

**Adsorptive Wasserentfernung im unteren ppm- und ppb-Bereich zur
Erzeugung hochreiner
organischer Lösungsmittel**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik
zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEUR

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Christoph Pahl

aus Oberhausen

Referent: Prof. Dr. Dieter Bathen

Korreferent: Prof. Dr. Stephan Scholl

Tag der mündlichen Prüfung: 27.01.2012

Danksagung

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

Dem Lehrstuhlinhaber, Herrn Professor Bathen, danke ich für die Ermöglichung meiner Promotion und die mir überlassenen Handlungsspielräume zur Gestaltung des Forschungsvorhabens.

Den Oberräten, Herrn Dr. Pasel und Herrn Dr. Luckas danke ich für die zahlreichen und intensiven fachlichen Diskussionen und die Unterstützung in meinem Promotionsvorhaben.

Bei den Arbeitskollegen und -kolleginnen, Frau Hayn, Herrn Dr. Gräf, Herrn Steuten, Herrn Urbanczyk und Herrn Helmich bedanke ich mich für das angenehme Arbeitsklima und die Diskussionen und Gespräche innerhalb und außerhalb der Kaffeerunden.

Ein besonderer Dank gilt den technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls. Herrn Schraven danke ich für die Unterstützung beim Aufbau von Forschungsanlagen und für die Hilfe bei den oft langwierigen Fehlersuchen. Frau Elsner danke ich für die Hilfe bei der Durchführung von Praktikumsversuchen.

Ich danke den Studien- und Diplomarbeitern, die mich bei den Laborarbeiten unterstützt haben. Besonders zu erwähnen sind Andre Müller, Martin Helmich, Parviz Baweri und Sebastian Feldhoff. Bei Jens Gronau und Martin Möller bedanke ich mich für ihren Einsatz als studentische Hilfskräfte.

Ebenso danke ich der Max-Buchner-Forschungstiftung, die mein Promotions-thema durch ein Forschungsstipendium unterstützt hat.

Den Freunden und Kollegen aus Sport und Freizeit danke ich dafür, dass sie für die nötige Ablenkung von den Forschungsaktivitäten am Lehrstuhl sorgten.

Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung während der Schul-, Studien und Promotionszeit.

AQUA IN GENERE MALA!

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
1.1	Einführung	1
1.2	Stand des Wissens	3
1.2.1	Trennverfahren zur Trocknung organischer Lösungsmittel	3
1.2.2	Stand des Wissens zur adsorptiven Trocknung	6
1.2.2.1	Gleichgewicht	6
1.2.2.2	Kinetik	10
1.3	Aufgabenstellung	14
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	17
2.1	Thermodynamik der Adsorption	17
2.1.1	Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts	17
2.1.2	Grenzflächenüberschuss nach Gibbs	21
2.2	Stoffeigenschaften	24
2.2.1	Struktur und Aufbau der Adsorbentien	25
2.2.1.1	Silikagele	25
2.2.1.2	Aluminiumoxide	25
2.2.1.3	Zeolithe	26
2.2.2	Struktur und Aufbau der Lösungsmittel	32
2.2.2.1	Alkohole	32
2.2.2.2	Ester	32
2.2.3	Struktur und Aufbau des Adsorptivs	33
2.2.4	Wechselwirkungen bei der Adsorption auf Zeolithen	33
2.2.5	Polarität und Dipolmoment	34
3	EXPERIMENTELLES.....	37
3.1	Untersuchte Adsorbentien.....	37
3.2	Untersuchte Lösungsmittel	38
3.3	Schütteltischversuche	39

3.4	Messtechniken für den Wassergehalt	42
3.4.1	Karl-Fischer-Titration	42
3.4.2	TDLAS	45
3.5	Massenbilanz für Schütteltischversuche	49
3.6	Anpassung der Langmuir-Kurve an die Messdaten	51
3.7	Fehlerrechnung.....	53
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	55
4.1	Screening.....	55
4.2	Kinetik der Adsorption	59
4.3	Messfehler und Reproduzierbarkeit	60
4.4	Adsorptionsisothermen an 3A Zeolith	62
4.4.1	Lineare Alkohole	62
4.4.2	Verzweigte Alkohole.....	64
4.4.3	Ester	65
4.5	Adsorptionsisothermen an 4A Zeolith	67
4.5.1	Lineare Alkohole	67
4.5.2	Verzweigte Alkohole.....	69
4.6	Diskussion der Ergebnisse	71
4.6.1	Gleichgewichtsmodell	71
4.6.2	Berechnung der kritischen Moleküldurchmesser	72
4.6.3	Mechanistische Interpretation der Langmuir-Isothermen.....	75
4.6.4	Interpretation der Ergebnisse an 3A Zeolith.....	79
4.6.4.1	Interpretation für höhere Konzentrationen.....	80
4.6.4.2	Interpretation für niedrige Konzentrationen.....	83
4.6.5	Interpretation der Ergebnisse an 4A Zeolith.....	87
4.6.5.1	Interpretation für höhere Konzentrationen.....	87
4.6.5.2	Interpretation für niedrige Konzentrationen.....	89
4.6.6	Vergleich 3 A und 4A Zeolith	90

4.7	TDLAS-Entwicklung	97
4.7.1	Aufbau der Apparatur	97
4.7.2	Umrechnung des Wassergehaltes	98
4.7.3	Ergebnisse	100
4.7.4	Vergleich von Karl-Fischer-Titration und TDLAS	102
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	111
5.1	Zusammenfassung	111
5.1.1	Untersuchungen im ppm-Bereich	111
5.1.2	Untersuchungen im ppb-Bereich	113
5.2	Kritische Diskussion	114
5.3	Ausblick	115
5.3.1	Messungen im ppm-Bereich	115
5.3.2	Messungen im ppb-Bereich	116

Formelverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

a	-	Hauptachse des Ellipsoiden
A	kg	Adsorbensmasse
A	m ²	Plattenfläche eines Kondensators
b	1 / ppm _w	Parameter der Langmuir-Gleichung
b	-	Nebenachse des Ellipsoiden
$b_{\text{H}_2\text{O}}$	-	Gleichgewichtskonstante für die Adsorption von Wasser
b_{LSM}	-	Gleichgewichtskonstante für die Adsorption von Lösungsmittel
c	ppm _w	Adsorptivkonzentration
c		Konzentration
$c_0; c_1$	ppm _w	Adsorptivkonzentration vor und nach der Adsorption
$c_i^\alpha; c_i^\beta$	mol / l	Konzentration der Komponente i in der Phase α , β
D	Angström	kritischer Moleküldurchmesser
D_p	m ² /s	Porendiffusionskoeffizient
$E_{\text{A,Ads}}; E_{\text{A,Des}}$	J / mol	Aktivierungsenergien für Ad- und Desorption
E_0		Elektrisches Feld
f_0	Hz	Lasermittelfrequenz

Fehler1	%	Fehler zur Beurteilung der Regressionsgüte
Fehler2	%	Fehler zur Beurteilung der Regressionsgüte
f_m	Hz	Modulationsfrequenz
h_{Des}	J / mol	Desorptionsenthalpie
I		Intensität am Empfänger des Lasers
I_0		vom Laser emittierte Intensität
k	g / 100g Adsorbens *ppm _w	Henry-Konstante
k	g / 100g Adsorbens *ppm _w	Parameter der Freundlich-Gleichung
K	-	exp. ermittelte Konstante
$k_{hin}, k_{rück}$	-	Geschwindigkeitskonstanten für Ad- und Desorption
$\vec{l}$	m	Abstandsvektor
l	m	optische Weglänge
l	Angström	Länge des Sphärozyinders
m	-	Modulationsindex
M	-	Kation des Zeolithen
M	g / mol	molare Masse
m_A	Adsor- bensmasse	kg
M_{H_2O}	g / mol	Molmasse Wasser
m_{Hexan}	g	Masse n-Hexan

m_{LSM}	g	Masse des Lösungsmittels
$\dot{m}_{\text{Ges}}$	kg / s	Gesamtmassenstrom
$\dot{m}_{\text{LSM}}$	kg / s	Massenstrom Lösungsmittel
$\dot{m}_{\text{N}_2}$	kg / s	Massenstrom Stickstoff
n	-	Exp. Ermittelte Konstante
n	-	Parameter der Freundlich-Gleichung
n	-	Valenz des Kations
n^0	mol	Anfangsstoffmenge
N_{A}	1 / mol	Avogadro-Zahl
N_{EZ}	1 / mol	Anzahl der Elementarzellen im Zeolithen
$N_{\text{H}_2\text{O}}$	1 / Käfiganzahl	Anzahl der Wassermoleküle im Zeolithkäfig
n_i^σ	mol	Exzessstoffmenge der Komponente i
n_i	mol	Stoffmenge der Komponente i
$n_i^\alpha; n_i^\beta$	mol	Stoffmenge der Komponente i in der Phase alpha, beta
n_i^s	mol	adsorbierte Stoffmenge der Komponente i
p	bar	Druck
$P_{\text{hin}}, P_{\text{rück}}$	-	Orientierungsfaktoren für Ad- und Desorption
$p_{\text{s0},i}$	bar	Sattdampfdruck der Komponente i
$\vec{p}$	Debye	Dipolmoment

q	$\text{g} / 100 \text{ g}$ Adsorbens	Beladung
Q	Coulomb	Ladung
$q_{\text{calc},i}$	$\text{g} / 100 \text{ g}$ Adsorbens	berechnete Beladung Messpunkt i
$q_{\text{mess},i}$	$\text{g} / 100 \text{ g}$ Adsorbens	gemessene Beladung Messpunkt i
q_{mittel}	$\text{g} / 100 \text{ g}$ Adsorbens	mittlere Beladung über alle Messpunkte
q_{mon}	$\text{g} / 100 \text{ g}$ Adsorbens	Parameter der Langmuir-Gleichung
r	Angström	Radius des Spärozyllinders
R	$\text{J} / \text{mol} \cdot \text{K}$	allgemeine Gaskonstante
R^2	-	Regressionskoeffizient
sq		Streuung der Beladung
Sta	%	Standardabweichung zur Beurteilung der Regressionsgüte
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
U_0	V	Kondensatorspannung
U_d	V	Volt Spannung am Kondensator mit Dielektrikum im Feld
V	l	Volumen
V^α, V^β	l	Volumen der Phase alpha, beta
$\dot{V}_{\text{Ges}}$	m^3 / s	Gesamtvolumenstrom

$\dot{V}_{\text{LSM}}$	m^3 / s	Volumenstrom Lösungsmittel
$\dot{V}_{\text{N}_2}$	m^3 / s	Volumenstrom Stickstoff
V_{T}	m^3	Volumen eines Teilchens
$V_{\text{T,DP}}$	m^3	Volumen eines Teilchens bei dichtester Kugelpackung
w	ppm_w	Wassergehalt
$x;y$	-	Verhältnis Strukturformel Zeolith
$x_2; x_2^\alpha$	mol / mol	Molenbrüche der Komponente 2 in der Bulk-Phase und Phase alpha
$x_{\text{H}_2\text{O}}$	mg / m^3	Wasserkonzentration
x_i	mol / mol	Molenbruch der Komponente i in der Flüssighphase
y_i	mol / mol	Molenbruch der Komponente i in der Gasphase
Y^i	-	beliebige extensive Zustandsgröße
y_{LSM}	mol / mol	Molenbruch Lösungsmittel
y_{N_2}	mol / mol	Molenbruch Stickstoff
z	-	Anzahl der Wassermoleküle pro Elementarzelle

Griechische Formelzeichen

$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^\infty$	-	Aktivitätskoeffizient für Wasser bei unendlicher Verdünnung
γ_i	-	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
ε	F / m	Permittivitätszahl des Dielektrikums

ϵ_R	F / m	relative Permittivitätszahl
ϵ		Absorptionskoeffizient
ϵ_0	F / m	Permittivitätszahl des Vakuums
ϕ_{Total}	J / mol	Wechselwirkungsenergie auf Zeolithen
$\phi_{\text{Adsorbat-Adsorbat}}$	J / mol	Wechselwirkungsenergie Adsorbat-Adsorbat
$\phi_{\text{Adsorbat-Adsorbens}}$	J / mol	Wechselwirkungsenergie Adsorbat- Adsorbens
ϕ_R	J / mol	Repulsions Wechselwirkungsenergie
ϕ_D	J / mol	Dispersions Wechselwirkungsenergie
$\phi_{\text{elek.}}$	J / mol	elektrostatische Wechselwirkungsenergie
ϕ_{Ind}	J / mol	Induktions-Wechselwirkungsenergie
$\Gamma_i^{(n)}$	mol / g Adsorbens	reduzierter Adsorptionsexzess der Komponente i
Γ^σ	mol / g Adsorbens	Adsorptionsexzess
Γ_i^σ	mol / g Adsorbens	Adsorptionsexzess Komponente i
ρ	kg/m ³	Dichte

1 Einleitung

Als Adsorption wird die spontane Anreicherung von festen oder flüssigen Teilchen an Oberflächen von Festkörpern bezeichnet. Der Vorgang ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

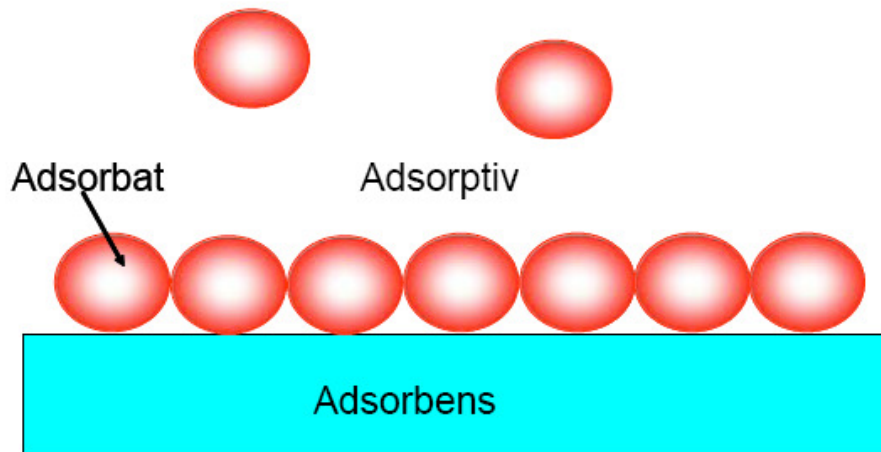


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Adsorption [28]

Der adsorbierende Feststoff wird als Adsorbens bezeichnet. Die Gas- und Flüssigkeitsteilchen werden im adsorbierten Zustand Adsorbat genannt, im nicht adsorbierten Zustand Adsorptiv.

1.1 Einführung

Hochreine organische Lösungsmittel gewinnen zunehmend an Bedeutung in der Elektronik-, Pharma- und Chemie-Industrie. Ein besonders schwieriges Problem stellt in diesem Zusammenhang die Entfernung von Wasser im unteren ppm- und ppb-Bereich dar.

In der Elektronik-Industrie werden immer leistungsfähigere Akkumulatoren benötigt. Einen großen Marktanteil machen Lithium-Ionen- und Lithium-Polymer-Akkus aus. Für die Herstellung solcher Geräte sind sehr trockene organische Lösungsmittel unverzichtbar. Die für die Elektrolytlösungen eingesetzten organischen Lösungsmittel müssen von Wasserspuren befreit werden, da Wasser

an den Elektroden durch Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt werden kann. Ebenfalls kann eine Reaktion mit Lithium zu Lithiumhydroxid unter Freisetzung von Wasserstoff erfolgen. Des Weiteren ist eine Hydrolyse des Leitsalzes LiPF₆ möglich [47].

