrierstudie zeigen, dass lediglich die zugeführte Energie, die Messtemperatur sowie der Werkstoff des Probengefäßes den Kalibrierfaktor beeinflussen. Zudem ergab die Kalibrierstudie, dass die auftretenden Wärmeverluste bei der Kalibrierung und den Adsorptionsmessungen vergleichbar sind.

Zur Verifizierung des Messprinzips wurde anhand von Wiederholungsmessungen die Reproduzierbarkeit untersucht und die Messdaten mit Literaturdaten verglichen. Die beladungsabhängigen Adsorptionsenthalpien der Wiederholungsmessungen zeigen dabei sowohl untereinander als auch in Bezug auf die Literaturdaten eine sehr gute Übereinstimmung.

Anhand der systematischen Untersuchung von Adsorptionskapazitäten und Adsorptionsenthalpien von n-Alkanen, 1-Alkenen sowie verzweigten und zyklischen Kohlenwasserstoffen an den Zeolithen 13X-APG und HiSiv 3000 sowie der Aktivkohle Norit R1 Extra konnten Erkenntnisse über Wechselwirkungen bei der Adsorption gewonnen werden.

So nimmt die Adsorptionsenthalpie mit steigender Kettenlänge innerhalb einer homologen Reihe an allen Adsorbentien inkrementell zu. Im Vergleich zu den n-Alkanen zeigen die

1-Alkene gleicher Kettenlänge am 13X-APG infolge zusätzlicher Quadrupol-Kation-Wechselwirkungen höhere Adsorptionseenthalpien. An dem ZSM-5 (MFI)-Zeolith HiSiv 3000 und der Aktivkohle Norit R1 Extra sind die Adsorptionseenthalpien von n-Alkanen und 1-Alkenen jeweils vergleichbar, sodass ein signifikanter Einfluss von spezifischen Wechselwirkungen zwischen der Doppelbindung der 1-Alkene und der Oberfläche der Adsorbentien nicht aufzutreten scheint. Ein vermuteter energetischer Beitrag von π - π -Wechselwirkungen zwischen der C=C-Doppelbindung der Alkene und den π -Elektronen der graphitähnlichen Struktur der Aktivkohle ist nicht erkennbar.

Einen weiteren entscheidenden Einflussfaktor auf die Stärke der Wechselwirkungen stellt die Kombination von Porengeometrie (käfigförmige, tunnelförmige und schlitzförmige Poren) und Molekülgeometrie (lineare, verzweigte und zyklische Moleküle) dar, aus der sich die räumliche Anordnung der Adsorpt-Moleküle an der Oberfläche der Adsorbentien ergibt.

Bei der Adsorption in dem käfigförmigen Faujasit-Zeolith und dem tunnelförmigen ZSM-5 (MFI)-Zeolith weisen die zyklischen Kohlenwasserstoffe die geringsten Adsorptionseenthalpien auf. Ein Grund könnte in der Starrheit der Ringstruktur liegen, die eine energetisch günstige Anordnung an die gewölbten Oberflächen verhindert. Dieser Effekt tritt nicht mehr an der Aktivkohle Norit R1 Extra auf, welche eine schlitzförmige Porenstruktur besitzt. Hier sind die Adsorptionseenthalpien der zyklischen und linearen Kohlenwasserstoffe ähnlich, während der verzweigte und daher sperrige Kohlenwasserstoff Neopentan die niedrigste Adsorptionseenthalpie aufweist.

Mit zunehmender Beladung kann die Adsorptionseenthalpie abhängig von den auftretenden Wechselwirkungen und den strukturellen Eigenschaften der Adsorbentien unterschiedliche Verläufe zeigen. Besitzen Adsorbentien, wie beispielsweise die regelmäßig aufgebauten kristallinen Zeolithe 13X-APG und HiSiv 3000, eine monomodale Porengrößenverteilung im Mikroporenbereich und eine energetisch homogene Oberfläche, ist die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorpt-Molekülen und der Oberfläche nahezu beladungsunabhängig. Werden zudem wie beispielsweise bei der Adsorption am tunnelförmigen HiSiv 3000 infolge der „end-to-end“ Anordnung der Adsorpt-Moleküle keine nennenswerten lateralen Wechselwirkungen ausgebildet, ist die resultierende Adsorptionseenthalpie über den gesamten Beladungsbereich nahezu konstant. Treten jedoch wie bei den Adsorptionmessungen am käfigförmigen 13X-APG 3-dimensionale laterale Wechselwirkungen auf, nimmt die Adsorptionseenthalpie mit der Beladung zu. Die Stärke der lateralen Wechselwirkungen sowie der Anstieg der Adsorptionseenthalpie hängen dabei auf Seiten des Adsorptivs maßgeblich von der Polarisierbarkeit sowie der Anzahl an Bindungsstellen und auf Seiten des Adsorbens von der Porengröße ab.

Bei Adsorbentien mit einer multimodalen Porenverteilung, einer heterogenen Oberflächenchemie oder Poren, in denen sich eine Mehrschichtadsorption ausbilden kann, nimmt die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen und der Oberfläche mit der Beladung ab, da zunächst die energetisch günstigsten Adsorptionsplätze und mit zunehmender Beladung energetisch weniger günstige Adsorptionsplätze besetzt werden.

Energetisch unterschiedlich wertige Plätze treten bei einer multimodalen Porenverteilung dadurch auf, dass in den schmalen Mikroporen die Adsorpt-Moleküle starke Wechselwirkungen mit mehreren Wänden ausbilden können, während dies in größeren Poren nur mit einer Wand möglich ist. Im Falle einer Mehrschichtadsorption in größeren Poren nimmt mit jeder Adsorbat-Schicht der Abstand zwischen den Adsorpt-Molekülen und der Oberfläche zu und somit die Stärke der Wechselwirkungen ab. Bei einer heterogenen Oberflächenchemie können zusätzlich in Poren gleicher Porenweite infolge verschiedener Wechselwirkungsarten energetisch unterschiedlich wertige Plätze für die Adsorpt-Moleküle auftreten. Treten dabei keine oder abstoßende laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf, nimmt die Adsorptionseenthalpie mit der Beladung ab. Bei anziehenden Wechselwirkungen hingegen hängt der Verlauf der Adsorptionseenthalpie davon ab, ob die abnehmende Stärke der Wechselwirkungen mit der Oberfläche oder die zunehmende Stärke der lateralen Wechselwirkungen den dominierenden Einfluss darstellt. Ist die Zunahme der lateralen Wechselwirkungen wie bei den Adsorptionmessungen an der Aktivkohle Norit R1 Extra geringer als die Abnahme der Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen und der Oberfläche, nimmt die Adsorptionseenthalpie mit der Beladung ab. Kompensieren sich beide Effekte, ist die Adsorptionseenthalpie wie bei der Adsorption von Propen am 13X-APG beladungsunabhängig. Ist jedoch wie bei den Adsorptionmessungen von 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen am 13X-APG die Zunahme der lateralen Wechselwirkungen mit zunehmender Beladung stärker ausgeprägt als die Abnahme der spezifischen Wechselwirkungen, steigt infolge einer Überkompensation die Adsorptionseenthalpie mit der Beladung an.

Aufbauend auf den Ergebnissen der qualitativen Diskussion der Wechselwirkungen wurde eine Methode entwickelt, mit der sich aus dem Vergleich von Adsorptionseenthalpien ähnlicher Stoffsysteme energetische Beiträge von Wechselwirkungen abschätzen lassen. Erste Ergebnisse wurden für die Adsorption von linearen C3- und C5-Kohlenwasserstoffen an Faujasit-Zeolithen dargestellt und diskutiert. Der energetische Beitrag der Wechselwirkung ist bei der Adsorption der C3- im Vergleich zu den C5-Kohlenwasserstoffen jeweils geringer. Werden die energetischen Beiträge jedoch normiert, indem diese durch die Anzahl der Kettensegmente und die Polarisierbarkeit geteilt werden, sind die Werte pro Kettensegment bei der Adsorption der C5-Kohlenwasserstoffe geringer. Dies weist auf eine energetisch weniger günstige Anordnung der zusätzlichen Kettensegmente an die Oberfläche der Faujasit-Zeolithe hin.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass anhand der experimentellen und theoretischen Untersuchungen in dieser Arbeit tiefgehende Erkenntnisse über den Einfluss der Porengeometrie und der Oberflächenchemie der Adsorbentien sowie der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Adsorptive auf die Wechselwirkungen bei der Adsorption gewonnen werden konnten. Infolge des komplexen Zusammenspiels und der Überlagerung verschiedener Einflüsse ist eine Voraussage beladungsabhängiger Wechselwirkungen unbekannter Stoffsysteme bisher nur eingeschränkt möglich.

6.2 Kritische Diskussion der Arbeit

Die Eignung des neu entwickelten Sensorgaskalorimeters wird durch die Reproduzierbarkeit von Wiederholungsmessungen sowie die gute Übereinstimmung der beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie von eigenen Messungen und Literaturdaten belegt. Mit dem derzeitigen Aufbau können Reinstoffisothermen zwischen Hochvakuum (10^{-3} Pa) und Umgebungsdruck (ca. 101,3 kPa) in einem Temperaturbereich von -40 bis 25°C gemessen werden. Die untere Grenze des Temperaturbereichs wird durch den Betriebstemperaturbereich der Drucksensoren, die zur Messung der Druckdifferenz zwischen den Sensorgasvolumina verwendet werden, festgelegt. Für eine Ausweitung des Temperaturbereichs zu geringeren Temperaturen müssten die vorhandenen Drucksensoren gegen Sensoren mit einem größeren Betriebstemperaturbereich ausgetauscht werden. Da die oberen Grenzen des Temperatur- und Druckbereichs durch das verwendete volumetrische Messgerät (BELSORP-max) festgelegt werden, müsste für eine Ausweitung dieser Messbereiche das volumetrische Messgerät ausgetauscht werden. Zudem wird die Auswertung der kalorimetrischen Messdaten, wie in Kapitel 4.7 diskutiert, zum einen durch eine zu langsame Kinetik und zum anderen durch eine zu geringe Menge an freigesetzter Adsorptionswärme begrenzt. Dabei nehmen an den Messbereichsgrenzen die statistischen Messfehler bei der Bestimmung der Adsorptionseenthalpie auf etwa 7% zu.

Die Sorptionsisothermen sowie die beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpien sind hinsichtlich der Art und Stärke von Wechselwirkungen aufgrund der eingeschränkten Kenntnis über die Anordnung der Moleküle in den Porensystemen der Adsorbentien nur spekulativ interpretierbar. Für ein ganzheitliches Verständnis der vorherrschenden Wechselwirkungen müsste die Anordnung und Verteilung der Moleküle im Porensystem unter Verwendung einer Molekulardynamischen Simulation oder einer Monte Carlo Simulation in Abhängigkeit der jeweiligen strukturellen Eigenschaften und Oberflächenchemie der Adsorbentien untersucht werden.

Des Weiteren ist die quantitative Bestimmung der energetischen Beiträge der Wechselwirkungen kritisch zu betrachten. Da die Berechnung mit Hilfe eines simplen Ansatzes und un-

ter Zuhilfenahme einiger vereinfachender Annahmen erfolgt, sollten die Ergebnisse als Abschätzung verstanden werden.

6.3 Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit liefern einige Ansatzpunkte für weiterführende Forschungsarbeiten. Für ein umfassendes Verständnis von Wechselwirkungen bei der Adsorption sollte zunächst eine breite Datenbasis geschaffen und Stoffsysteme miteinander verglichen werden, die sich in systematischer Weise unterscheiden.

Neben den bisher verwendeten aliphatisch unpolaren sowie aromatischen Adsorptiven sollten Adsorptionsmessungen mit aliphatisch polaren Adsorptiven wie beispielsweise den homologen Reihen der Alkohole und Aldehyde durchgeführt werden. Als Adsorbentien bieten sich aus Gründen der Reproduzierbarkeit kommerzielle Zeolithe an, die sich lediglich im Modul sowie in der Art der eingebrachten Kationen unterscheiden. Bei Aktivkohlen ist eine systematische Untersuchung von Wechselwirkungen aufgrund verschiedener Ausgangsmaterialien und Aktivierungsprozesse deutlich schwieriger. Eine Möglichkeit, Wechselwirkungen bei der Adsorption an Aktivkohlen qualitativ zu untersuchen besteht darin, eine herkömmliche Aktivkohle gezielt zu modifizieren und die Adsorptionenthalpien an den modifizierten Materialien mit denen am Basismaterial zu vergleichen. Die Modifizierung könnte entweder durch eine temperaturinduzierte Aktivierung unter Stickstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen erfolgen, um nahezu alle Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche zu eliminieren, oder durch eine Behandlung mit einem Oxidationsmittel, um oxidische polare Gruppen auf der Oberfläche zu erzeugen. Falls bei den Modifizierungen die strukturellen Eigenschaften weitgehend erhalten werden können, kann der Einfluss der Oberflächenchemie auf die Art und Stärke der Wechselwirkungen gezielt diskutiert werden.

Darüber hinaus könnte die Temperaturabhängigkeit von Wechselwirkungen untersucht werden. Hierzu müssten systematische Adsorptionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die Adsorptionenthalpien miteinander verglichen werden. Damit könnte eine quantitative Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionenthalpie und der energetischen Beiträge der Wechselwirkungen vorgenommen werden.

Auf Grundlage der breiten Datenbasis könnte zudem die in Kapitel 5.2 vorgestellte Methode zur Abschätzung von energetischen Beiträgen von Wechselwirkungen weiterentwickelt werden. Aus den empirischen Korrelationen zur modellierenden Beschreibung der Adsorptionenthalpien könnte eine Inkrementenmethode aufgebaut werden, die eine Abschätzung der Adsorptionenthalpie ähnlicher Stoffsysteme erlaubt. Als Motivation für die Erprobung einer Inkrementenmethode dient beispielsweise die Adsorptionenthalpie innerhalb der homologen

Reihe der n-Alkane von Ethan bis n-Hexan an Faujasit-Zeolithen. Im geringen Beladungsbe- reich steigt die Adsorptionseenthalpie mit jedem C-Atom um etwa 8 kJ/mol an. Zudem nimmt der beladungsabhängige Anstieg der Adsorptionseenthalpien aufgrund anziehender lateraler Wechselwirkungen mit jedem C-Atom um etwa 3 kJ/mol zu. Mit Hilfe dieser Befunde lassen sich bereits jetzt Adsorptionseenthalpien längerkettiger n-Alkane an Faujasit-Zeolithen ab- schätzen.