Wasser ist praktisch in allen Mineralölprodukten als Verunreinigung enthalten. Es wirkt korrosionsfördernd, reduziert das Schmiervermögen, begünstigt den mikrobiellen Ölabbau und führt zu Schlamm Bildung im Tank [37]. Bei höheren Temperaturen verdampft das Wasser und führt zu einer Entfettung. Unterhalb von 0 °C bildet das Wasser Eiskristalle, die eine rasche Abnahme der Schmierfähigkeit bewirken. Isolier- und Transformatorenöle für die Hochspannungstechnik müssen wasserfrei sein, da bereits Spuren von Wasser zu einer elektrischen Leitfähigkeit des Öls führen und dieses unbrauchbar machen. In zahlreichen Normen wird daher die Wassergehaltsbestimmung in Mineralölprodukten reguliert. Zum Beispiel beschreiben die DIN 51777 und die ISO 12937 die Messung von Wassergehalten zwischen 30 und 1000 ppm_w in Mineralölprodukten.

In der chemischen Industrie spielt der Wassergehalt eine wesentliche Rolle bei der Herstellung von Polymeren, die an Ziegler-Natta-Katalysatoren produziert werden. Die bekanntesten Vertreter sind Polyethylen und Polypropylen. Bei der Durchführung der Polymerisationsreaktion in einer Suspension darf das Lösungsmittel nur einen geringen Wassergehalt haben, da Ziegler-Natta-Katalysatoren durch Wasser vergiftet werden.

In der Pharmaindustrie werden häufig Grignard-Reaktionen als Schritte in der Herstellung von Wirkstoffen eingesetzt. Da Grignard-Reagenzien sehr heftig mit Wasser reagieren, spielt der Wassergehalt des in der Reaktionsführung eingesetzten Lösungsmittels eine entscheidende Rolle.

Trotz der hohen industriellen Bedeutung trockener organischer Lösungsmittel existieren bislang keine systematischen Untersuchungen zur adsorptiven Trocknung.

1.2 Stand des Wissens

1.2.1 Trennverfahren zur Trocknung organischer Lösungsmittel

Um den Wassergehalt in organischen Lösungsmitteln zu reduzieren, eignen sich prinzipiell die folgenden Methoden:

- I. Strippen
- II. Flüssigextraktion
- III. Gefriertrocknung
- IV. Pervaporation
- V. Rektifikation
- VI. Adsorption

Die Methoden und ihre Bedeutung für die Wasserentfernung aus Lösungsmitteln werden bis auf die Adsorption im Folgenden in kurzer Form erläutert. Die Adsorption wird ausführlich in Kapitel 2.1 vorgestellt.

Strippen

Das Strippen wird genutzt, um hochsiedende Flüssigkeiten zu trocknen. Schmier- und Getriebeöle sind gut für diese Methode geeignet. Die Flüssigkeit wird im Gegenstrom mit heißem Gas kontaktiert. Wegen der geringen Kosten und der einfachen Verfügbarkeit wird meist Luft als Kontaktgas benutzt. Lees [33] beschreibt eine Anlage, mit der sich der Wassergehalt einer organischen Flüssigkeit von 0,3 %_w auf 5 ppm_w reduzieren lässt. Die organische Flüssigkeit wird bei einer Temperatur von 80 °C im Gegenstrom mit getrockneter Luft (-40 °C Taupunkt = 127 ppm_w H₂O) kontaktiert. Die Luft nimmt das Wasser aus der organischen Flüssigkeit auf und verlässt die Kolonne gesättigt mit Wasser. Durch einen Kühler werden Lösungsmittelreste aus der ausströmenden Luft abgeschieden.

Groves [22] hat eine Anlage patentiert, in der Verunreinigungen und/oder Wasser aus organischen Flüssigkeiten durch Kontaktieren mit Stickstoff entfernt werden.

Flüssigextraktion

Die Extraktion bezeichnet das selektive Herauslösen eines Wertstoffes aus einem Feststoff- oder Flüssigkeitsgemisch mit einem flüssigen Lösungsmittel [44]. Das Lösungsmittel ist mit dem Feststoff oder der Flüssigkeit nicht oder nur teilweise mischbar. Der Feststoff oder die Flüssigkeit wird bei der Extraktion in intensiven Kontakt mit dem Lösungsmittel gebracht, wodurch der Wertstoff vom Feststoff- oder Flüssigkeitsgemisch (Abgeber- oder Raffinatphase) in das Lösungsmittel (Aufnehmer- oder Extraktphase) übergeht. Raffinat- und Extraktphase müssen nach dem Stoffaustausch im Schwerkraft- oder Zentrifugalfeld wieder voneinander getrennt werden.

Liquified petroleum gas (LPG) muss vor der Lagerung gekühlt und getrocknet werden. Eagleton und Dyer [15] beschreiben ein Verfahren zur Trocknung von LPG mit einer kalten Calciumchloridlösung, die gleichzeitig als Extraktionsmittel und als Kühlsole dient. Der Vorteil des beschriebenen Verfahrens ist, dass sich Trocknung und Kühlung in einem Prozessschritt kombinieren lassen.

Gefriertrocknung

Bei der Gefriertrocknung handelt es sich um eine Vakuumsublimationstrocknung [43]. Die Feuchte aus dem Feuchtgut geht bei Temperaturen unter 0 °C und unter Vakuum direkt vom festen in den dampfförmigen Zustand über und wird somit dem Feuchtgut entzogen. Wegen der hohen Kosten für die Kälteerzeugung wird die Gefriertrocknung nur für temperaturempfindliche Materialien angewandt. Anwendungsbeispiele finden sich in der Lebensmittelindustrie oder im Pharmabereich.

Pervaporation

Pervaporation ist eine Kombination aus Membranpermeation und Verdampfung. Bei der Pervaporation werden zwei oder mehr Komponenten durch Diffusion durch eine dünne Polymermembran und anschließende Verdampfung getrennt. Durch die Wahl einer selektiven Membran diffundiert die abzutrennende Spezies bevorzugt durch die Membran. Den Zulauf zur Membran bildet eine flüssige Mischung (zum Beispiel Ethanol-Wasser) mit dem Druck p_1 . Auf der Permeatseite

liegt ein niedrigerer Druck an, so dass eine sofortige Verdampfung des Permeats erreicht wird.

Der schematische Ablauf der Pervaporation ist in Abbildung 2 dargestellt.

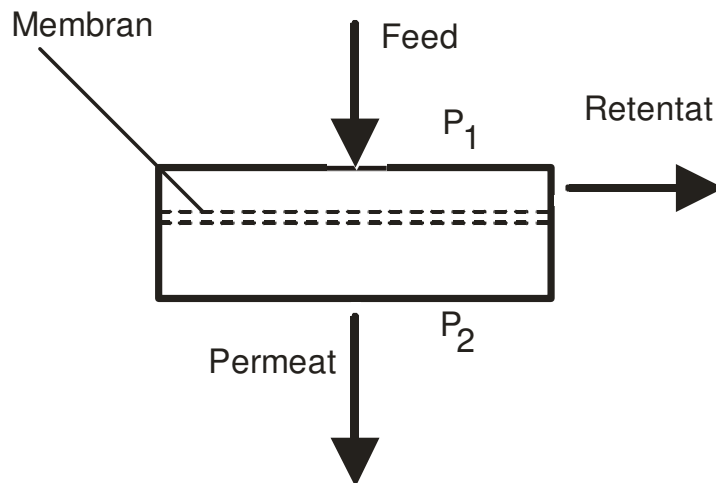


Abbildung 2: Schematischer Ablauf der Pervaporation ($p_2 < p_1$)

Die größten kommerziellen Anwendungen der Pervaporation sind die Trocknung von Ethanol und anderen Alkoholen, Ketonen und Estern und die Entfernung von organischen Substanzen aus Wasser [48].

Shaban [49] berichtet über die Trocknung von Dioxan, Butanon und Buttersäure mittels Pervaporation an einer Membran aus Polyvinylalkohol.

Weiterhin existieren einige Patente im Bereich der Membrantrennverfahren. Kobayashi et al. [31] beschreiben eine Anlage, mit der organische Flüssigkeiten, die Wasser und ionische Verunreinigungen enthalten, durch Pervaporation entwässert werden. Die ionischen Verunreinigungen werden zuvor durch Ionenaustauscherharze entfernt. Watabe et al. [55] haben eine Anlage zur Trennung von Mischungen aus Wasser und Ethanol patentiert.

Rektifikation

Die Rektifikation wird seit vielen Jahren kommerziell in zahlreichen technischen Anwendungen der chemischen und petrochemischen Industrie genutzt. Die

Rektifikation eignet sich nicht, um sehr geringe Wassergehalte (<5 ppm) zu erzielen. Theoretisch sind dem Trocknungsgrad in der Rektifikation keine Grenzen gesetzt, jedoch erfordern zunehmend trockenere Produkte höhere Kolonnen und größere Rücklaufverhältnisse. Wirtschaftliche Betrachtungen limitieren die Wassergehalte im Produktstrom aus der Rektifikation auf 5-20 ppm [25].

1.2.2 Stand des Wissens zur adsorptiven Trocknung

Um sehr geringe Restfeuchtegehalte in organischen Flüssigkeiten zu realisieren, ist die Adsorption ein geeignetes Verfahren.

Die Flüssigphasenadsorption hat im Vergleich zur Gasphasenadsorption bisher wenig Aufmerksamkeit erhalten. Zu dieser Schlussfolgerung kommen auch Burfield [7], Basmadjian [4] und Joshi [25].

In den nachfolgenden Betrachtungen wird unterschieden zwischen Arbeiten, die sich mit dem Adsorptionsgleichgewicht beschäftigen, und solchen, die die Adsorptionskinetik untersucht haben.

1.2.2.1 Gleichgewicht

Jain et al. [24] haben Adsorptionsisothermen für die Entfernung von Wasser aus p-Dioxan, Benzylalkohol und Ethylendiamin gemessen. Als Adsorbentien wurden Molekularsiebe mit den Porenweiten 4 und 5 Angström verwendet. Die gemessenen Adsorptionsisothermen wurden mit solchen verglichen, die aus Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten für das jeweilige Stoffsystem sowie bekannten Wasserdampfadsorptionsisothermen auf Molekularsieben berechnet wurden. Für p-Dioxan und Benzylalkohol stimmten Rechnung und Messung gut überein. Größere Abweichungen ergaben sich bei Ethylendiamin. Daraus schlussfolgerten Jain et al., dass das Löslichkeitsverhalten in der Flüssigphase einen großen Einfluss auf die Entfernbarkeit von Wasser aus dem Lösungsmittel hat.

Burfield et al. [7]-[11] haben die Trocknung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Ethern, Alkoholen, Aminen und dipolar aprotischen Lösungsmitteln wie z.B. Aceton untersucht. Als Adsorbentien dienten Molekularsiebe, aktive Aluminium-

oxide und Silikagele. Auch die Trocknung mit Chemikalien wie Calciumchlorid, Diphosphorpentoxid, Natrium, Kaliumhydroxid, Natriumsulfat, Calciumsulfat und Magnesiumsulfat wurde studiert. Burfield et al. beschränkten sich auf rein experimentelle Arbeiten, um zu ermitteln, mit welchem Adsorbens die jeweiligen Lösungsmittel bis zu einem bestimmten Restfeuchtegehalt getrocknet werden können. Tabelle 1 gibt eine Übersicht, welche minimalen Wasserkonzentrationen Burfield mit kommerziellen Adsorbentien erzielte.

Tabelle 1: Minimal erzielte Feuchtegehalte in organischen Lösungsmitteln [7]-[11]

	Adsorbens				Analytik
	Al ₂ O ₃	Silikagel	Molsieb 3A	Molsieb 4A	
p-Dioxan	1400 ppm	1200 ppm	-	26 ppm	Radiotracer
Benzol	0,2 ppm	0,1 ppm	-	0,06 ppm	Radiotracer
Acetonitril	1700 ppm	1300 ppm	27 ppm	500 ppm	Radiotracer
Pyridin	1306 ppm	926 ppm	117 ppm	106 ppm	Radiotracer
Triethylamin	223 ppm	451 ppm	34 ppm	33 ppm	Radiotracer
Methanol	-	-	99 ppm	440 ppm	Karl-Fischer
Ethanol	-	-	99 ppm	401 ppm	Karl-Fischer
2-Butanol	-	-	14 ppm	-	Karl-Fischer

Für die Analyse des Wassergehaltes setzen Burfield et al. u.a. eine Methode ein, die mit Tritium als radioaktiver Tracer-Substanz arbeitet. Dazu wird das zu untersuchende Lösungsmittel zunächst gründlich getrocknet und anschließend mit Tritium bekannter Radioaktivität versetzt. Als Messgröße wird die Radioaktivität nach der Adsorption detektiert.

Die Karl-Fischer-Methode zur Detektion von Wasser in Flüssigkeiten wird in Kapitel 3.4.1 näher beschrieben.

Basadjian [4] hat einen umfangreichen Artikel zur Trocknung von Gasen und Flüssigkeiten veröffentlicht, in dem er viele Daten aus der Literatur zusammengetragen hat. Er stellt in seiner Publikation die Hypothese auf, dass die Form der Adsorptionsisothermen für die Adsorption von Wasser aus organischen Lösungsmitteln auf Molekularsieben unabhängig von der Art des Lösungsmittels ist. Da die meisten organischen Moleküle effektive Durchmesser größer als 0,4 nm (4Å) haben, können sie nicht in den Poren der Molekularsiebe adsorbieren. So

ergibt sich theoretisch nur eine Adsorptionsisotherme für Wasser auf einem bestimmten Molekularsieb. Basmadjian hat veröffentlichte Isothermen aus der Literatur zusammengetragen und in einem Diagramm mit der theoretischen Adsorptionsisotherme für Wasserdampf auf einem 4A Molekularsieb aufgetragen. Keine der veröffentlichten Isothermen fiel mit der theoretischen zusammen. Die Abweichungen führt Basmadjian auf Unterschiede in Herkunft und Regeneration der Zeolithe sowie Fehler in der Messung der Wasserkonzentration zurück. Basmadjian schlägt vor, die Wasserdampfadsorptionsisotherme als maximale Kapazität für das Adsorbens zu betrachten.

Einige Autoren haben sich mit der adsorptiven Entfernung von Wasser aus Alkohollösungen mit Molekularsieben beschäftigt. Teo und Ruthven [52] untersuchten die Entfernung von Wasser aus Ethanol mit 3A Molekularsieben. Jain und Gupta [23] vermaßen die Entfernung von Wasser aus Isopropanol mit 4A Molekularsieben. Paderewski und Gabrus [41] untersuchten die adsorptive Entfernung von Wasser aus n-Butanol. Die Arbeiten behandelten die Wasserentfernung mit Konzentrationen im %-Bereich. Für diesen Konzentrationsbereich fanden alle Autoren die für Molekularsiebe typischen Adsorptionsisothermen fast rechteckiger Form. Paderewski und Gabrus haben ihre gemessenen Adsorptionsisothermen mit Hilfe der Langmuir-Gleichung beschrieben.