Einen interessanten weiteren Forschungsaspekt stellt die Vorhersage von Isothermen- Feldern dar. Da sich die Adsorptionseenthalpie aus mehreren Isothermen bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung der Isosterenmethode nach Clausius-Clapeyron berechnen lässt (Kapitel 1.2.1), sollte sich umgekehrt ein Isothermen-Feld anhand einer gemessenen Isotherme sowie der dazugehörigen beladungsabhängigen Adsorptionseenthalpie vorhersa- gen lassen. Hierbei muss für die gemessene Isotherme ein geeignetes Isothermen-Modell ausgewählt werden, bei dem die Isothermen-Parameter mittels temperaturabhängiger Korre- lationen beschreibbar sind. Die Isothermen-Gleichung mit den temperaturabhängigen Para- metern wird dann in die Isosteren-Gleichung eingesetzt. Wird diese Gleichung an die bela- dungsabhängige Adsorptionseenthalpie gefittet, ergeben sich Werte für die temperaturabhän- gigen Parameter. Unter Verwendung dieser Werte lässt sich für beliebige Temperaturen die Beladung als Funktion des Gleichgewichtsdrucks beschreiben, sodass ein Isothermen-Feld vorhergesagt werden kann. Es muss hierbei jedoch überprüft werden, ob die temperaturabh- ängigen Korrelationen nur für einen bestimmten Temperaturbereich gültig sind und sich somit das Isothermen-Feld nur für einen eingeschränkten Temperaturbereich ausreichend genau vorhersagen lässt. Um das vorhergesagte Isothermen-Feld zu überprüfen, können Sorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen mit den vorhergesagten Isothermen verglichen werden.

VI. Literaturverzeichnis

1. Liljelind, P.; Unsworth, J.; Maaskant, O.; Marklund, S. Removal of dioxins and related aromatic hydrocarbons from flue gas streams by adsorption and catalytic destruction. *Chemosphere* **2001**, *42*, 615–623, doi:10.1016/S0045-6535(00)00235-6.
2. Khan, F.I.; Kr. Ghoshal, A. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **2000**, *13*, 527–545, doi:10.1016/S0950-4230(00)00007-3.
3. Sircar, S. Basic Research Needs for Design of Adsorptive Gas Separation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5435–5448, doi:10.1021/ie051056a.
4. Bathen, D.; Breitbach, M. *Adsorptionstechnik*; Springer: Berlin [u.a.], 2001.
5. Yang, R.T. *Gas separation by adsorption processes*; Imperial College Press: London, 2008, ©1997.
6. Karademir, A.; Bakoglu, M.; Taspinar, F.; Ayberk, S. Removal of PCDD/Fs from Flue Gas by a Fixed-Bed Activated Carbon Filter in a Hazardous Waste Incinerator. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 1201–1207, doi:10.1021/es034681k.
7. Ruthven, D.M. *Principles of adsorption and adsorption processes*; Wiley: New York [u.a.], 1984.
8. Ribeiro, A.M.; Grande, C.A.; Lopes, F.V.; Loureiro, J.M.; Rodrigues, A.E. A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification. *Chemical Engineering Science* **2008**, *63*, 5258–5273, doi:10.1016/j.ces.2008.07.017.
9. Handy, B.E.; Sharma, S.B.; Spiewak, B.E.; Dumesic, J.A. A Tian-Calvet heat-flux microcalorimeter for measurement of differential heats of adsorption. *Meas. Sci. Technol.* **1993**, *4*, 1350–1356, doi:10.1088/0957-0233/4/12/007.
10. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*; Acad. Press: San Diego [u.a.], 1999.
11. Weiß, S. *Thermisches Trennen. Ausrüstungen und ihre Berechnung, 2.*, völlig neu bearb. Aufl., 1996.
12. Talu, O. Needs, status, techniques and problems with binary gas adsorption experiments. *Advances in Colloid and Interface Science* **1998**, *76-77*, 227–269, doi:10.1016/S0001-8686(98)00048-7.
13. Manca, C.; Martin, C.; Roubin, P. Comparative Study of Gas Adsorption on Amorphous Ice: Thermodynamic and Spectroscopic Features of the Adlayer and the Surface. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8929–8934, doi:10.1021/jp022198a.
14. Himeno, S.; Komatsu, T.; Fujita, S. High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 369–376, doi:10.1021/je049786x.
15. Shen, D. Comparison of Experimental Techniques for Measuring Isothermic Heat of Adsorption. *Adsorption* **2000**, *6*, 275–286, doi:10.1023/A:1026551213604.
16. Dunne, J.A.; Mariwala, R.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R.J.; Myers, A.L. Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 1. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on Silicalite. *Langmuir* **1996**, *12*, 5888–5895, doi:10.1021/la960495z.
17. Huang, Y. The temperature dependence of isothermic heat of adsorption on the heterogeneous surface. *Journal of Catalysis* **1972**, *25*, 131–138, doi:10.1016/0021-9517(72)90210-2.
18. Srivastava, V.C.; Mall, I.D.; Mishra, I.M. Adsorption thermodynamics and isothermic heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). *Chemical Engineering Journal* **2007**, *132*, 267–278, doi:10.1016/j.cej.2007.01.007.

19. Horn, J.R.; Russell, D.; Lewis, E.A.; Murphy, K.P. van't Hoff and Calorimetric Enthalpies from Isothermal Titration Calorimetry: Are There Significant Discrepancies? †. *Biochemistry* **2001**, *40*, 1774–1778, doi:10.1021/bi002408e.
20. Chiang, Y.-C.; Chiang, P.-C.; Huang, C.-P. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. *Carbon* **2001**, *39*, 523–534, doi:10.1016/S0008-6223(00)00161-5.
21. Askalany, A.A.; Saha, B.B. Towards an accurate estimation of the isosteric heat of adsorption - A correlation with the potential theory. *Journal of colloid and interface science* **2017**, *490*, 59–63, doi:10.1016/j.jcis.2016.11.040.
22. Dubinin, M.M. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 235–241, doi:10.1021/cr60204a006.
23. Birkett, G.R.; Do, D.D. Correct procedures for the calculation of heats of adsorption for heterogeneous adsorbents from molecular simulation. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2006**, *22*, 9976–9981, doi:10.1021/la0615241.
24. Vuong, T.; Monson, P.A. Monte Carlo Simulation Studies of Heats of Adsorption in Heterogeneous Solids. *Langmuir* **1996**, *12*, 5425–5432, doi:10.1021/la960325m.
25. Allen, M.P.; Tildesley, D.J. *Computer simulation of liquids*, Reprint; Clarendon Pr: Oxford, 1990.
26. Nicholson, D.; Parsonage, N.G. *Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption*; ACAD. PR: London [u.a.], 1982.
27. Makowski, W. Quasi-equilibrated temperature programmed desorption and adsorption: A new method for determination of the isosteric adsorption heat. *Thermochimica Acta* **2007**, *454*, 26–32, doi:10.1016/j.tca.2006.12.015.
28. Makowski, W.; Ogorzałek, Ł. Determination of the adsorption heat of n-hexane and n-heptane on zeolites beta, L, 5A, 13X, Y and ZSM-5 by means of quasi-equilibrated temperature-programmed desorption and adsorption (QE-TPDA). *Thermochimica Acta* **2007**, *465*, 30–39, doi:10.1016/j.tca.2007.09.002.
29. Nieskens, D.; van Bavel, A.P.; Niemantsverdriet, J.W. The analysis of temperature programmed desorption experiments of systems with lateral interactions; implications of the compensation effect. *Surface Science* **2003**, *546*, 159–169, doi:10.1016/j.susc.2003.09.035.
30. King, D.A. Thermal desorption from metal surfaces: A review. *Surface Science* **1975**, *47*, 384–402, doi:10.1016/0039-6028(75)90302-7.
31. Auroux, A. *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013.
32. Leparlouer, P.; Mercier, J.; Jalon, B. Introduction to a new simultaneous TG-DSC 111. *Thermochimica Acta* **1986**, *103*, 21–26, doi:10.1016/0040-6031(86)80006-5.
33. Henninger, S.K.; Schmidt, F.P.; Henning, H.-M. Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications. *Applied Thermal Engineering* **2010**, *30*, 1692–1702, doi:10.1016/j.applthermaleng.2010.03.028.
34. Calvet, E.; Prat, H.; Skinner, H.A. *Recent Progress in Microcalorimetry*; Elsevier Science: Burlington, 1963.
35. Jänchen, J.; Stach, H.; Grobet, P.J.; Martens, J.A.; Jacobs, P.A. Calorimetric studies of the adsorption thermodynamic properties of the very large pore molecular sieve VPI-5. *Zeolites* **1992**, *12*, 9–12, doi:10.1016/0144-2449(92)90002-7.
36. Llewellyn, P.L.; Maurin, G. Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterise zeolites and related materials. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 283–302, doi:10.1016/j.crci.2004.11.004.
37. Garcia-Cuello, V.; Moreno-Piraján, J.C.; Giraldo-Gutiérrez, L.; Sapag, K.; Zgrablich, G. Determination of Differential Enthalpy and Isotherm by Adsorption Calorimetry. *Research Letters in Physical Chemistry* **2008**, *2008*, 1–4, doi:10.1155/2008/127328.