Joshi und Fair [27] haben die adsorptive Trocknung von Toluol untersucht. Die Adsorptionsisothermen für aktive Aluminiumoxide und Molekularsiebe der Porenweiten 3A und 4A wurden in Schütteltisch-Versuchen ermittelt. Die Adsorptionsisothermen wurden durch eine Langmuir-Isotherme (Molekularsiebe) und eine Freundlich-Isotherme (aktive Aluminiumoxide) beschrieben. In einer weiteren Veröffentlichung [26] haben Joshi und Fair den Einfluss der Polarität des Lösungsmittel auf die Entfernbarkeit von Wasser untersucht. Als Beispiel für ein unpolares Lösungsmittel wurde p-Xylol genutzt. Die Adsorptionsisothermen für Wasser aus Toluol und p-Xylol auf aktiven Aluminiumoxiden zeigen bei Wasserkonzentrationen unter 250 ppm kaum Unterschiede. Im Konzentrationsbereich über 250 ppm lässt sich das Wasser aus p-Xylol besser entfernen als aus Toluol. Joshi und Fair erklären dies mit der schlechteren Wasserlöslichkeit von p-Xylol im Vergleich zu Toluol.

Andronishkavili [1] hat die Trocknung von Alkoholen mit natürlichen Zeolithen untersucht. Nur einer der untersuchten Zeolithe weist einen Molekularsiebeffekt (Porenweite 2,6 Å) auf, der die Moleküle der Alkohole nicht adsorbieren lässt. Statt einer kompletten Adsorptionsisotherme gibt Andronishkavili nur einen Gleichgewichtspunkt an. Die Wasserbeladung in diesem Gleichgewichtspunkt wurde mit zunehmender Kettenlänge der Alkohole größer.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei den experimentellen Arbeiten zum Adsorptionsgleichgewicht meist Molekularsiebe als Adsorbentien eingesetzt wurden. Lediglich Burfield [7] und Joshi, Fair [26] setzen auch weitere Adsorbentien ein.

Die Vermessung der Adsorptionsisothermen erfolgte in allen Arbeiten in Schüttelversuchen. Mit Ausnahme der Arbeiten von Burfield [7] et al. und Joshi, Fair [27] lag der Feuchtegehalt der organischen Lösungsmittel im %-Bereich.

Nur in den Arbeiten von Joshi [26] und Paderewski [41] wurden die gemessenen Adsorptionsisothermen auch modelliert. Jain et al. [23] verglichen ihre vermessenen Isothermen mit solchen, die aus Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten für das jeweilige Stoffsystem und den Wasserdampfisothermen für das zu untersuchende Adsorbens errechnet wurden. Auch Basmadjian [4] vergleicht Flüssigphasen- und Gasphasenisothermen, indem er die Umrechnung über das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht nutzt.

Eaves und Sewell [16] und Joshi und Fair [25] setzten zur Analyse der Wassergehalte einen Aluminiumoxidsensor ein. Burfield [7] nutzte Tritium als radioaktive Tracersubstanz. Ruthven [52] und Andronishkavili [1] analysierten die Feuchtigkeitsgehalte in wässrigen Alkohollösungen mittels Gaschromatographie. Die Karl-Fischer-Titration wurde in den Arbeiten von Burfield [10] und Joshi [27] als Referenz genutzt, Jain [24] hat ausschließlich mit der Karl-Fischer-Titration gearbeitet.

1.2.2.2 Kinetik

Eine frühe Veröffentlichung stammt von Derr und Wilmore [13], die 1935 die adsorptive Trocknung von Ethylacetat, Butylacetat, Pyridin und Benzin mit aktivierten Alumina untersucht haben. Sie gaben als Ergebnis die prozentuale Menge des entfernten Wassers gegenüber der kumulierten getrockneten Lösungsmittelmenge an. Wegen mangelnder Angaben zu Parametern, wie zum Beispiel der Strömungsgeschwindigkeit, können die Daten nicht in Durchbruchskurven konvertiert werden. Aus ihren Untersuchungen ziehen Derr und Willmore die Schlussfolgerung, dass die Löslichkeit von Wasser im zu trocknenden Lösungsmittel ein wichtiger Faktor für die Entfernbarekeit des Wassers durch Adsorption ist.

Eaves und Sewell [16] haben die Trocknung von Benzol, Butadien, Isopren, Cyclohexan, n-Heptan und einem Benzingemisch in einer Perkulationskolonne untersucht. Als Adsorbentien setzen sie Silikagel, Molekularsiebe und aktive Aluminiumoxide ein. Die Kinetik der Adsorption wurde durch eine Reaktionskinetik der folgenden Form beschrieben:

$$-\frac{dw}{dt} = K * A * w^n \quad (1.1)$$

w ist in der Gleichung der Wassergehalt [ppm_w], A die Adsorbensmasse [kg] und t die Zeit [s]. Die Konstanten K und n sind abhängig von Lösungsmittel und Adsorbens und wurden jeweils experimentell ermittelt. Eaves und Sewell kamen zur Schlussfolgerung, dass für Lösungsmittel mit einer geringen Sättigungskonzentration die Diffusion zur Grenzfläche die Geschwindigkeit der Adsorption bestimmt und für Lösungsmittel mit einer hohen Sättigungskonzentration die Diffusion in den Poren der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Auch Gerhardt und Kyle [21] kamen für das System Benzylalkohol-Wasser auf 5 A Molekularsieb zu dem Ergebnis, dass die Diffusion in den Poren die Kinetik bestimmt. Sie haben Durchbruchskurven in einer Perkulationskolonne gemessen und die Ergebnisse mit einem erweiterten Massentransferzonenmodell beschrieben.

Basmadjian [4] hat Porendiffusionskoeffizienten für Molekularsiebe der Porenweite 4A aus verschiedenen Arbeiten zusammen gestellt. Die Werte für D_p waren über den Bereich von 10^{-6} bis 10^{-4} cm²/s verteilt. Unter der Annahme, dass die Separation der Wassermoleküle von polaren Nachbarn in der Lösung die Geschwindigkeit der adsorptiven Trocknung bestimmt, hat Basmadjian die Porendiffusionskoeffizienten mit Wasserlöslichkeit bzw. Grenzaktivitätskoeffizient korreliert und einen linearen Zusammenhang gefunden.

Teo und Ruthven [52] haben die Trocknung von Ethanollösungen mit 3A Molekularsieben untersucht. Auch sie kamen zum Ergebnis, dass die Diffusion in den Poren der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in ihren Experimenten ist. Zur Modellierung ihrer Durchbruchkurven nutzten sie ein Modell von Weber und Chakravorti [56], mit dem sich Systeme mit rechteckigen Adsorptionsisothermen beschreiben lassen, in denen der Massentransfer durch Filmdiffusion und Diffusion in den Poren bestimmt wird. Die Diffusion in den Poren bildete in den Untersuchungen den größten Transportwiderstand für den Massentransfer. Nur bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten und/oder Wasserkonzentrationen fiel der Filmwiderstand ins Gewicht. Die von Theo und Ruthven berichteten Werte für die Porendiffusion liegen in der Größenordnung 10^{-6} cm²/s.

Joshi und Fair [27] nutzen ebenfalls ein Modell, in dem die Massentransferrate durch einen kombinierten Widerstand aus Filmdiffusion und Porendiffusion innerhalb des Adsorbens beschrieben wird. In den von ihnen untersuchten Systemen hatte die Porendiffusion einen Anteil von 70 bis 75 % des gesamten Transportwiderstandes. Die Werte für die Porendiffusionskoeffizienten lagen in der Größenordnung 10^{-6} cm²/s.

Jain und Gupta [23] haben Durchbruchkurven für die Adsorption von Wasser aus wässrigen Isopropanol-Lösungen auf einem 4A Molekularsieb gemessen. Zur Modellierung nahmen sie eine rechteckige Adsorptionsisotherme und einen aus Diffusion in den Makro- und Mikroporen zusammengesetzten Transportwiderstand an. Für den Porendiffusionskoeffizienten in den Mikroporen errechneten sie einen Wert von $0,4 \cdot 10^{-12}$ cm²/s.

Paderewski und Gabrus [41] haben Durchbruchkurven für die Adsorption von Wasser aus wässrigen n-Butanol-Lösungen gemessen. Auch sie nutzten ein Modell für den Diffusionskoeffizienten, das sich aus einem Filmwiderstand und einem Widerstand für die Porendiffusion zusammensetzt. Der Anteil des Filmwiderstandes am Gesamttransportwiderstand betrug nur 20%. Die gefundenen Werte für die Porendiffusionskoeffizienten lagen zwischen $6,73 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $9,37 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Andronishkavili [1] hat für die Alkohole Ethanol bis Pentanol Durchbruchzeiten auf verschiedenen natürlichen Zeolithen bestimmt. Wie schon bei seinen Gleichgewichtsbetrachtungen ist auch hier nur der Zeolith mit dem Molekularsiebeffekt interessant. Für diesen stieg die Durchbruchzeit mit länger werdender Kohlenstoffkette im Alkohol von 26 min (Ethanol) auf 56 min (Pentanol) an.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Porendiffusionskoeffizienten, die von verschiedenen Autoren für Systeme bestehend aus einem Lösungsmittel-Wasser-Gemisch mit einem Molekularsieb als Adsorbens gefunden wurden.

Tabelle 2: Überblick der veröffentlichten Porendiffusionskoeffizienten

Stoff	Adsorbens	$D_p \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$	Autor
Benzylalkohol	Molsieb 5 A	0,035 – 0,060	Basmadjian [4]
Benzol	Molsieb 4A	2,6 – 3,9	Basmadjian [4]
Xylol	Molsieb 4A	2,5 – 5,8	Basmadjian [4]
Diethylether	Molsieb 4A	0,23 – 0,31	Basmadjian [4]
Isopropanol	Molsieb 4A	0,38 – 0,68	Basmadjian [4]
Ethanol	Molsieb 3A	1,1 – 2,3	Basmadjian [4]
Methylenchlorid	Molsieb 4A	1,4 – 2,5	Basmadjian [4]
Tetrachlorkohlenstoff	Molsieb 4A	12,5 – 14	Basmadjian [4]
Aceton	Molsieb 4A	0,24 – 0,32	Basmadjian [4]
Chloroform	Molsieb 4A	1,3 – 2,7	Basmadjian [4]
Toluol	Molsieb 3A / 4A	3,27 – 7,10	Joshi, Fair [27]
n-Butanol	Molsieb 4A	0,67-0,937	Paderewski [41]
Isopropanol	Molsieb 4A	$0,4 \cdot 10^{-7}$	Jain, Gupta [23]

Die Werte für die Diffusionskoeffizienten für Benzylalkohol bis Chloroform stammen aus der Veröffentlichung von Basmadjian [4], der Daten für Diffusionskoeffizienten zusammengetragen hat. Die Werte für D_p erstrecken sich über den Bereich 10^{-4} bis 10^{-6} cm²/s. Spätere Veröffentlichungen im Bereich der Aromaten und Alkohole treffen die Größenordnung der Porendiffusionskoeffizienten, die von Basmadjian für diese Stoffgruppen zusammengestellt wurden. Eine Ausnahme bildet die Arbeit von Jain und Gupta [23], die einen Porendiffusionskoeffizienten von 10^{-12} ($10^{-7} \cdot 10^{-5}$) cm²/s fanden.

Kommerzielle Adsorberanlagen für die Entwässerung von organischen Lösungsmitteln werden nur von wenigen Firmen gebaut. Die Silica Verfahrenstechnik baut Festbettadsorber zur Trocknung organischer Flüssigkeiten [50]. Als erzielbare Endwassergehalte werden zwischen 2 und 20 ppm_w bei Einsatz von Silikagelen oder aktiven Aluminiumoxiden als Adsorbentien angegeben. Für Molekularsiebe liegen die erreichbaren Restfeuchtgehalte deutlich unter 1 ppm_w. Die Silica Verfahrenstechnik unterscheidet bei den Lösungsmitteln, die getrocknet werden, im Wesentlichen zwischen wasserunlöslichen und teilweise oder vollständig in Wasser löslichen Stoffen. Zu den wasserunlöslichen Stoffen oder verflüssigten Gasen, die getrocknet wurden, zählen:

- Paraffine (z.B. Propan, Butan, Pentan, Hexan)
- Olefine (z.B. Propylen, Butylen)
- Aromaten (z.B. Benzol, Toluol, Xylol)
- Chlorkohlenwasserstoffe (z.B. Dichlormethan, Trichlorethen)

Beispiele für teilweise oder vollständig in Wasser lösliche organische Flüssigkeiten, die getrocknet werden, sind:

- Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol)
- Ester (z.B. Ethylacetat, Propylacetat)
- Ketone (z.B. Aceton, Cyclohexanon, Ethylmethylketon)

Für die wasserlöslichen organischen Flüssigkeiten sind die erzielbaren Restfeuchtegehalte aus wirtschaftlichen Gründen nach Auskunft der Firma Silica Verfahrenstechnik auf 0,5 bis 1 Gew.% beschränkt.

Fazit

In der Forschung gibt es wenige Veröffentlichungen aus neuerer Zeit (seit 1990). Der Fokus der Forschung lag bislang auf Stoffsystemen, die Aromaten oder Alkohole als zu trocknende Substanzen und Molekularsiebe als Adsorbentien beinhalten. Insgesamt wurden Adsorptionsgleichgewichte intensiver erforscht als die Adsorptionskinetik.

Aus den Ausführungen in den Kapiteln 1.1 und 1.2 wird ersichtlich, dass in den Untersuchungen der Flüssigphasenadsorption große Datenlücken existieren. Obwohl vereinzelte Veröffentlichungen zur Wasserentfernung aus organischen Lösungsmitteln existieren, fehlen systematische Untersuchungen der Einflussparameter. Insbesondere fehlen eine zuverlässige Messtechnik und eine experimentelle Methode, die die Kontamination der Proben mit Luftfeuchtigkeit aus der Umgebung verhindert.

1.3 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Erweiterung der Datenbasis und zum besseren Verständnis der Adsorptionsmechanismen bei der Wasserentfernung leisten.

Es soll geklärt werden, welche Parameter die Adsorption von Wasser aus organischen Lösungsmitteln entscheidend beeinflussen.

Ziel der Arbeit war, die Wasserentfernung aus organischen Lösungsmitteln systematisch zu untersuchen. Der Konzentrationsbereich für die Messungen lag zwischen 1 und 1000 ppm_w. Als Vertreter für die organischen Lösungsmittel wurden zwei wichtige Gruppen, die primären Alkohole und die Essigsäureester, ausgewählt. Innerhalb beider Gruppen wurde die Kettenlänge der Kohlenstoffkette variiert. In einem Screening wurden drei Silikagele, ein Aluminiumoxid und

Zeolithe Typ 3A und 4A verschiedener Hersteller auf ihre Eignung zur adsorptiven Trocknung getestet. Vollständige Isothermen wurden für die Zeolithe der Typen 3A und 4A vermessen. Alle Versuche fanden unter Umgebungsdruck und bei einer Temperatur von 20 °C statt.

Einen zweiten wesentlichen Bestandteil bildet die Entwicklung einer Messtechnik für Wassergehalte unterhalb von 1 ppm_w. Die stetig steigenden Anforderungen an die Reinheit organischer Lösungsmittel verlangen geeignete Messtechniken, mit Hilfe derer verfahrenstechnische Prozesse zur Spurentrocknung organischer Lösungsmittel überwacht und entwickelt werden können. Die weit verbreitete coulometrische Karl-Fischer-Titration mit einer Nachweisgrenze von 1 ppm_w ist den steigenden Herausforderungen nicht gewachsen.

Für die Analytik im ppb-Bereich wurde eine laseroptische Messtechnik, die in der Gasphase bereits länger zuverlässige Messergebnisse liefert, weiterentwickelt und für die Messung von Wassergehalten in organischen Lösungsmitteln optimiert.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Thermodynamik der Adsorption

2.1.1 Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts

Das Adsorptionsgleichgewicht wird in der Regel durch Adsorptionsisothermen beschrieben, die einen Zusammenhang zwischen dem Partialdruck des Adsorptivs in der Gasphase und der Beladung des Adsorbens herstellen.

Henry-Isotherme

Die Henry-Gleichung gibt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Partialdruck des Adsorptivs in der Gasphase und der Beladung des Adsorbens unter den folgenden Annahmen wider:

- Alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig.
- Alle Adsorptionsplätze können besetzt werden.
- Es treten keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf.

Die Henry-Gleichung lautet:

$$q = k \cdot c \quad (2.1)$$

In der Gleichung ist q die Beladung des Adsorbens mit der Einheit [g Adsorptiv/g Adsorbens], k ist die Henry-Konstante und c die Adsorptivkonzentration im Adsorptionsgleichgewicht. Eine Henry-Isotherme ist exemplarisch in Abbildung 3 dargestellt.

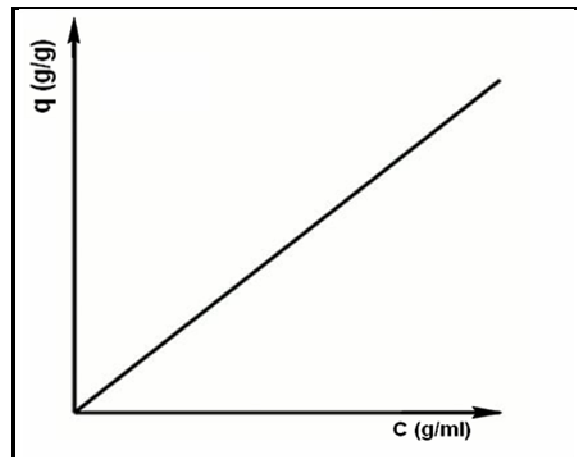


Abbildung 3: Qualitative Darstellung der Henry-Isotherme

Langmuir-Isotherme

Die Isothermenbeschreibung von Langmuir stellt eine Zwei-Parameter-Gleichung dar, welche sich thermodynamisch herleiten lässt. Folgende Annahmen liegen zugrunde:

- Alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleichwertig.
- Alle Adsorptionsplätze können besetzt werden.
- Es treten keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auf.
- Die fluide Phase gehorcht dem Gesetz der idealen Gase.
- Es findet eine monomolekulare Bedeckung der Adsorbensoberfläche statt (es tritt also keine Kapillarkondensation auf).

Die Beladung berechnet sich nach der Formel:

$$q = \frac{q_{\text{mon}} \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (2.2)$$

In der Gleichung bezeichnet q die Beladung des Adsorbens mit der Einheit [g Adsorptiv / g Adsorbens], q_{mon} ist die theoretisch erreichbare monomolekulare Bedeckung des Adsorbens, b ist ein temperaturabhängiger Parameter, der sich aus der Herleitung der Langmuir-Isotherme ergibt und c ist die Adsorptivkonzentration im Gleichgewicht. Abbildung 4 zeigt beispielhaft eine Langmuir-Isotherme.

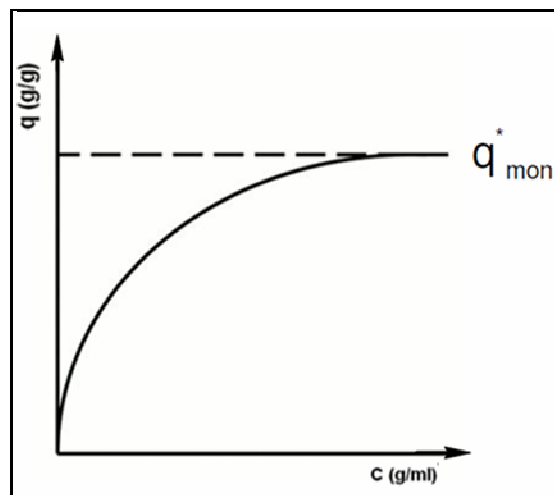


Abbildung 4: Qualitative Darstellung der Langmuir-Isotherme

Drei Grenzfälle der Langmuir-Gleichung sind für die weiteren Betrachtungen interessant:

Für kleine Konzentrationen c kann der Term $b \cdot c$ im Nenner der Langmuir-Gleichung vernachlässigt werden. Für diesen Fall lautet die Langmuir-Gleichung:

$$q = q_{\text{mon}} \cdot b \cdot c \quad (2.3)$$

Die Langmuir-Gleichung geht somit in eine Henry-Isotherme mit dem Henry-Koeffizienten $k = q_{\text{mon}} \cdot b$ über.

Für den Fall, dass die Konzentration gerade dem Kehrwert des b -Parameters der Langmuir-Gleichung entspricht, also $c = 1/b$, kann b grafisch ermittelt werden. Setzt man $c = 1/b$ in die Langmuirgleichung ein, so ergibt sich:

$$q = \frac{q_{\text{mon}} \cdot b \cdot \frac{1}{b}}{1 + b \cdot \frac{1}{b}} = \frac{q_{\text{mon}}}{2} \quad (2.4)$$

An dieser Stelle beträgt die Adsorbensbeladung q also exakt die Hälfte der Sättigungsbeladung q_{mon} .

Für unendlich hohe Konzentrationen konvergiert der Term $b \cdot c / (1 + b \cdot c)$ aus der Langmuir-Gleichung gegen 1. Die Langmuir-Gleichung vereinfacht sich zu:

$$q = q_{\text{mon}} \quad (2.5)$$

Somit wird der Wert der Sättigungsbeladung q_{mon} für unendlich große Konzentrationen erreicht.

Ruthven [42] stellt in seinem Buch eine Erweiterung der Langmuir-Gleichung für die Adsorption mehrerer Komponenten vor. Für die Beladungen der Komponenten 1 und 2 auf dem Adsorbens gilt dann:

$$\begin{aligned} q_1 &= \frac{q_{\text{mon},1} \cdot b_1 \cdot c_1}{1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2} \\ q_2 &= \frac{q_{\text{mon},2} \cdot b_2 \cdot c_2}{1 + b_1 \cdot c_1 + b_2 \cdot c_2} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Kemball et al. [30] haben gezeigt, dass die thermodynamische Konsistenz die Gleichheit von $q_{\text{mon},1}$ und $q_{\text{mon},2}$ fordert. Der Trennfaktor für ein solches System ist definiert als $(q_1/q_2)/(c_1/c_2)$ und ergibt sich nach Einsetzen von Gleichung (2.6) unter der Annahme gleicher q_{mon} -Werte als Verhältnis der Langmuir-b-Parameter b_1/b_2 .

Freundlich-Isotherme

Unter der Freundlich-Isotherme versteht man eine empirische Zweiparametergleichung, die an die Messwerte angepasst wird. Sie lautet:

$$q = k \cdot c^n \quad (2.7)$$

In der Gleichung ist q die Beladung des Adsorbens mit der Einheit [g Adsorptiv / g Adsorbens], k und n sind Parameter, die an die jeweiligen Messdaten angepasst werden können, und c ist die Adsorptivkonzentration im Gleichgewicht. Die Freundlich-Isotherme besitzt keine thermodynamischen Grundlagen. Eine Freundlich-Isotherme ist exemplarisch in Abbildung 5 dargestellt.

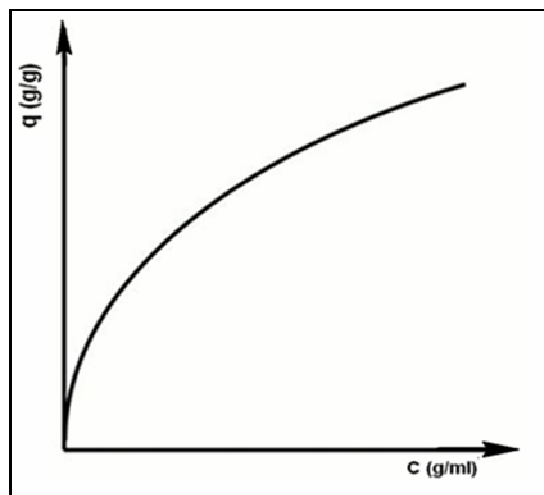


Abbildung 5: Qualitative Darstellung der Freundlich-Isotherme

2.1.2 Grenzflächenüberschuss nach Gibbs

In der Flüssigphasenadsorption ist der Übergang von der Adsorbatphase zur fluiden Phase kontinuierlich. Zur quantitativen Beschreibung der Flüssigphasenadsorption ist es aber erforderlich, eine Grenzschicht als Übergang zwischen der flüssigen und festen Phase zu definieren und ein Maß für die Adsorption einer Komponente zu finden.

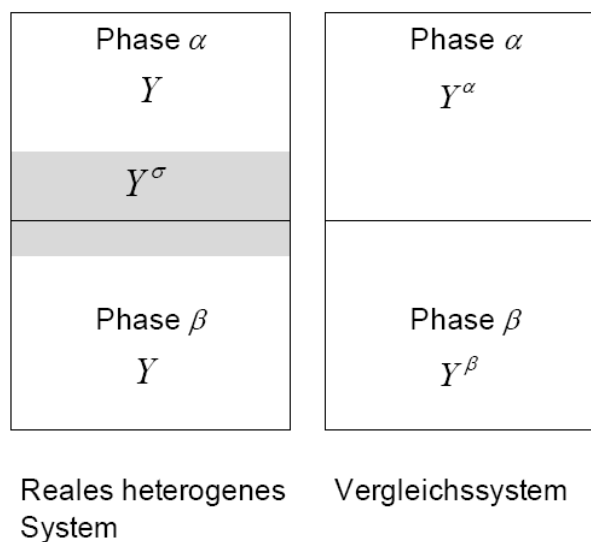


Abbildung 6: Reales heterogenes System und hypothetisches Vergleichssystem in der Berechnung von Exzessgrößen [28]

Es wird eine Grenzfläche (Gibbs Dividing Surface, GDS) eingeführt, die das System in zwei homogene Phasen α und β teilt. Solange Grenzflächeneffekte vernachlässigbar klein sind, kann eine extensive Zustandsgröße Y als Summe der Zustandsgrößen beider Phasen geschrieben werden:

$$Y = Y^\alpha + Y^\beta \quad (2.8)$$

Dasselbe gilt für das totale Differential der Zustandsgröße:

$$dY = dY^\alpha + dY^\beta \quad (2.9)$$

Das durch die Gleichungen (2.8) und (2.9) beschriebene System wird als hypothetisches Vergleichssystem bezeichnet. Sind die Grenzflächeneffekte nicht vernachlässigbar, werden diese durch Einführung der Exzessgrößen Y^σ mit der folgenden Definition berücksichtigt:

$$Y^\sigma = Y - Y^\alpha - Y^\beta \quad (2.10)$$

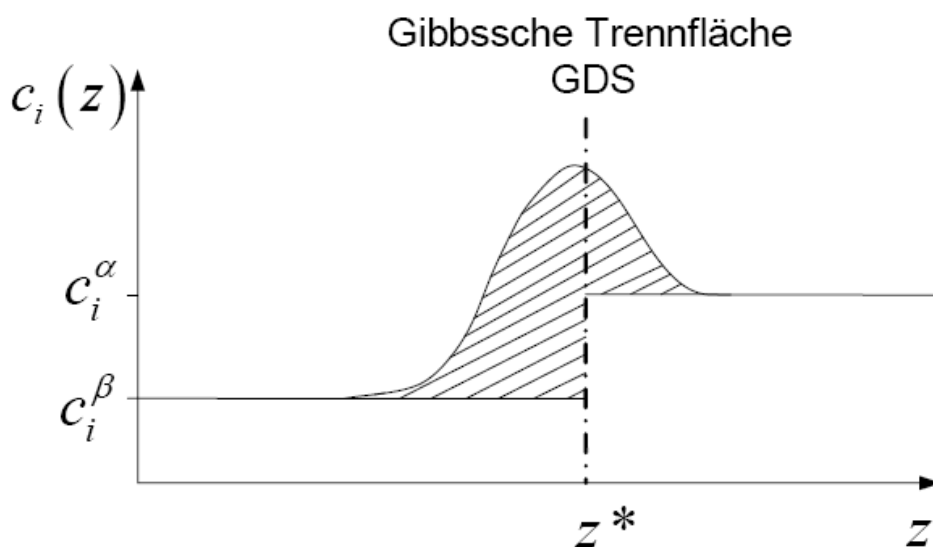


Abbildung 7: Konzentrationsprofil einer Komponente i zur Veranschaulichung des Exzessgrößenkonzepts [28]

Das Konzept der Exzessgrößen soll am Beispiel der Stoffmenge einer Komponente i verdeutlicht werden. In Abbildung 7 ist das reale Konzentrationsprofil der Komponente i in Abhängigkeit von der Ortskoordinate z dargestellt. Die Gibbsche Trennfläche teilt das System in zwei Phasen mit den Konzentrationen c_i^α und c_i^β . Die schraffierte Fläche stellt den Überschuss der Komponente i im realen System im Vergleich zum hypothetischen Vergleichssystem dar. Mathematisch lässt sich die Exzessstoffmenge durch die folgende Gleichung beschreiben:

$$n_i^\sigma = n_i - (n_i^\alpha + n_i^\beta) \quad (2.11)$$

Die Exzessstoffmenge ist in dieser Definition abhängig von der Lage der Gibbschen Phasentrennfläche. Da die Phasentrennfläche beliebig gewählt werden kann, hat eine Definition nach Gleichung (2.11) keine physikalische Bedeutung.

Eine Unabhängigkeit der Exzessstoffmenge von der Lage der Gibbschen Phasentrennfläche kann durch geeignete Linearkombinationen für die Exzessstoffmengen mehrerer Komponenten erzielt werden. Häufig verwendet werden der reduzierte und der relative Adsorptionsexzess.

Der Adsorptionsexzess für eine Komponente i und der Gesamtadsorptionsexzess lassen sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$n_i^\sigma = n_i - c_i^\alpha V + (c_i^\alpha - c_i^\beta) V^\beta \quad (2.12)$$

$$n^\sigma = n - c^\alpha V + (c^\alpha - c^\beta) V^\beta \quad (2.13)$$

Durch Auflösen der Gleichungen (2.12) und (2.13) nach V^β und Gleichsetzen erhält man:

$$n_i^\sigma - n^\sigma \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c^\alpha - c^\beta} = n_i - c_i^\alpha V - (n - c^\alpha V) \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c^\alpha - c^\beta} \quad (2.14)$$

Bezieht man den linken Term aus Gleichung (2.14) auf die Grenzfläche A oder die Adsorbensmasse m_A , erhält man den reduzierten Adsorptionsexzess:

$$\Gamma_i^{(n)} = \Gamma_i^\sigma - \Gamma^\sigma \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c^\alpha - c^\beta} \quad (2.15)$$

Die Gibbssche Phasengrenzfläche kann so gewählt werden, dass die Gesamtexzessstoffmenge gleich null wird. Man erhält für die reduzierte Adsorption den folgenden Ausdruck:

$$\Gamma_i^{(n)} = \frac{n_i^{\sigma(n)}}{A} = \Gamma_i^{\sigma} \quad (2.16)$$

Für diesen Fall sind Volumen und Gesamtstoffmenge im hypothetischen Vergleichssystem und im realen System gleich. Die Gleichheit der Stoffmengen wird durch das hochgestellte n in Gleichungen (2.15) und (2.16) gekennzeichnet.