38. Moreno, J.C.; Giraldo, L. Setups for simultaneous measurement of isotherms and adsorption heats. *Review of Scientific Instruments* **2005**, *76*, 54103, doi:10.1063/1.1915522.
39. Zimmermann, W.; Keller, J. A new calorimeter for simultaneous measurement of isotherms and heats of adsorption. *Thermochimica Acta* **2003**, *405*, 31–41, doi:10.1016/S0040-6031(03)00133-3.
40. Kiselev, A.V. Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces. *Discuss. Faraday Soc.* **1965**, *40*, 205, doi:10.1039/df9654000205.
41. Bezus, A.G.; Kiselev, A.V.; Sedlaček, Z.; Du, P.Q. Adsorption of ethane and ethylene on X-zeolites containing Li + , Na + , K + , Rb + and Cs + cations. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 468–482, doi:10.1039/TF9716700468.
42. Dunne, J.A.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R.J.; Myers, A.L. Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites. *Langmuir* **1996**, *12*, 5896–5904, doi:10.1021/la960496r.
43. Stach, H.; Fiedler, K.; Janchen, J. Correlation between initial heats of adsorption and structural parameters of molecular sieves with different chemical composition - a calorimetric study. *Pure and Applied Chemistry* **1993**, *65*, 2193–2200, doi:10.1351/pac199365102193.
44. Díaz, E.; Ordóñez, S.; Vega, A.; Coca, J. Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1049*, 139–146, doi:10.1016/j.chroma.2004.07.061.
45. Barthomeuf, D.; Ha, B.-H. Adsorption of benzene and cyclohexane on faujasite-type zeolites. Part 1.—Thermodynamic properties at low coverage. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1973**, *69*, 2147, doi:10.1039/F19736902147.
46. Barthomeuf, D.; Ha, B.-H. Adsorption of benzene and cyclohexane on faujasite-type zeolites. Part 2.—Adsorption site efficiency and zeolite field influence at high coverage. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1973**, *69*, 2158, doi:10.1039/F19736902158.
47. Thamm, H.; Stach, H.; Fiebig, W. Calorimetric study of the absorption of n-butane and but-1-ene on a highly dealuminated Y-type zeolite and on silicalite. *Zeolites* **1983**, *3*, 95–97, doi:10.1016/0144-2449(83)90192-6.
48. Ferreira, A.F.; Mittelmeijer-Hazeleger, M.C.; Blik, A. Adsorption and differential heats of adsorption of normal and iso-butane on zeolite MFI. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *91*, 47–52, doi:10.1016/j.micromeso.2005.11.012.
49. Loughlin, K.F.; Hasanain, M.A.; Abdul-Rehman, H.B. Quaternary, ternary, binary, and pure component sorption on zeolites. 2. Light alkanes on Linde 5A and 13X zeolites at moderate to high pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 1535–1546, doi:10.1021/ie00103a064.
50. Keller, J.U.; Staudt, R. *Gas adsorption equilibria. Experimental methods and adsorptive isotherms*; Springer: New York, NY, 2005.
51. Walton, K.S.; Cavalcante, C.L.; Levan, M.D. Adsorption Equilibrium of Alkanes on a High Surface Area Activated Carbon Prepared from Brazilian Coconut Shells. *Adsorption* **2005**, *11*, 107–111, doi:10.1007/s10450-005-4901-3.
52. Zhu, W.; Groen, J.C.; van Miltenburg, A.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A. Comparison of adsorption behaviour of light alkanes and alkenes on Kureha activated carbon. *Carbon* **2005**, *43*, 1416–1423, doi:10.1016/j.carbon.2005.01.010.
53. Saha, B.B.; Chakraborty, A.; Koyama, S.; Yoon, S.-H.; Mochida, I.; Kumja, M.; Yap, C.; Ng, K.C. Isotherms and thermodynamics for the adsorption of n-butane on pitch based activated carbon. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2008**, *51*, 1582–1589, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.07.031.