Die relative Adsorption ergibt sich, wenn die Gibbssche Trennfläche so gewählt wird, dass der Adsorptionsexzess der Komponente 1 zu null wird. Die relative Adsorption kann geschrieben werden als:

$$\Gamma_i^{(1)} = \frac{n_i^{\sigma(1)}}{A} \quad (2.17)$$

Hier sind Volumen und Stoffmenge der Komponente 1 für das reale und das Vergleichssystem gleich groß. Die Gleichheit der Stoffmengen wird durch die hochgestellte 1 in Gleichung (2.17) berücksichtigt.

Die hier aufgeführten Erläuterungen zum Grenzflächenüberschuss werden in der späteren Bilanzierung der Schütteltischversuche benötigt. Nur der Grenzflächenüberschuss ist direkt experimentell zugänglich. In Kapitel 3.5 wird gezeigt, dass für den untersuchten Konzentrationsbereich der Grenzflächenüberschuss in guter Näherung der adsorbierten Stoffmenge entspricht.

2.2 Stoffeigenschaften

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der untersuchten Adsorbentien, der untersuchten Lösungsmittel sowie die Eigenschaften des Adsorptivs Wasser erläutert.

2.2.1 Struktur und Aufbau der Adsorbentien

2.2.1.1 Silikagele

Silikagel oder auch Kieselgel ist hauptsächlich amorphes Siliziumdioxid. Die Strukturformel lässt sich schreiben als $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Der Wasseranteil liegt im Wesentlichen in chemisch gebundener Form als Hydroxylgruppen vor. Die Herstellung von Kieselgel erfolgt aus wässrigen, alkalischen Wasserglaslösungen. Wird die Lösung neutralisiert oder angesäuert, startet eine Polykondensationsreaktion, in der das Kieselgel entsteht. Das kondensierende Kieselgel bildet Ketten und Netze verknüpfter SiO_4 -Tetraeder, die zu annähernd sphärischen Partikeln mit Durchmessern zwischen 2 und 20 nm aggregieren [42]. Beim Trocknen agglomerieren die Partikel und bilden eine poröse Struktur, in der die Porendurchmesser hauptsächlich von den Partikeldurchmessern der ursprünglich gebildeten Mikropartikel abhängen. Die Brückenbildung zwischen angrenzenden Partikeln erfolgt durch Elimination von Wasser zwischen den Hydroxylgruppen. Es entsteht eine mechanisch stabile Struktur. Die Porengrößenverteilung der ersten Mikropartikel und somit auch die Porengrößenverteilung des Silikagels hängt vom pH-Wert und den während des Fällungsprozesses in der Lösung vorhandenen Ionen ab. Durch die Hydroxylgruppen ist die Oberfläche des Kieselgels polar, so dass polare Komponenten wie z.B. Wasser unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bevorzugt adsorbiert werden.

2.2.1.2 Aluminiumoxide

Aktives Aluminiumoxid ist eine poröse Form des Aluminiumoxids mit hoher innerer Oberfläche. Durch Erhitzen von aus dem Bayer-Prozess gewonnenem Aluminiumhydroxid auf 300 bis 1500 °C entsteht ein poröses, pulverförmiges Aluminat mit einer inneren Oberfläche von 200 bis 350 m²/g [5]. Eine weitere Herstellungsmöglichkeit ist die Fällung von Aluminiumoxid aus basischer Lösung durch Säurezusatz oder die Fällung aus saurer Lösung durch Basezusatz. Im Fällungsprozess entsteht Aluminiumhydroxid, das anschließend entwässert und getrocknet wird. Zuletzt erfolgt die Aktivierung bei 400 bis 600 °C. Die entstehenden aktiven Aluminiumoxide haben Poren < 4nm und innere Oberflächen zwischen 300 und 400 m²/g. Für das Adsorptionsvermögen der Aluminiumoxide ist die Acidität der Oberfläche entscheidend [58].

2.2.1.3 Zeolithe

Zeolithe sind kristalline Strukturen mit der chemischen Zusammensetzung:

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O \quad (2.18)$$

wobei x und y ganzzahlig sind und das Verhältnis y/x größer oder gleich 1 ist. Das Symbol n bezeichnet die Valenz des Kations M und z ist die Anzahl der Wassermoleküle pro Elementarzelle. Die Grundstruktur der Zeolithe bilden Silizium- und Aluminiumtetraeder, SiO_4 und AlO_4 . Die Kationen werden benötigt, um die negative Ladung der Aluminiumatome auszugleichen. Die Tetraeder sind zusammengesetzt zu Würfeln, Prismen oder Oktaedern, die als Secondary Building Units (SBU) bezeichnet werden. Die SBUs sind in Abbildung 8 dargestellt. Die Silizium- und Aluminiumatome auf den Ecken der Polyeder teilen sich jeweils ein Sauerstoffatom. Die regelmäßige Anordnung der SBUs in einem dreidimensionalen Gerüst bildet die Zeolithstruktur.

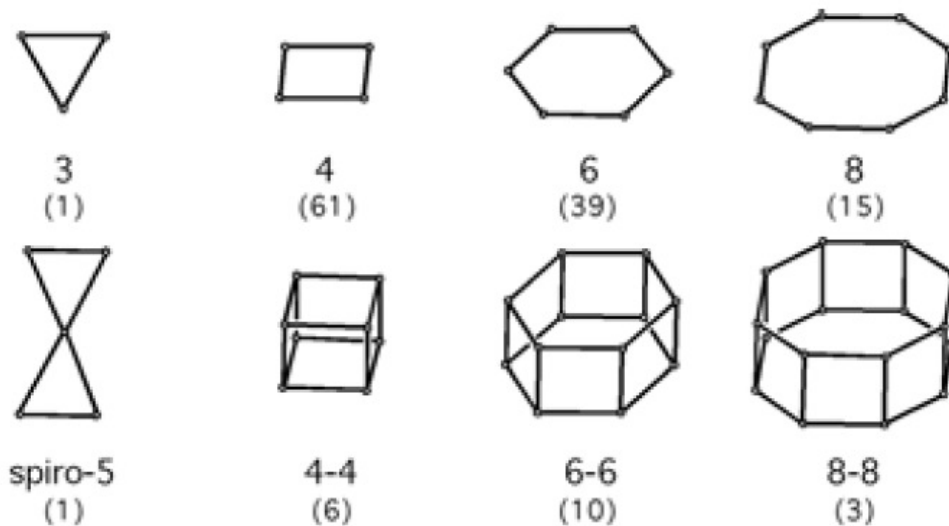


Abbildung 8: Secondary Building Units (SBUs) für Zeolithe [58]

Die Grundstruktur der Typ A Zeolithe ist der Sodalithkäfig (β -Käfig) (Abbildung 9a). Dieser besteht aus 24 Tetraedern, 12 AlO_4 -Tetraeder und 12 SiO_4 -Tetraeder.

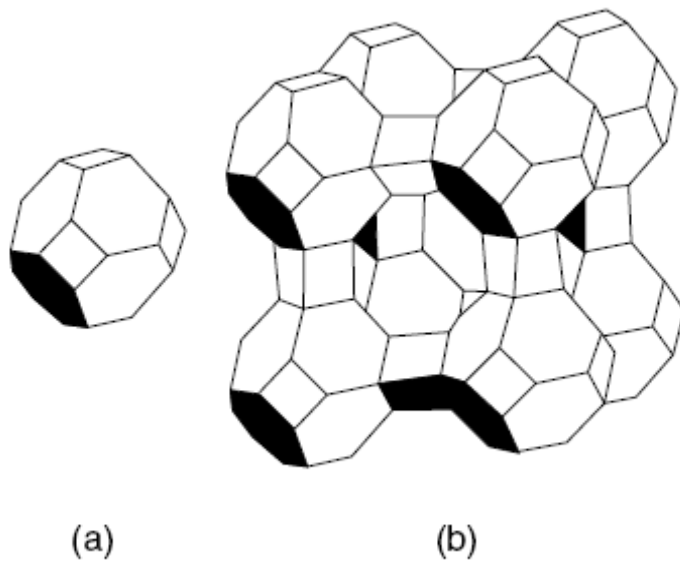


Abbildung 9: Sodalithkäfig (a) und Elementarzelle der Typ A Zeolithe (b) [58]

Werden acht Sodalithkäfige durch Quader verbunden, erhält man die Elementarzelle des Typ A Zeoliths (Abbildung 9b). Im zentralen Käfig (α -Käfig) und in den acht Sodalithkäfigen können insgesamt etwa 27 Wassermoleküle adsorbiert werden [3]. Der freie Durchmesser im alpha-Käfig beträgt 11,4 Angström. Der Zugang erfolgt durch die sechs Sauerstoff-Achtecke mit einem lichten Durchmesser von 4,4 Angström. Typ A Zeolithe werden in der Natriumform hergestellt. Hierbei gleichen 12 Natrium-Ionen pro Sodalithkäfig die negativen Ladungen der Aluminium-Tetraeder aus. Es ergibt sich eine Größe von 3,8 Angström für die Zugangsporen (Zeolith 4A). Die kleineren Zugangsporen des 3A Zeolithen erhält man durch Austausch der Natriumionen mit Kaliumionen. Da Kalium-Ionen größer sind als Natrium-Ionen, werden die Zugangsporen enger.

Im Folgenden werden Isothermen für die Wasserdampfadsorption auf Zeolithen 3A und 4A vorgestellt. Des Weiteren wird für den Zeolith 4A die gemessene Wasserdampfkapazität mit Werten aus molekulardynamischen Simulationen verglichen. Die hier gemachten Ausführungen werden in den Diskussionen der Ergebnisse ab Kapitel 4.6 wieder aufgegriffen.

Zeolith 3A

In Abbildung 10 ist die Gasphasenisotherme auf dem 3A Zeolithen für den gesamten Konzentrationsbereich dargestellt. Aufgetragen ist die Adsorbensbeladung in Gew.% über der relativen Feuchte in %. Die roten Punkte zeigen Messungen, die gravimetrisch mittels Magnetschwebewaage ermittelt wurden, die schwarzen Punkte stammen aus BET-Messungen.

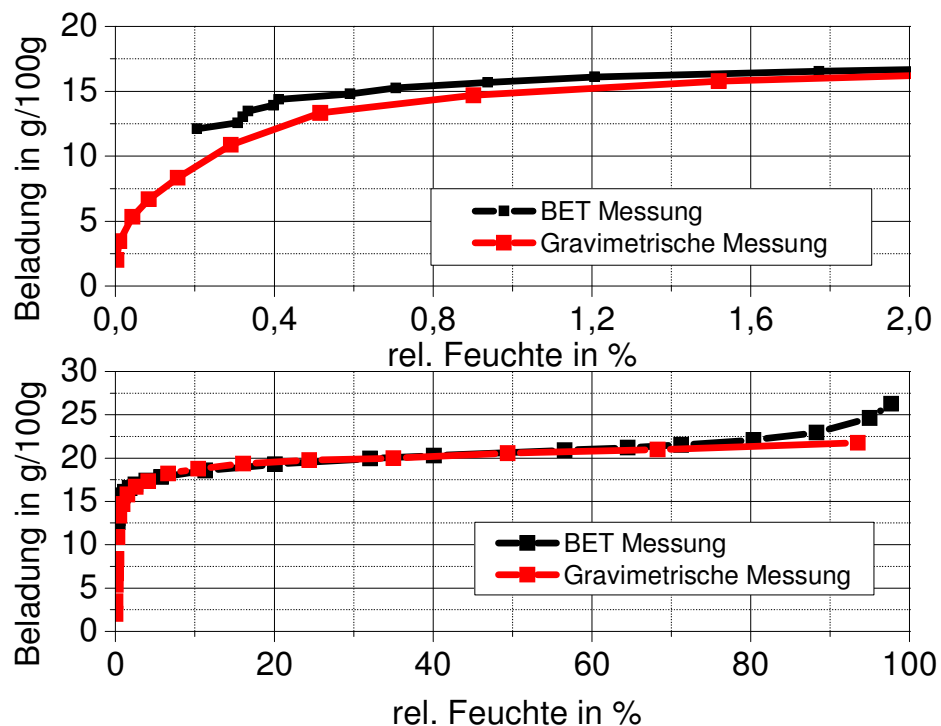


Abbildung 10: Wasserdampfisotherme für Zeochem Z3-01 bei 25 °C [59],[2]

Im Konzentrationsbereich über 5 % relativer Feuchte bis zur Sättigung unterscheiden sich die beiden Messmethoden nicht stark voneinander. Die Ausnahme bildet der Endbereich nahe 100 % relativer Feuchte. Hier steht jedoch für die gravimetrischen Messungen keine Information darüber zur Verfügung, wo wirklich der letzte Messpunkt lag.

Die Gasphasenisotherme für Wasserdampf steigt über den gesamten Konzentrationsbereich bis zur relativen Feuchte von 100 % kontinuierlich an. Dies zeigt,

dass bestimmte Adsorptionsplätze erst ab höheren Partialdrücken zur Verfügung stehen. Eine konstante Sättigungsbeladung wird nicht erreicht.

Für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit ist vor allem der Bereich relativer Feuchten unterhalb von 2 % von Interesse. Die Messungen von Isothermenpunkten aus der Gasphase in diesem Konzentrationsbereich sind allerdings mit sehr hohen Fehlern behaftet. Dies wird auch durch die hohen Abweichungen der Wasserdampfisothermen in diesem Konzentrationsbereich deutlich. Mittels BET sind Messungen von Isothermenpunkten nur bis zu einer relativen Feuchte von 0,2 % möglich. Die Schwierigkeiten in den Messungen niedriger Partialdrücke haben mehrere Ursachen. Zum einen ist die Kinetik der Adsorption sehr langsam, so dass ohne genauere Informationen in Frage gestellt werden muss, wie das Gleichgewichtskriterium überprüft wurde, zum anderen stellt die Einstellung und Konstanthaltung geringer Wasserdampfpartialdrücke eine experimentell komplexe Fragestellung dar.

Zeolith 4A

In Abbildung 11 ist die Wasserdampfisotherme für den 4A Zeolithen im gesamten Konzentrationsbereich dargestellt. Die roten Punkte zeigen Messungen, die gravimetrisch mittels Magnetschwebewaage ermittelt wurden, die schwarzen Punkte stammen aus BET-Messungen.