54. Bandosz, T.J.; Jagiello, J.; Schwarz, J.A. Effect of surface chemical groups on energetic heterogeneity of activated carbons. *Langmuir* **1993**, *9*, 2518–2522, doi:10.1021/la00034a008.
55. Wang, G.; Dou, B.; Zhang, Z.; Wang, J.; Liu, H.; Hao, Z. Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon. *Journal of environmental sciences (China)* **2015**, *30*, 65–73, doi:10.1016/j.jes.2014.10.015.
56. Cao, D.V.; Sircar, S. Temperature Dependence of the Isothermic Heat of Adsorption. *Adsorption Science & Technology* **2016**, *19*, 887–894, doi:10.1260/0263617011494646.
57. Kümmel, R.; Worch, E. *Adsorption aus wässrigen Lösungen*, 1. Aufl.; Dt. Verl. für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1990.
58. Kast, W. *Adsorption aus der Gasphase. Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*; VCH: Weinheim [u.a.], 1988.
59. Kärger, J.; Ruthven, D.M. *Diffusion in zeolites and other microporous solids*; Wiley: New York, 1992.
60. Steinweg, B. Über den Stofftransport bei der Ad- und Desorption von Schadstoffen an, von Aktivkohle im Bereich umweltrelevanter Gaskonzentrationen. Zugl.: Kaiserslautern, Univ., Diss., 1995, Aachen, 1996.
61. Duong, D.D. *Adsorption analysis. Equilibria and kinetics*; Imperial College Press [u.a.]: London, 1998.
62. Karge, H.G.; Weitkamp, J. *Adsorption and Diffusion*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008.
63. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403, doi:10.1021/ja02242a004.
64. Freundlich, H. Over the adsorption in solutions. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1907**, *57*, 385–471, doi:10.1515/zpch-1907-5723.
65. Ritter, J.A.; Kapoor, A.; Yang, R.T. Localized adsorption with lateral interaction on random and patchwise heterogeneous surfaces. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6785–6791, doi:10.1021/j100380a046.
66. *Adsorption. Theory modeling and analysis*; Tóth, J., Ed.; Dekker: New York, 2002.
67. Mortimer, C.E.; Müller, U. *Chemie. Das Basiswissen der Chemie ; 126 Tabellen*, 9., überarb. Aufl.; Thieme: Stuttgart, 2007.
68. Buddrus, J. *Grundlagen der organischen Chemie*, 3., überarb. und aktualisierte Aufl.; de Gruyter: Berlin [u.a.], 2003.
69. Atkins, P.W.; Paula, J. de. *Physikalische Chemie*, 5. Aufl.; Wiley-VCH, 2013.
70. Vālčev, V. *Ordered porous solids. Recent advances and prospects*; Elsevier Science: Amsterdam, London, 2009.
71. Israelachvili, J.N. *Intermolecular and surface forces*, 3. ed., [rev.]; Elsevier AP: Amsterdam [u.a.], 2011.
72. Dougherty, D.A. The cation- π interaction. *Accounts of chemical research* **2013**, *46*, 885–893, doi:10.1021/ar300265y.
73. Martinez, C.R.; Iverson, B.L. Rethinking the term “pi-stacking”. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191, doi:10.1039/c2sc20045g.
74. Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik*. Auch als Paket erhältlich mit: Borchardt, Rüdiger: Kristallmodelle. - 2008, 15., unveränd. Aufl.; Oldenbourg: München [u.a.], 2013.
75. Yang, R.T. *Adsorbents. Fundamentals and applications*; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2003.
76. Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2. ED.; ACAD. PR: London (U.A.), 1982.
77. Kohlrausch, F.; Aschenbrenner, A. *Mechanik / Akustik / Wärme / Elektrizität*, 24., neubearb. und erw. Aufl.; Teubner B. G. GmbH, 1996.

78. Winkler, S.; Lade, M.; Vogel, H. Isoperibole Kalorimetrie in der sicherheitstechnischen Praxis. *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, *78*, 1116–1120, doi:10.1002/cite.200600052.
79. Kaufmann, E.N. *Characterization of Materials*; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, USA, 2002.
80. Hemminger, W.; Höhne, G. *Grundlagen der Kalorimetrie*; Verl. Chemie: Weinheim [u.a.], 1979.
81. Hansen, L.D. Toward a standard nomenclature for calorimetry. *Thermochimica Acta* **2001**, *371*, 19–22, doi:10.1016/S0040-6031(01)00422-1.
82. Mizutani, T. *Application of thermodynamics to biological and materials science*; InTech: Rijeka, Croatia, 2011.
83. Condon, J.B. *Surface area and porosity determinations by physisorption. Measurements and theory*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, Boston, 2006.
84. Baerlocher, C.; McCusker, L.B.; Olson, D.; Meier, W.M. *Atlas of zeolite framework types*, 6th rev. ed.; Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier: Amsterdam, Boston, 2007.
85. *Zeolites in industrial separation and catalysis*; Kulprathipanja, S., Ed.; Wiley-VCH-Verl.: Weinheim, 2010.
86. Breck, D.W. *Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry, and use USE*; Wiley-Interscience: New York, London ETC., 1974.
87. van Bekkum, H. *Introduction to zeolite science and practice*; Elsevier: Amsterdam [u.a.], 1991.
88. Barrer, R.M. *Hydrothermal chemistry of zeolites*; Acad. Press: London [u.a.], 1982.
89. Xu, R. *Chemistry of zeolites and related porous materials. Synthesis and structure*; Wiley: Singapore [u.a.], 2007.
90. Buttefy, S.; Boutin, A.; Fuchs, A.H. Cation distribution in faujasite-type zeolites: A test of semi-empirical force fields for Na cations. *Molecular Simulation* **2002**, *28*, 1049–1062, doi:10.1080/0892702021000011070.
91. Lastoskie, C.; Gubbins, K.E.; Quirke, N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: A density functional theory approach. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4786–4796, doi:10.1021/j100120a035.
92. Kokotailo, G.T.; Lawton, S.L.; Olson, D.H.; Meier, W.M. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature* **1978**, *272*, 437–438, doi:10.1038/272437a0.
93. Mentzen, B.F. Crystallographic Determination of the Positions of the Monovalent H, Li, Na, K, Rb, and Tl Cations in Fully Dehydrated MFI Type Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18932–18941, doi:10.1021/jp077356i.
94. Bansal, R.C.; Goyal Meenakshi. *Activated carbon adsorption*; Taylor & Francis: Boca Raton, 2005.
95. *Activated carbon surfaces in environmental remediation*; Bandosz, T.J., Ed.; Elsevier/AP: Amsterdam, 2006.
96. Helmich, M.; Luckas, M.; Pasel, C.; Bathen, D. Characterization of microporous activated carbons using molecular probe method. *Carbon* **2014**, *74*, 22–31, doi:10.1016/j.carbon.2014.02.077.
97. Chen, N.Y.; Degnan, T.F.; Smith, C.M. *Molecular transport and reaction in zeolites. Design and application of shape selective catalysts*; Wiley-VCH: New York, 1994.
98. Funke, H.H.; Argo, A.M.; Falconer, J.L.; Noble, R.D. Separations of Cyclic, Branched, and Linear Hydrocarbon Mixtures through Silicalite Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 137–143, doi:10.1021/ie960472f.
99. Haynes, W.M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*; CRC Press, 2014.
100. *VDI-Wärmeatlas*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013.
101. Papula, L. *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler Band 3. Vektoranalysis, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Mathematische Statistik, Fehler- und Ausgleichsrechnung*,

- 6., überarbeitete und erweiterte Auflage; Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden: Wiesbaden, 2011.
102. Jarecki, U.; Schulz, H.-J. *Dubbel Mathematik*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011.
103. Stach, H.; Fiedler, K.; Scholtyssek, P.; Schirmer, W. Die Bestimmung der isosteren Adsorptionswärme von n-Butan an den Zeolithen NaX und NaY. *J. Prakt. Chem.* **1979**, *321*, 537–540, doi:10.1002/prac.19793210403.
104. Dirar, Q.H.; Loughlin, K.F. Intrinsic adsorption properties of CO₂ on 5A and 13X zeolite. *Adsorption* **2013**, *19*, 1149–1163, doi:10.1007/s10450-013-9543-2.
105. Bläker, C.; Pasel, C.; Luckas, M.; Dreisbach, F.; Bathen, D. Investigation of load-dependent heat of adsorption of alkanes and alkenes on zeolites and activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *241*, 1–10, doi:10.1016/j.micromeso.2016.12.037.
106. Ferreira, A.F.; Mittelmeijer-Hazeleger, M.C.; Blik, A. Adsorption and differential heats of adsorption of normal and iso-butane on zeolite MFI. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *91*, 47–52, doi:10.1016/j.micromeso.2005.11.012.
107. Cejka, J. *Molecular sieves. From basic research to industrial applications ; proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium (3rd FEZA) Prague Czech Republic August 23-26 2005*; Elsevier: Amsterdam.
108. Thamm, H.; Stach, H.; Fiebig, W. Calorimetric study of the absorption of n-butane and but-1-ene on a highly dealuminated Y-type zeolite and on silicalite. *Zeolites* **1983**, *3*, 95–97, doi:10.1016/0144-2449(83)90192-6.
109. Jacobs, P.A.; Beyer, H.K.; Valyon, J. Properties of the end members in the Pentasil-family of zeolites: Characterization as adsorbents. *Zeolites* **1981**, *1*, 161–168, doi:10.1016/S0144-2449(81)80006-1.
110. Gräf, T.; Pasel, C.; Luckas, M.; Bathen, D. Adsorption of aromatic trace compounds from organic solvents on activated carbons—experimental results and modeling of adsorption equilibria. *Adsorption* **2012**, *18*, 127–141, doi:10.1007/s10450-012-9388-0.
111. Costenoble, M.L.; Mortier, W.J.; Uytterhoeven, J.B. Location of cations in synthetic zeolites X and Y. Part 4.—Exchange limiting factors for Ca²⁺ in zeolite Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1976**, *72*, 1877, doi:10.1039/F19767201877.
112. Schoonheydt, R.A.; Wilde, W. de. Cation motion in dehydrated, partially ca²⁺-exchanged zeolites. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1974**, *70*, 2132, doi:10.1039/f19747002132.
113. Fuchs, A.H.; Cheetham, A.K. Adsorption of Guest Molecules in Zeolitic Materials: Computational Aspects. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7375–7383, doi:10.1021/jp010702q.

VII. Anhang

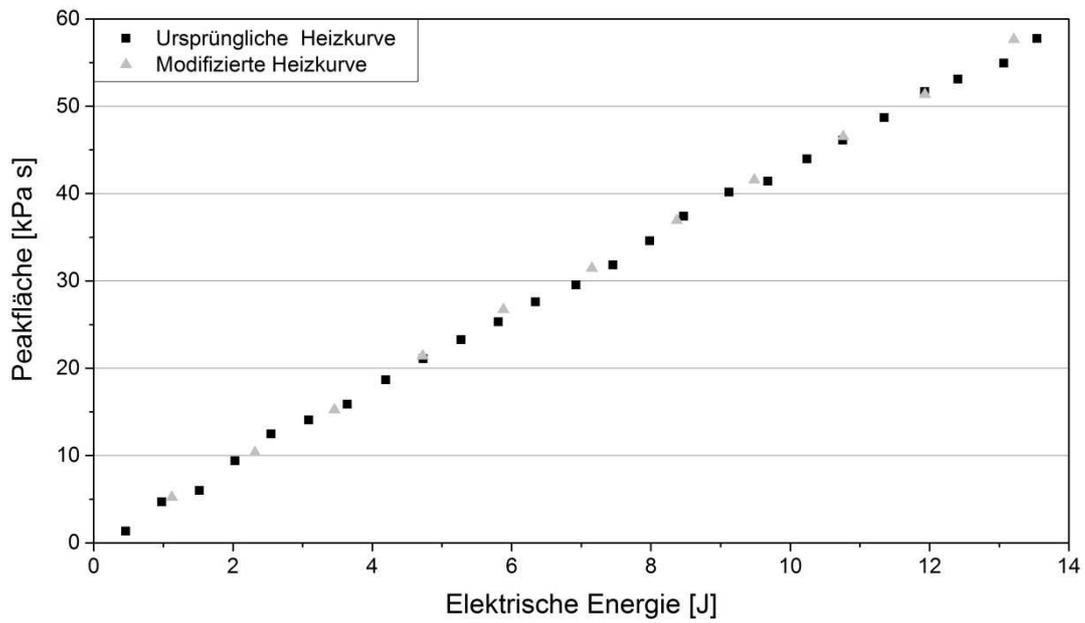


Abbildung 62: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß (25°C, CO₂, 100 kPa) mit ursprünglicher und modifizierter Heizkurve

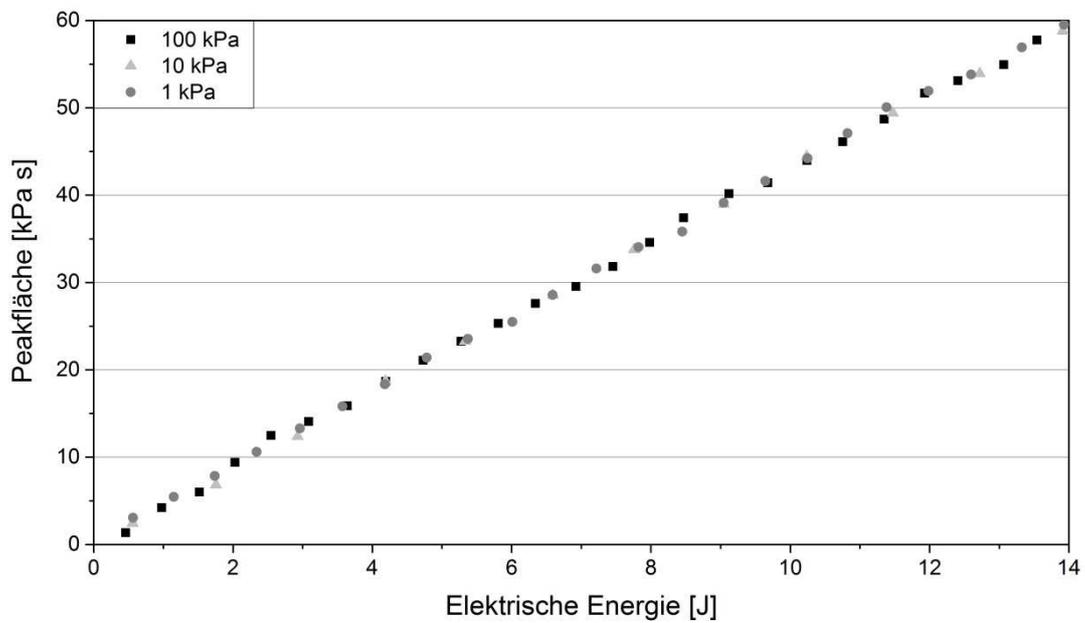


Abbildung 63: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß (25°C, CO₂) bei einem Gasphasendruck von 100 kPa, 10 kPa und 1 kPa