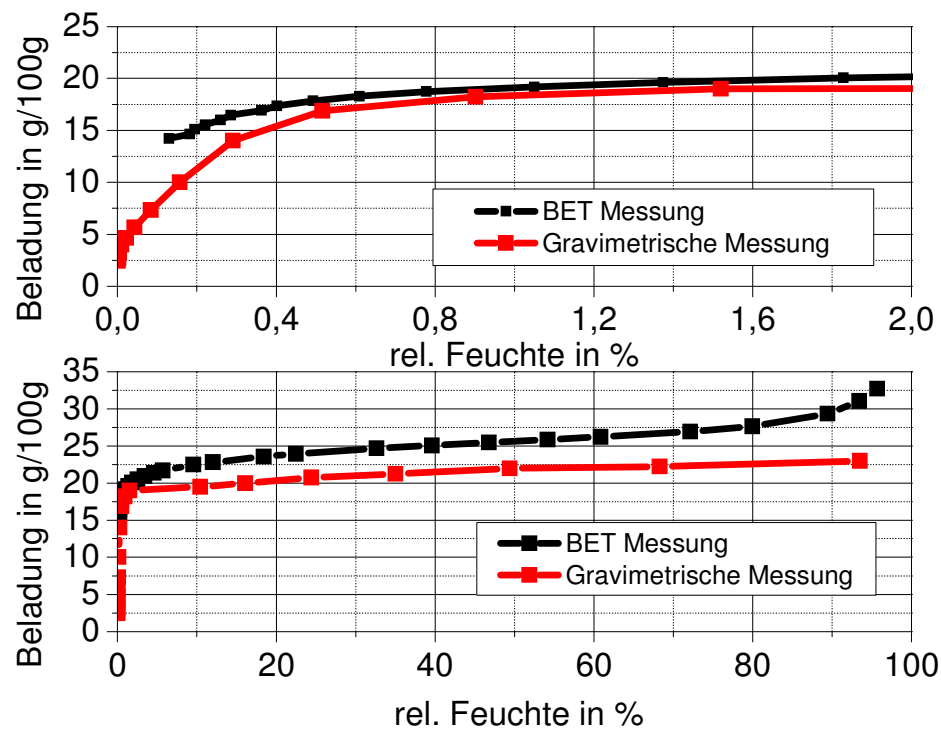


Abbildung 11: Wasserdampfisotherme für Zeochem Z4-01 bei 25 °C [59],[2]

Auf dem 4A Zeolithen unterscheiden sich die Ergebnisse der unterschiedlichen Messmethoden stärker voneinander als auf dem 3A Zeolithen. Die Ursache ist vor allem in den mangelnden Informationen über die Details der gravimetrischen Messungen (Zeolithtyp, Vorbehandlung usw.) zu suchen. Der Konzentrationsbereich der BET-Messung ist wie beim 3A Zeolithen auf relative Feuchten von 0,2 % nach unten limitiert.

Wie auch für den 3A Zeolithen steigt die Wasserdampfisotherme über den gesamten Partialdruckbereich kontinuierlich an. Eine Sättigungbeladung wird nicht erreicht.

Für den 4A Zeolithen existieren Daten aus molekulardynamischen Simulationen, in denen die Adsorption von Wassermolekülen in den Zeolithkäfigen untersucht wurde. Anhand einer Umrechnung der Studiendaten mittels der bekannten Kristallstruktur des Zeolithen sowie der Summenformel des Zeolithen kann ein Vergleich zwischen der gemessenen Isotherme und der Simulation erfolgen. Man erhält die Information, welche Zeolithbeladung mit einer vollständigen Füllung der

Zeolithkäfige mit Wassermolekülen korrespondiert. Die Umrechnung wird im Folgenden erläutert.

Verschiedene Autoren haben sich mit der Wasseradsorption auf 4A Zeolithen in molekulardynamischen Simulationen beschäftigt und kommen zu dem Ergebnis, dass eine Elementarzelle im Makromolekül zwischen 224 und 227 Wassermolekülen enthält, wenn sie vollständig gefüllt ist [17]. Nach der Langmuir-Theorie wird diese vollständige Füllung der Zeolithkäfige als Isothermenplateau interpretiert. In der Molekulardynamik wird die Wasserdampfbeladung des Zeolithen in der Einheit Moleküle / Elementarzelle angegeben. Um diese Angabe mit gemessenen Wasserdampfisothermen vergleichen zu können, erfolgt die Umrechnung der Einheit in Massenprozent über die folgende Formel:

$$q \left[\frac{\text{g}}{100\text{g}} \right] = q \left[\frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{EZ}} \right] \cdot \frac{N_{\text{EZ}}}{100\text{g}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_A} \quad (2.19)$$

In der Gleichung sind q die Beladungen mit den verschiedenen Einheiten, $N_{\text{H}_2\text{O}}$ ist die Anzahl der Wassermoleküle, N_{EZ} die Anzahl der Elementarzellen, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ die Molmasse von Wasser und N_A die Avogadro-Zahl. Die einzige Unbekannte in der Gleichung ist N_{EZ} . Diese kann über einen einfachen Dreisatz unter Berücksichtigung der Summenformel des Zeolithen und den Strukturangaben aus dem Zeolithatlas [3] berechnet werden.

$$\frac{2 \cdot N_A \cdot \text{Al}}{96\text{Al}} = \frac{x\text{EZ}}{1\text{EZ}} \quad (2.20)$$

Der Zähler der linken Seite entspricht der Anzahl von Aluminiumatomen in einem Mol Zeolith, der Nenner der Anzahl von Aluminiumatomen in einer Elementarzelle. Das Ergebnis x ist die Anzahl von Elementarzellen pro Mol Zeolith. Aus der Summenformel des Zeolithen ergibt sich die Molmasse zu 284,12 g/mol. Somit kann nun auch die in Gleichung (2.19) benötigte Anzahl von Elementarzellen pro 100 g Zeolith berechnet werden.

Als Ergebnis aus der Berechnung erhält man einen Sättigungswert von 30 Gew.%. Dieser Beladungswert wird für die Gasphasenisotherme erst bei 90 % relativer Feuchte erreicht.

Eine vollständige Befüllung des Zeolithkäfigs mit Wasser ist bei der Vermessung der Adsorption von Wasser aus Lösemitteln daher im Spurenfeuchtebereich dieser Arbeit (bis zu 2 % relativer Feuchte) nicht zu erwarten.

2.2.2 Struktur und Aufbau der Lösungsmittel

2.2.2.1 Alkohole

Die funktionelle Gruppe der untersuchten Alkohole ist die –OH-Gruppe. Durch die stärkere Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zu Wasserstoff und Kohlenstoff kommt es zu einer Verschiebung der Elektronen auf den Sauerstoff, der dann eine negative Partialladung trägt, während das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe und die Alkylgruppe eine positive Partialladung tragen. Aufgrund der unsymmetrischen Verteilung der Partialladungen im Molekül kommt es zur Ausbildung eines molekularen Dipols. Die Dipole der Alkoholmoleküle können untereinander, mit Wassermolekülen und gegebenenfalls mit dem Adsorbens Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen. Je länger der Alkylrest des Alkohols ist, desto stärker fallen daneben die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylgruppen ins Gewicht.

2.2.2.2 Ester

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Essigsäureester werden unter Wasserabspaltung aus Essigsäure und einem Alkohol (Methanol bis Butanol) synthetisiert. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronen negativitäten von Kohlenstoff und Sauerstoff ist die Essigsäureestergruppe polar. Dies ermöglicht die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen der Ester zu Wassermolekülen und den Adsorbentien. Ein großer Teil der Lösungsmiteileigenschaften wird jedoch durch die van-der-Waals-Wechselwirkungen der unpolaren Kohlenstoffketten bestimmt.

2.2.3 Struktur und Aufbau des Adsorptivs

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Adsorptiv Wasser. Das Wassermolekül ist aus einem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen aufgebaut. Aufgrund der stark unterschiedlichen Elektronegativitäten von Wasserstoff und Sauerstoff resultieren starke Partialladungen der Elemente im Wassermolekül, die aufgrund der gewinkelten Molekülstruktur zu einem Dipolmoment führen. Die dominierenden Wechselwirkungen für das Wassermolekül sind Wasserstoffbrückenbindungen. Dies gilt für die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander, für die Wechselwirkungen von Wasser mit Lösungsmitteln und für die Wechselwirkungen mit den Adsorbentien.

2.2.4 Wechselwirkungen bei der Adsorption auf Zeolithen

Die Kräfte und Energien, die bei Adsorptionsprozessen wirken, sind Abstoßungskräfte, Dispersionskräfte und elektrostatische Wechselwirkungen. Zu den elektrostatischen Wechselwirkungen zählen Dipol- und Quadrupolwechselwirkungen sowie die Induktion. Während Dispersions- und Repulsionskräfte bei jedem Adsorptionsvorgang wirksam sind, erreichen die elektrostatischen Wechselwirkungen nur bei der Adsorption an Adsorbentien mit ionischer Struktur wie Zeolithen ein signifikantes Niveau. Insbesondere bei der Adsorption kleiner polarer Moleküle, wie z.B. Wasser, an Zeolithen machen die elektrostatischen Wechselwirkungen den größten Teil der Kräfte aus [58].

Das gesamte Wechselwirkungspotential Φ_{Total} ist die Summe aus Adsorbat-Adsorbat und Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen:

$$\Phi_{\text{Total}} = \Phi_{\text{Adsorbat-Adsorbat}} + \Phi_{\text{Adsorbat-Adsorbens}} \quad (2.21)$$

Als Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat treten Dispersionskräfte und elektrostatische Kräfte auf. Das Wechselwirkungspotential $\Phi_{\text{Adsorbat-Adsorbens}}$ lässt sich schreiben als:

$$\Phi_{\text{Adsorbat-Adsorbens}} = \Phi_{\text{R}} + \Phi_{\text{D}} + \Phi_{\text{Ind}} + \Phi_{\text{elek.}} \quad (2.22)$$

In der Gleichung ist ϕ_R die Repulsionsenergie und ϕ_D die Dispersionsenergie zwischen dem Adsorbens und den Adsorbatmolekülen. Der Term Φ_{Ind} beinhaltet die durch Induktion auftretenden Wechselwirkungen und $\Phi_{\text{elek.}}$ beschreibt die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbatmolekülen.

Bei der Adsorption von Wasser auf Zeolithen dominiert vermutlich die Ion-Dipol-Wechselwirkung, zum einen zwischen den Kationen im Zeolithen (Na^+ , K^+) und den negativen Partialladungen eines Adsorptivs und zum anderen zwischen den anionischen AlO_2 -Einheiten und den positiven Partialladungen eines Adsorptivs.

Durch eine Betrachtung der adsorbierten Wassermoleküle im zentralen Käfig des Zeolithen lässt sich zeigen, dass die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen aufgrund der starken Ion-Dipol-Wechselwirkungen gegenüber den Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen dominieren sollten. Der α -Käfig des Zeolithen hat einen Durchmesser von 11,4 Angström, der kritische Moleküldurchmesser eines Wassermoleküls beträgt 2,6 Angström. Der maximal mögliche Abstand zwischen adsorbiertem Wassermolekül und Käfigwand ist 4,4 Angström ($11,4/2 - 2,6/2$). Dies entspricht circa zwei Molekülschichten. Modellrechnungen zeigen, dass Wechselwirkungen bis zu etwa drei Molekülschichten noch eine spürbare Auswirkung haben. Die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens sind demnach im α -Käfig für jedes adsorbierte Molekül spürbar und nehmen eine wesentliche Rolle bei der Interpretation von Messungen der Adsorption von Wasser aus verschiedenen Lösungsmitteln ein.

Weil bei der Ausbildung der Wechselwirkungen das Dipolmoment des Adsorptivs eine entscheidende Einflussgröße darstellt, werden im Folgenden die Begriffe Polarität und Dipolmoment genauer erläutert.

2.2.5 Polarität und Dipolmoment

Die Polarität bezeichnet die Ausbildung von Ladungsschwerpunkten in Molekülen, die aus Atomen unterschiedlicher Elektronegativitäten aufgebaut sind.

Das Dipolmoment ist ein Maß für die Ausprägung der räumlichen Ladungstrennung. Zwei Ladungen, + und – Q im Abstand l zueinander, bilden ein Dipolmoment, das sich nach folgender Gleichung berechnen lässt:

$$\vec{p} = Q \cdot \vec{l} \quad (2.23)$$

Dipolmomente können aus Messungen der Permittivitätszahl bestimmt werden. Zur Messung der Permittivitätszahl eignet sich zum Beispiel ein Plattenkondensator.

Betrachtet wird ein Plattenkondensator, bestehend aus zwei Platten mit der Fläche A angeordnet im Abstand d. Legt man am Kondensator die Spannung U_0 an, befinden sich auf den Platten die Ladungen +Q und –Q. Wenn zwischen den Flächen ein Vakuum herrscht, gilt für das elektrische Feld:

$$E_0 = \frac{U_0}{d} = \frac{Q}{A\epsilon_0} \quad (2.24)$$

ϵ_0 ist die Permittivitätszahl des Vakuums.

Füllt man den Raum im Kondensator mit einem Dielektrikum und klemmt die Spannung U_0 ab, fällt die Spannung am Kondensator auf den Wert U_d ab. Das elektrische Feld wird geschwächt und hat nun den Wert:

$$E = \frac{U_d}{d} = \frac{Q}{A\epsilon} \quad (2.25)$$

In der Gleichung ist ϵ die Permittivität des Dielektrikums. Die Permittivität ist eine Materialeigenschaft.

Die Abschwächung des Feldes durch das Dielektrikum lässt sich schreiben als:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{U_d}{U_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon_R \epsilon_0}{\epsilon_0} = \epsilon_R \quad (2.26)$$

Die relative Permittivitätszahl ϵ_R ist ein Maß für die Feldschwächung durch das eingebrachte Dielektrikum.

Molekular betrachtet führen drei Effekte zur Abschwächung des Feldes: die Elektronenpolarisation und die Kernpolarisation, die unter dem Begriff Verschiebungspolarisation zusammengefasst werden, sowie die Orientierungspolarisation. Elektronenpolarisation bezeichnet die Verschiebung von Elektronen in Richtung der positiv geladenen Kondensatorplatte, Kernpolarisation die Verschiebung von Atomkernen in Richtung der negativ geladenen Kondensatorplatte. Die Orientierungspolarisation bezeichnet die Ausrichtung permanenter Dipole im elektrischen Feld.

Theoretisch lassen sich aus der Permittivitätszahl nun die Dipolmomente berechnen. Die Schwierigkeit liegt darin begründet, dass die unterschiedlichen Polarisationseffekte gleichzeitig auftreten. Das führt dazu, dass in der Berechnung der Dipolmomente aus der Gesamtpolarisation Annahmen über die Verteilung auf die einzelnen Effekte getroffen werden müssen.

Die Gleichung von Clausius-Mosotti-Debye wird häufig für die Berechnung von Dipolmomenten genutzt. Man nutzt, dass nur die Orientierungspolarisation temperaturabhängig ist und erhält aus Messungen der Permittivitätszahl bei verschiedenen Temperaturen das Dipolmoment.

Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung von Dipolmomenten bietet die Onsager-Gleichung. Hier werden keine Messungen der Permittivitätszahl bei unterschiedlichen Temperaturen benötigt. Es wird jedoch eine Annahme über den Anteil der Orientierungspolarisation an der Gesamtpolarisation getroffen, um die Berechnung der Dipolmomente zu ermöglichen

Diese Ausführungen zeigen, dass direkte Messungen der Dipolmomente nicht möglich und die angegebenen Werte mit Unsicherheiten behaftet sind.