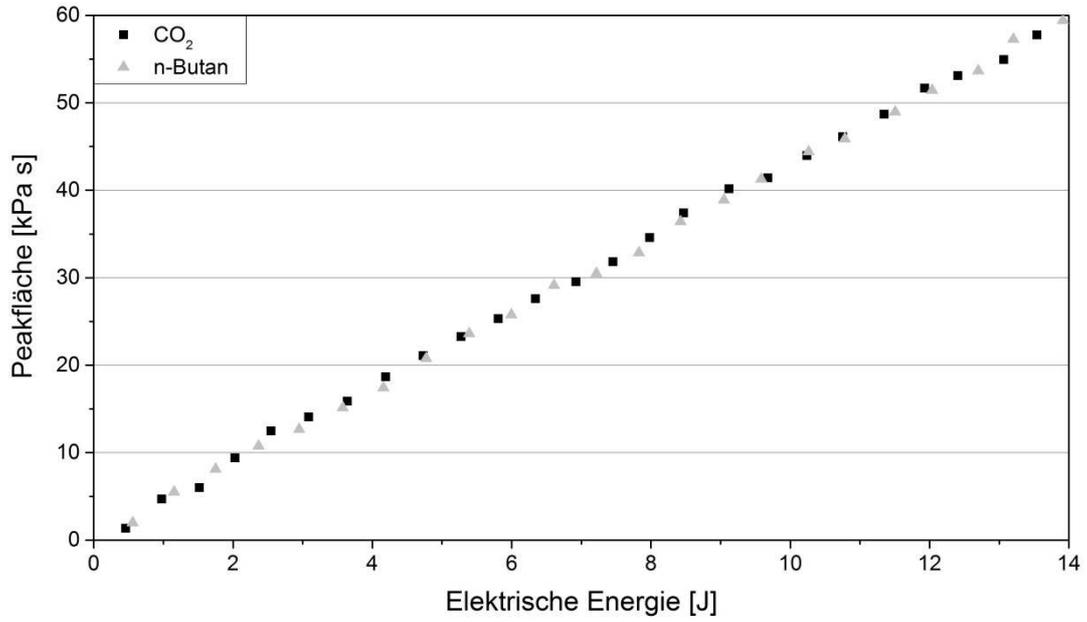


Abbildung 64: Kalibrierkurven mit dem Glasprobengefäß bei 25°C mit CO₂ und n-Butan

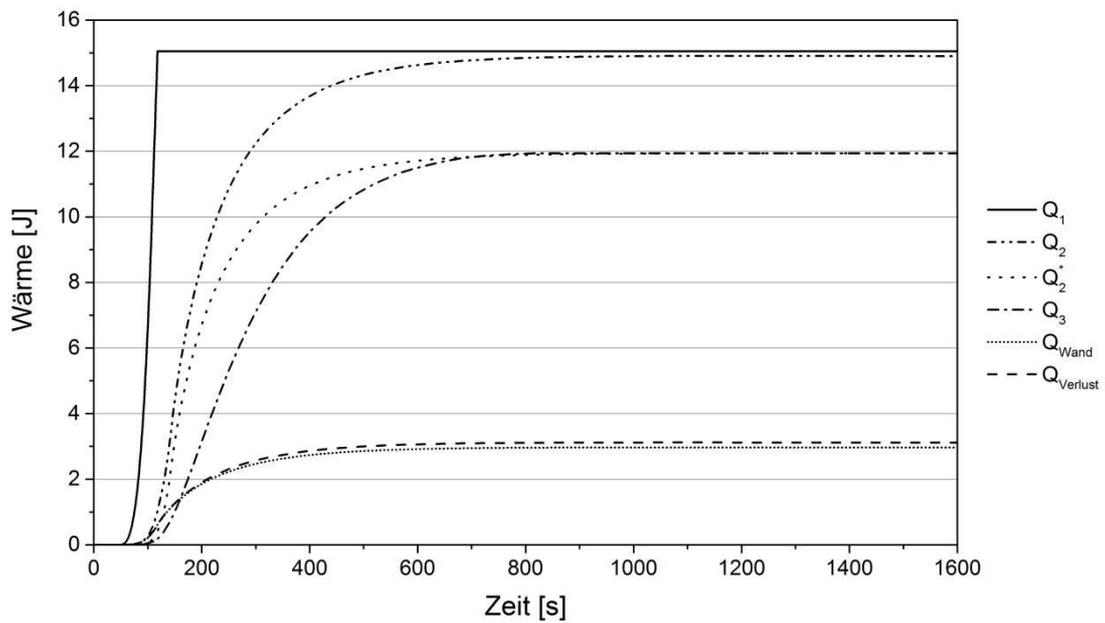


Abbildung 65: Summenkurven der modellierten Wärmeströme für einen Kalibrierschritt mit dem Metallprobengefäß

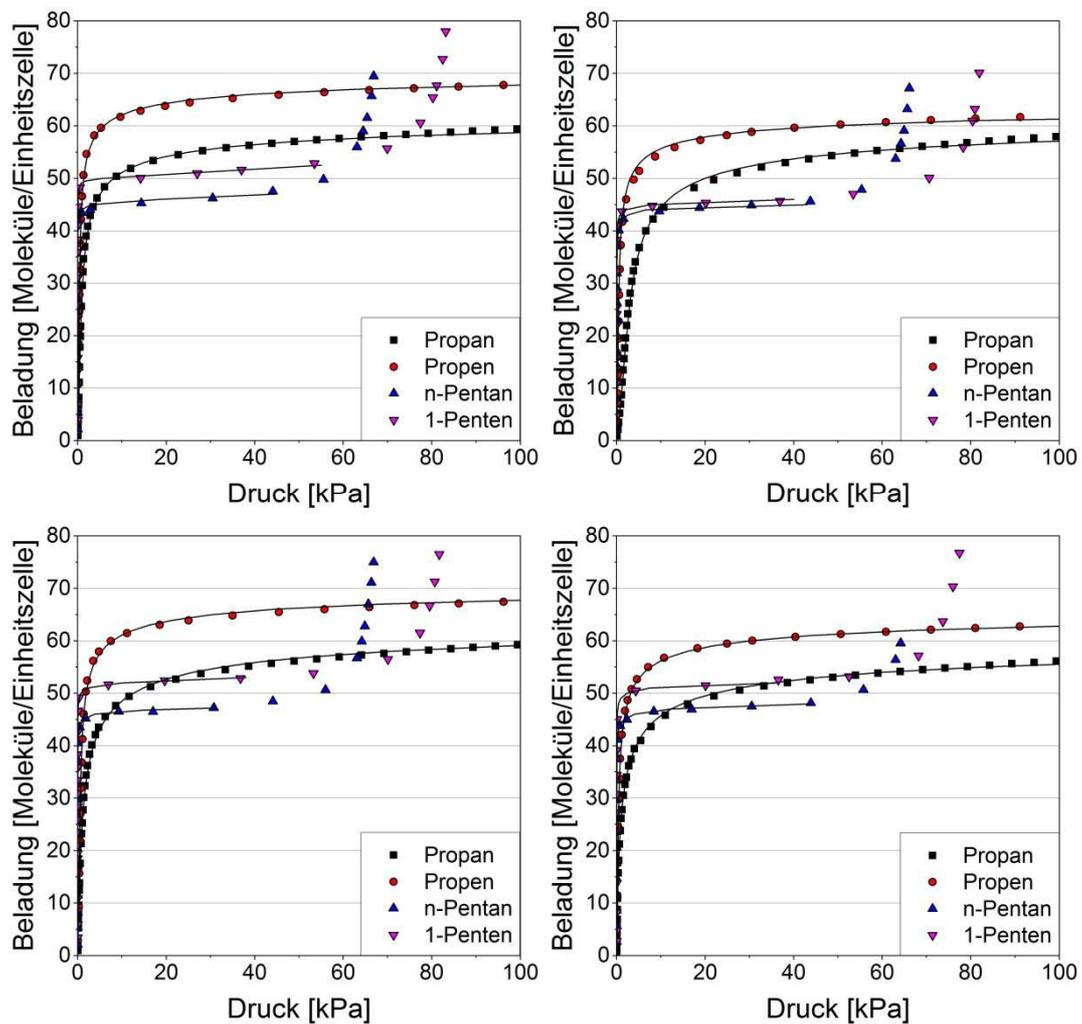


Abbildung 66: Sorptionsisothermen von Propan, Propen, n-Pentan und 1-Pentan an den Faujasit-Zeolithen NaMSX K (oben links), NaY K (oben rechts), Ca(60)MSX K (unten links) und Ca(75)MSX K (unten rechts) bei 25°C

Tabelle 19: Übertragene Wärmen bei der Kalibrierung mit dem Glas- und dem Metallprobengefäß

Gefäß	E_{el} [J]	Q_2 [J]	Q_2^* [J]	Q_3 [J]	Q_{Wand} [J]	Q_{Rohr} [J]	$Q_{Verlust}^*$ [J]	$Q_{Verlust}$ [J]
Glas	15,18	15,02	13,96	13,96	1,06	0,16	0,16	1,22
Metall	15,05	14,90	11,94	11,94	2,96	0,15	0,15	3,11

Tabelle 20: Sensitivitätsfaktoren bei Kalibrierexperimenten

Glasprobengefäß		Metallprobengefäß	
Elektrische Energie [J]	η_{Kal} [-]	Elektrische Energie [J]	η_{Kal} [-]
15,18	0,920	15,05	0,794
14,58	0,925	14,56	0,803
13,99	0,918	13,96	0,797
13,37	0,915	13,35	0,805
12,66	0,919	12,72	0,800
12,18	0,925	12,11	0,800
11,52	0,920	11,52	0,805
10,81	0,920	10,88	0,794
10,25	0,910	10,29	0,800
9,68	0,922	9,67	0,797
9,04	0,918	9,07	0,794
8,47	0,920	8,46	0,797
7,86	0,915	7,84	0,801
7,25	0,919	7,24	0,805
6,63	0,928	6,61	0,800
6,04	0,918	6,01	0,804
5,41	0,916	5,40	0,793
4,80	0,922	4,79	0,800
4,20	0,919	4,19	0,797
3,59	0,912	3,61	0,806
2,99	0,917	2,97	0,803
2,38	0,911	2,36	0,796
1,77	0,920	1,75	0,809
1,18	0,925	1,16	0,797
0,65	0,913	0,56	0,801

Tabelle 21: Sensitivitätsfaktoren bei Adsorptionsmessungen

Glasprobengefäß		Metallprobengefäß	
Adsorptionseenthalpie [J]	η_{Ads} [-]	Adsorptionseenthalpie [J]	η_{Ads} [-]
0,93	0,909	0,87	0,812
1,83	0,915	2,86	0,821
2,36	0,923	3,75	0,795
4,94	0,921	5,02	0,816
5,20	0,908	5,34	0,796
7,24	0,928	6,96	0,793
9,17	0,915	8,26	0,793
10,41	0,932	10,26	0,812
10,56	0,913	10,83	0,806
10,59	0,922	11,56	0,802
13,77	0,917	12,52	0,807

Tabelle 22: Statistische Messfehler unter Verwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung am Beispiel von n-Butan an dem Zeolithen 13X-APG

n_{Ads} [mmol/g]	$u_{n_{\text{Ads}}}$ [mmol/g]	$u_{n_{\text{Ads}}}/n_{\text{Ads}}$ [%]	Δh_{Ads} [kJ/mol]	$u\Delta h_{\text{Ads}}$ [kJ/mol]	$u\Delta h_{\text{Ads}}/\Delta h_{\text{Ads}}$ [%]
0,089	0,005	5,20	40,67	2,27	5,58
0,178	0,009	5,21	40,70	2,20	5,41
0,266	0,014	5,22	41,68	2,37	5,68
0,442	0,018	4,19	39,96	1,27	3,19
0,529	0,023	4,37	42,72	2,64	6,18
0,787	0,028	3,52	42,52	1,14	2,67
1,041	0,032	3,11	44,44	1,28	2,88
1,289	0,037	2,87	47,87	1,16	2,43
1,522	0,044	2,86	51,58	1,39	2,69
1,632	0,050	3,07	53,88	2,91	5,41
1,758	0,060	3,44	55,94	3,63	6,49
1,832	0,071	3,87	56,82	0,93	1,64
1,887	0,081	4,31	55,24	0,88	1,59
1,917	0,092	4,78	57,10	1,68	2,94
1,952	0,102	5,23	55,32	1,25	2,26
1,978	0,112	5,69	55,88	1,72	3,07
1,997	0,123	6,15	53,71	1,74	3,23
2,013	0,133	6,62	51,70	2,29	4,44
2,026	0,144	7,09	53,83	2,60	4,84
2,037	0,154	7,56	46,66	2,61	5,59
2,046	0,164	8,04	51,83	3,25	6,27
2,055	0,175	8,51	52,81	3,41	6,46

Tabelle 23: Berechnete Massen pro Einheitszelle der verwendeten Faujasit-Zeolithe

Atom	Anzahl [1/Einheitszelle]	Masse [u/Atom]	Masse [g/Einheitszelle]
O	384	16,00	$1,02 \cdot 10^{-20}$
H ₂ O	10	18,01	$2,99 \cdot 10^{-22}$
NaMSX K			
Al	89	26,98	$3,99 \cdot 10^{-21}$
Si	103	28,09	$4,80 \cdot 10^{-21}$
Na	89	22,99	$3,40 \cdot 10^{-21}$
Σ			$2,27 \cdot 10^{-20}$
NaY K			
Al	54	26,98	$2,42 \cdot 10^{-21}$
Si	138	28,09	$6,44 \cdot 10^{-21}$
Na	54	22,99	$2,06 \cdot 10^{-21}$
Σ			$2,14 \cdot 10^{-20}$
Ca(60)MSX K			
Al	86	26,98	$3,85 \cdot 10^{-21}$
Si	106	28,09	$4,94 \cdot 10^{-21}$
Na	22	22,99	$8,40 \cdot 10^{-22}$
Ca	32	40,08	$2,13 \cdot 10^{-21}$
Σ			$2,23 \cdot 10^{-20}$
Ca(75)MSX K			
Al	86	26,98	$3,85 \cdot 10^{-21}$
Si	106	28,09	$4,94 \cdot 10^{-21}$
Na	12	22,99	$4,58 \cdot 10^{-22}$
Ca	37	40,08	$2,46 \cdot 10^{-21}$
Σ			$2,22 \cdot 10^{-20}$

Tabelle 24: Angepasste Langmuir-Parameter der Isothermen von Ethan, Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Hexan

Adsorbens	Adsorptiv	b_{HDB} [1/kPa]	c [-]	X_{Mon} [Moleküle/Einheitszelle]
NaMSX K	Propan	0,45	3,5	65
NaMSX K	Propen	0,65	1,4	72
NaMSX K	n-Pentan	85,16	4,5	47
NaMSX K	1-Penten	413,29	1,2	53
NaY K	Propan	0,17	2,7	61
NaY K	Propen	0,35	1,1	64
NaY K	n-Pentan	16,36	4,0	45
NaY K	1-Penten	207,21	1,0	46
Ca(60)MSX K	Propan	0,82	0,8	63
Ca(60)MSX K	Propen	0,85	0,6	69
Ca(60)MSX K	n-Pentan	173,34	0,5	51
Ca(60)MSX K	1-Penten	643,68	0,1	56
Ca(75)MSX K	Propan	1,14	0,7	59
Ca(75)MSX K	Propen	1,26	0,3	66
Ca(75)MSX K	n-Pentan	250,68	0,4	50
Ca(75)MSX K	1-Penten	634,02	0,0	54