3 Experimentelles

3.1 Untersuchte Adsorbentien

Für die experimentellen Arbeiten wurden zunächst in einem Screening unterschiedliche Adsorbentien aus der Gruppe der Silikagele, der Aluminiumoxide und der Zeolithe eingesetzt. Einige charakteristische Daten der verwendeten Adsorbentien sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Charakteristische Daten der verwendeten Adsorbentien

Adsorbentyp	Hersteller und Bezeichnung	Porenvolumen [cm ³ /g] (N ₂ -BET)	BET-Oberfläche [m ² /g] (N ₂ -BET)	Porengröße
Weitporiges Silikagel	BASF AF 125	350	1	Keine Angabe
Engporiges Silikagel	BASF AF-N	0,5	750	Keine Angabe
Silikagel	BASF KC-N	0,4	750	Keine Angabe
Aluminiumoxid	BASF F200	0,5	350	Keine Angabe
Zeolith	Zeochem Z3-01	Keine Angabe	Keine Angabe	3,2 Å
Zeolith	Zeochem Z4-01	Keine Angabe	Keine Angabe	3,8 Å

Für die Zeolithe werden vom Hersteller keine Angaben zu Porenvolumina oder BET-Oberflächen gemacht. Die Vermessung solcher Größen für engporige Zeolithe stellt eine komplexe Thematik dar, die vom Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen in einem separaten Forschungsvorhaben bearbeitet wird.

Die für die späteren Diskussionen benötigten Isothermen für die Wasserdampfadsorption auf Zeolithen des Typs 3 Å und 4Å wurden bereits in Kapitel 2.2.1.3 vorgestellt.

3.2 Untersuchte Lösungsmittel

Um eine systematische Untersuchung des Einflusses der Molekülstruktur des Lösungsmittels auf die Wasseradsorption zu ermöglichen, wurden Lösungsmittel aus zwei homologen Reihen gewählt. Aus der Gruppe der primären linearen Alkohole wurden die Systeme von Methanol bis Hexanol vermessen. Die Lösungsmittel von Methylacetat bis Butylacetat wurden als Vertreter für die Gruppe der Essigsäureester untersucht. Tabelle 4 gibt eine Übersicht der für die späteren Diskussionen relevanten Eigenschaften der untersuchten Lösungsmittel.

Tabelle 4: Eigenschaften der untersuchten Lösungsmittel

Lösungsmit- tel	Löslichkeit in Wasser [57]	Dipolmo- ment [54]	Permittivi- täts- zahl [51]	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^\infty$ nach UNIFAC bei 25 °C [14]
Methanol	mischbar	1,77	33,52	1,761
Ethanol	mischbar	1,74	25,29	2,660
1-Propanol	mischbar	1,68	20,8	3,141
1-Butanol	79 g/l	1,66	17,92	3,564
1-Pentanol	22 g/l	1,70	14,5	3,934
1-Hexanol	5,9 g/l	1,55	13,02	4,256
2-Propanol	mischbar	1,66	19,13	3,145
2-Butanol	125 g/l	1,72	16,72	3,569
Essigsäure- methylester	319 g/l	1,72	6,8	4,193
Essigsäure- ethylester	86 g/l	1,78-1,87	6,053	4,896
Essigsäure- n-propylester	18,9 g/l	1,78-1,85	5,54	5,488
Essigsäure- n-butylester	10 g/l	1,84	5,07	5,978

Die Aktivitätskoeffizienten nach UNIFAC, die Permittivitätszahlen und die Wasserlöslichkeiten der Stoffe von Methanol bis Hexanol bzw. Methylacetat bis Butylacetat verändern sich innerhalb der homologen Reihe stetig; die Wasserlöslichkeiten nehmen ab, die Aktivitätskoeffizienten und die Permittivitätszahlen nehmen zu. Zusätzlich ist ein deutlicher Unterschied in diesen Eigenschaften zwischen den Alkoholen und den Estern zu erkennen. Die verzweigten Alkohole 2-Propanol und 2-Butanol zeigen sehr ähnliche Werte wie ihre unverzweigten Vertreter.

Betrachtet man die Werte für Dipolmomente und Permittivitätszahlen in der Reihe der Alkohole von Methanol bis 1-Hexanol fällt auf, dass die Permittivitätszahlen stetig abnehmen, während das Dipolmoment für 1-Pentanol innerhalb der homologen Reihe eine Ausnahme bildet. An diesem Beispiel lassen sich die in Kapitel 2.2.5 erwähnten Unsicherheiten in der Bestimmung von Dipolmomenten beobachten.

3.3 Schütteltischversuche

Vorbereitung der Adsorbentien und Probengefäße

Die Arbeiten im Spurenfeuchtebereich stellen hohe Anforderungen an den gesamten Prozessablauf, um eine Kontamination der Proben durch Luftfeuchtigkeit aus der Atmosphäre zu verhindern. Insbesondere stark hygroskopische Alkohole wie Methanol und Ethanol machen das Unterfangen schwierig. Daher wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, die adsorptive Entfernung von Wasser aus organischen Lösungsmitteln sehr genau zu vermessen und die gleichzeitig die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft minimiert.

Der erste Schritt ist das Ausheizen sämtlicher Adsorbentien vor den Experimenten. Hier wurden die von den jeweiligen Herstellern empfohlenen Temperaturen gewählt, für Silikagele 170 °C, für Aluminiumoxid 220 °C und für Zeolithe 300 °C. Durch Wägungen wurde bestimmt, dass alle Adsorbentien nach 8 h im Ofen Gewichtskonstanz erreichten. Nach dem Ausheizvorgang wurden die Adsorbentien mit trockenem Stickstoff (Feuchtegehalt < 3ppm_v) gespült und unter dieser Atmosphäre bis zum Ansetzen der Proben gelagert.

Die Probengefäße und sämtliche übrigen verwendeten Glasgeräte wurden ebenfalls im Trockenofen ausgeheizt, um Wasserfreiheit zu garantieren.

Präparation der Proben

Die typische Atmosphäre im Labor bei 25 °C und 50 % relativer Feuchte entspricht einem Wassergehalt von ca. 12000 ppm_v. In den Versuchen werden Kolben mit 150 ml Inhalt genutzt. Rechnet man 12000 ppm_v auf eine Beladung in mg Wasser/150 ml trockener Luft um, erhält man einen Wert von ca. 1,8 mg Wasser. Diese Wassermenge würde den Wassergehalt einer Lösungsmittelmengen von 40 g um mindestens 45 ppm_w verfälschen. Dies ist eine Abschätzung nach unten, da die Hygroskopie der Adsorbentien und Lösungsmittel nicht berücksichtigt wurde. Um die Fehlerquelle durch Feuchtigkeit aus der Umgebung auf ein Minimum zu reduzieren, wurde daher eine Glovebox konstruiert, die mit trockenem Stickstoff (< 3 ppm_v H₂O) gespült wird. Abbildung 12 zeigt die Glovebox im Laborbetrieb. Die Glovebox wird bei einem Taupunkt von ca. -60 °C betrieben. Bei diesem Taupunkt haben 150 ml trockene Luft eine Beladung von $1,7 \cdot 10^{-3}$ mg Wasser. Bezogen auf eine Probenmenge von 40 g Lösungsmittel führt dies zu einem Fehler von 0,04 ppm_w im Wassergehalt. Dieser Fehler liegt unterhalb der Auflösungsgenauigkeit der Karl-Fischer-Titration und kann vernachlässigt werden.

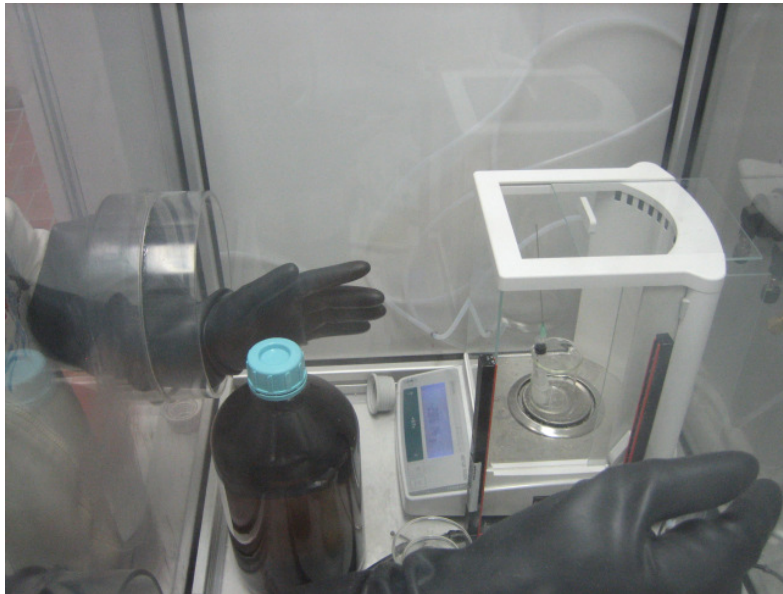


Abbildung 12: Glovebox im Laborbetrieb

Das Ansetzen der Proben erfolgte in der zuvor beschriebenen Glovebox. Einwaagen zwischen 0,1 und 5 g des vorbehandelten Adsorbens wurden mit jeweils ca. 50 ml des zu untersuchenden Lösungsmittels in einem Erlenmeyerkolben gegeben. Der Erlenmeyerkolben wurde anschließend mit einer speziell entwickelten Technik dicht verschlossen. Das Lösungsmittel wurde mit einem definierten Wassergehalt, der durch coulometrische Karl-Fischer-Titration bestimmt wurde, vorgelegt. In die letzten beiden Kolben jeder Versuchsreihe wurde nur das Lösungsmittel ohne Adsorbens gegeben. Diese Proben dienen als Blindproben, um eine eventuelle Kontamination durch Umgebungsfeuchte detektieren zu können.

Schüttelinkubator

Die dicht verschlossenen Kolben wurden aus der Glovebox entnommen und in den Schüttelinkubator gestellt. Hier wurden die Kolben mit 150 U/min kontinuierlich bis zum Erreichen des Gleichgewichts bewegt. Die Temperatur wurde auf 20 °C eingestellt. Durch die spezielle Verschluss Technik der Kolben musste der Schüttelinkubator nicht mit trockenem Stickstoff gespült werden.

Analytik

Zur Analytik des Wassergehaltes vor und nach der Adsorption wurde die coulometrische Karl-Fischer-Titration eingesetzt. Auch die Analytik erfolgte in der Glovebox, um eine Kontamination der gezogenen Proben mit Feuchtigkeit zu verhindern.

3.4 Messtechniken für den Wassergehalt

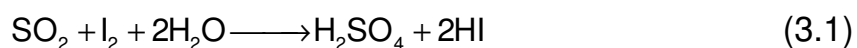
Ein Ziel der Arbeit war das Erzielen von Wassergehalten im Bereich unter 1 ppm_w in organischen Lösungsmitteln. Die Analytik solch geringer Wassergehalte in organischen Flüssigkeiten stellt eine komplexe Thematik dar. Für die Messung von geringsten Wassergehalten in inerten Hintergrundgasen existieren zahlreiche Messverfahren, wie Taupunktspiegel, Aluminiumoxid-Sensoren, Quarzmikrowaagen, Phosphorpentoxid-Sensoren, photoakustische und laseroptische Messverfahren. Für die direkte Analytik von Wassergehalten in der Flüssigphase sind alle genannten Verfahren ungeeignet. Die Standardmethode zur Bestimmung von Wassergehalten bis zu einem ppm_w in Flüssigkeiten ist die Karl-Fischer-Titration, die in Kapitel 3.4.1 genauer erläutert wird.

Die einzige geeignete Methode zur Messung von Wassergehalten unter 1 ppm_w ist eine laseroptische Methode, die Tuned Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS), die in Kapitel 3.4.2 beschrieben ist. TDLAS kann aufgrund des Messprinzips nur in der Gasphase angewendet werden. Daher wurde eine aufwendige Methode entwickelt, um die Wassergehalte in verdampften organischen Lösungsmitteln mit TDLAS analysieren zu können.

3.4.1 Karl-Fischer-Titration

Die Karl-Fischer-Titration ist eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung von Wassergehalten in unterschiedlichsten Stoffen. Ein breites Anwendungsgebiet ist die Bestimmung von Wassergehalten in organischen Lösungsmitteln.

Karl Fischer nutzte als Ausgangspunkt für seine Methode zur Wasserbestimmung die Bunsenreaktion (Gleichung (3.1)).



Hierbei wird Sulfit in wässriger Lösung mit Iod titriert. Das Sulfit wird zu Sulfat umgesetzt und bei der Reaktion wird Wasser verbraucht. Karl Fischer führte die Bunsen-Reaktion in einem organischen Lösungsmittel durch und konnte durch die Titration das darin enthaltene Wasser quantitativ bestimmen [18]. Um die entstehenden Protonen zu neutralisieren, setzte er Pyridin als Base ein. Die ablaufende Reaktion beschreibt Gleichung (3.2).

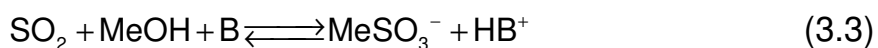
Karl-Fischer-Methode:



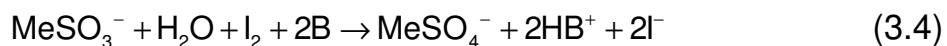
Eugen Scholz stellte in seiner Forschungsgruppe fest, dass die Reaktion im Lösungsmittel Alkohol in zwei Schritten verläuft und formulierte die Reaktionsgleichungen entsprechend neu [45]:

Eugen-Scholz-Methode:

1. Schritt:



2. Schritt:



Im ersten Schritt, der bereits vor der Jodzugabe in der vorgelegten Lösung abläuft, reagiert das Schwefeldioxid mit dem Alkohol (Methanol) zu Methylsulfit (Gleichung (3.3)). Im zweiten Schritt reagiert Methylsulfit mit Iod und Wasser zu Methylsulfat (Gleichung (3.4)). Dabei wird ein Mol Wasser mit einem Mol Iod umgesetzt.

Man unterscheidet bei der Durchführung der Karl-Fischer-Titration zwischen der volumetrischen und der coulometrischen Titration.

Für die volumetrische Karl-Fischer-Titration wird eine Lösung von Iod in einem Alkohol als Maßlösung in eine Bürette gegeben. In der Vorlage befindet sich die Karl-Fischer-Lösung. Diese enthält Schwefeldioxid und eine Stickstoffbase. Die zu analysierende Probe wird in die Vorlage gegeben und in der Karl-Fischer-Lösung gelöst. Anschließend wird mit der Maßlösung aus der Bürette titriert. Dabei läuft die Reaktion gemäß Gleichung (3.4) ab. Ist der Endpunkt der Titration erreicht, verfärbt sich die Lösung in der Vorlage von gelb nach hellbraun. Dies zeigt nicht umgesetztes Iod an. Der Farbumschlag kann nur schwer mit bloßem Auge erkannt werden, weshalb sich eine elektrochemische Endpunktindikation durchgesetzt hat. Hierzu wird an einer Doppelplatinelektrode das Spannungspotenzial gemessen, das benötigt wird, um einen Stromfluss von 50 μA aufrecht zu erhalten. Sobald Iod und Iodid in der Lösung vorhanden sind, fällt das Potenzial fast auf null ab. Dieser Sprung dient zur Endpunktsindikation.

Bei der coulometrischen Titration wird das für die Reaktion benötigte Iod in situ erzeugt [39]. Coulometrische Karl-Fischer-Reagenzien enthalten Schwefeldioxid, eine organische Base und Iodid in einem Alkohol, vorzugsweise Methanol. In der Titratorzelle befindet sich eine Platinelektrode, an der das Iodid zu Iod oxidiert wird. Die Reaktionsgleichung lautet:



An der Kathode wird Wasserstoff gemäß folgender Reaktionsgleichung gebildet:



Man misst in der Coulometrie die Strommenge, die zur Erzeugung des Iods benötigt wird. Mittels des Faraday'schen Gesetzes lässt sich die molare Iodmenge errechnen und über die Stöchiometrie der Gleichung (3.4) auch die Menge des Wassers.

Der minimal nachweisbare Restfeuchtegehalt wird von den Herstellern der coulometrischen Karl-Fischer Titratoren mit 1 μg Absolutwasser angegeben. Dies entspricht 1 ppm_w bei einer zu analysierenden Probenmasse von 1 g.

3.4.2 TDLAS

Die TDLAS-Messungen basieren auf dem Lambert-Beer-Gesetz. Es wird ein Verhältnis von emittierter Intensität des Lasers zur am Empfänger ankommenden Intensität gemessen. Der natürliche Logarithmus des Verhältnisses wird als Extinktion bezeichnet, das Verhältnis selbst wird als Transmission bezeichnet.

Nach dem Lambert-Beer-Gesetz gilt allgemein:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\epsilon * c * L) \quad (3.7)$$

Hier ist I_0 die vom Laser emittierte Intensität, I die am Empfänger gemessene Intensität, ϵ der Absorptionskoeffizient, c die Konzentration und L die optische Weglänge.

Die einfachste Methode, eine Absorptionsmessung umzusetzen, ist die direkte Absorptionsmessung. Da bei der Absorptionsmessung im kleinen Konzentrationsbereich eine leichte Abschwächung eines starken Signals gemessen wird, sind die mit der direkten Methode erzielbaren Nachweisgrenzen eher gering.

Durch geeignete Modulationstechniken kann die Nachweisgrenze erhöht werden.

Eine weit verbreitete Methode ist die 2f-Modulationstechnik, bei der der Laser mit einer Frequenz f angeregt wird und durch einen Lock-in-Verstärker das Signal mit der doppelten Frequenz ($2f$) aufgenommen wird. Die vom Laser emittierte Frequenz als Funktion der Zeit kann mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$f(t) = f_0 + m\gamma \sin(2\pi f_m t) \quad (3.8)$$

In der Gleichung ist f_0 die Frequenz des Lasers in der Mitte der Absorptionslinie, γ die halbe Weite der Absorptionslinie gemessen auf halber Höhe des Maximums, f_m die Modulationsfrequenz und m der Index der Modulationsfrequenz. Für $f_m \ll \gamma$ wird die Methode Wellenlängenmodulationsspektroskopie (WMS) genannt, ansonsten wird die Methode als Frequenzmodulationsspektroskopie

(FMS) bezeichnet. Durch die Verwendung eines Lock-In-Verstärkers können harmonische Anteile der modulierten Laserfrequenz detektiert werden. Häufig verwendete Methoden sind die Detektion der ersten oder zweiten Harmonischen, die dann als $1f$ oder $2f$ -Detektion bezeichnet werden. Die Amplituden der harmonischen Komponenten nehmen zu höheren Harmonischen hin ab. Daraus ließe sich schlussfolgern, dass die $1f$ -Detektion die Methode der Wahl sein müsste. Da aber sowohl die Laserfrequenz als auch die Laserleistung über den Laserstrom variiert werden, verbleibt eine Amplitudenmodulation, auch wenn keine Absorptionslinie vorhanden ist. Diese wird als Residual Amplitude Modulation (RAM) bezeichnet. Für einen idealen Laser, bei dem die Laserleistung linear mit dem Laserstrom steigt, ist das RAM-Signal null für die Detektion der zweiten oder höherer Harmonischer. Aus diesem Grunde wird die $2f$ -Detektion häufig angewandt.

Für die FMS werden Modulationsfrequenzen im Bereich von 0,1 bis 10 GHz verwendet. Eine hohe Modulationsfrequenz führt zu einem geringeren Rauschen. Auch mit der WMS können bei Verwendung hoher Frequenzen ($> 0,1$ MHz) zur FMS vergleichbare Auflösungen erzielt werden. Da die Kosten für Detektoren und elektronische Komponenten für die WMS deutlich geringer sind, wird für industrielle Zwecke WMS genutzt.

Es gibt zwei Hauptprobleme bei WMS und FMS. Zum einen muss die Lasermittelfrequenz auf der Mitte der Absorptionslinie stabilisiert werden, zum anderen muss das RAM-Signal kompensiert werden. Eine Möglichkeit wäre es, eine Anordnung aus zwei parallelen Probekammern zu nutzen. Praktisch konnten mit der Anordnung keine guten Ergebnisse erzielt werden, da die Ausrichtung eines solchen Systems schwierig ist.

Für das in dieser Arbeit verwendete Gerät der Firma Neomonitors wird eine duale Modulationstechnik, auch Ramp Scanning genannt, verwendet. Zusätzlich zur Modulation der Frequenz mit ca. 200 KHz wird die Lasermittelfrequenz f_0 (Nahinfrarot bei 1877 nm; 0,16 Petahertz) mit einer Frequenz von 50 bis 100 Hz in Form einer steigenden Rampe variiert. Durch dieses Abfahren der Rampe darf zum einen die Stabilität der Lasermittelfrequenz im Vergleich zur fixen Mittelfre-

quenz geringer sein, zum anderen können innerhalb einer Sekunde 50 bis 100 Spektren gemessen werden, über die gemittelt wird. Das RAM-Signal kann durch digitale und analoge Signalverarbeitung reduziert werden.

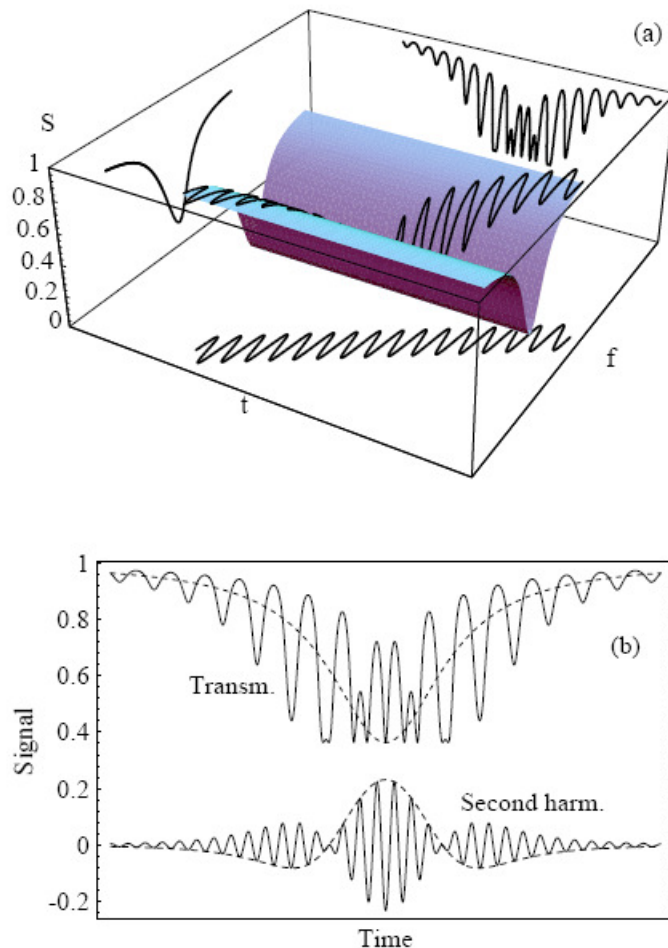


Abbildung 13: Schematische Zeichnung der dualen Modulationstechnik **(a)**: Normiertes Detektorsignal S als Funktion der Zeit t und der momentanen Laserfrequenz f . **(b)**: Die Hüllkurve des $2f$ -Signals wird zur Ermittlung der Gaskonzentration genutzt. [34]

In Abbildung 13a ist das normierte Lasersignal als Funktion der Zeit und der momentanen Laserfrequenz f dargestellt. Wird die Laserfrequenz bei gleichzeitiger Modulation in einer Rampe gefahren, wie es in der t - f -Ebene dargestellt ist, ergibt sich als Detektorsignal die in der gefärbten Fläche eingebettete Kurve. Die Projektion der Kurve auf die f - S -Ebene zeigt das Detektorsignal als Funktion der Frequenz, wie in der direkten Absorptionsmessung üblich. Die Projektion dieser Kurve auf die t - S -Ebene liefert das Detektorsignal als Funktion der Zeit

(Abbildung 13b). Hieraus wird mit Hilfe des Lock-In-Verstärkers das 2f-Signal als Funktion der Zeit gewonnen. Die Fläche unter der Hüllkurve des 2f-Signals schließlich wird zur Messung der Gaskonzentration verwendet.

Für kleine Modulationsindizes $m \ll 1$ sind die 1. und 2. Harmonische identisch mit der 1. und 2. Ableitung der Absorptionslinienfunktion. Das Verfahren wird in diesem Falle Ableitungsspektroskopie genannt. Für höhere Modulationsindizes weicht die Ableitung von der Hüllkurve ab. Der Peak des 2f-Signals steigt mit wachsendem m , bis er für $m = 2,2$ ein Maximum erreicht.

Die Nachweisgrenze wird durch Feedback-Rauschen des Lasers und durch Etalon-Rauschen auf 10^{-5} bis 10^{-6} relative Absorbanz limitiert. Etalon-Rauschen bezeichnet optische Interferenz aufgrund von kleinen Reflexionen an optischen Oberflächen. Es erscheint in Form von Oszillationen, die dem 2f-Signal aufgesetzt sind. Durch kleine Temperaturänderungen driften die Oszillationen langsam relativ zum 2f-Signal und führen zu Oszillationen in der gemessenen Gaskonzentration. Insbesondere optische Oberflächen mit einem Abstand von 2 bis 6 cm neigen dazu, Etalon-Rauschen zu verursachen, das nur schwierig durch digitale Signalverarbeitung zu reduzieren ist. Um diese Effekte zu minimieren, verwendet die Firma Neo eine minimale Anzahl von optischen Komponenten zwischen Sender und Empfänger.

3.5 Massenbilanz für Schütteltischversuche

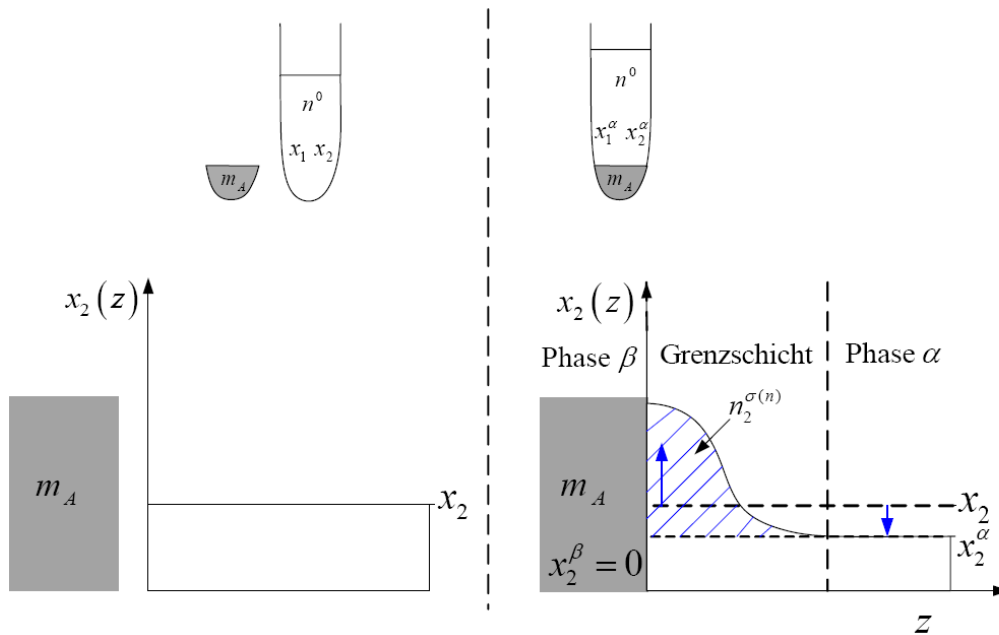


Abbildung 14: Veranschaulichung der Stoffmengenbilanz für die Flüssigphasenadsorption [28]

Mit Abbildung 14 soll erläutert werden, wie durch die Bilanzierung der Flüssigphase direkt Exzessgrößen gemessen werden können. In der linken Abbildung sind Lösungsmittel und Adsorbens getrennt. Das Adsorbens ist durch die Masse m_A gekennzeichnet und befindet sich unter Vakuum oder Inertgas. Die Anfangsstoffmenge n^0 mit den Molenbrüchen x_1 und x_2 der Komponenten 1 und 2 steht noch nicht in Kontakt mit dem Adsorbens. Bringt man Lösungsmittel und Adsorbens in Kontakt, stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Im Gleichgewicht liegt in der Flüssigkeit die Stoffmenge n vor. Die bevorzugt adsorbierte Komponente, in diesem Falle Komponente 2, wird in der Nähe des Festkörpers angereichert. Die Abnahme der Konzentration von Komponente 2 in der Bulk-Phase entspricht der in Festkörperrnähe angereicherten Stoffmenge der Komponente 2. Aus der Stoffmengenbilanz für die Komponente 2 erhält man für die reduzierte Adsorption:

$$\Gamma_2^{\sigma(n)} = \frac{n_2^{\sigma(n)}}{m_A} = \frac{n_2 - n_2^\alpha}{m_A} = \frac{n^0}{m_A} (x_2 - x_2^\alpha) \quad (3.9)$$

Die reduzierte Adsorption bezieht die adsorbierte Stoffmenge der Komponente 2 auf die Masse an Adsorbens. Durch Multiplikation mit der Molmasse des Adsorptivs ergibt sich die adsorbierte Exzessmasse.

Die auf das Adsorbens übergegangene Stoffmenge an Adsorptiv n_i^s ist im Gegensatz zum Adsorptionsexzess nicht direkt messbar. Eine Bilanzierung der Konzentrationen in der Bulkphase vor und nach der Adsorption ergibt:

$$n^0 x_2 = n x_2^\alpha + n_i^s \quad (3.10)$$

$$n^0 x_2 = n^0 x_2^\alpha + n_i^s + (n - n^0) x_2^\alpha \quad (3.11)$$

$$n_i^s = n^0 (x_2 - x_2^\alpha) - (n - n^0) x_2^\alpha \quad (3.12)$$

Der erste Summand in Gleichung (3.12) ist der oben eingeführte reduzierte Adsorptionsexzess $\Gamma_2^{\sigma(n)}$.

In binären Systemen mit sehr geringer Konzentration x_2^α kann der zweite Summand vernachlässigt werden. In diesem Fall entspricht der Adsorptionsexzess in guter Näherung der adsorbierten Stoffmenge. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme sind auf einen Konzentrationsbereich von $x_2^\alpha < 10^{-3}$ beschränkt. Daher wird in dieser Arbeit immer von der adsorbierten Stoffmenge gesprochen.

Um die Stoffmenge im Gleichgewicht n genau zu ermitteln, muss die über der Flüssigphase stehende Dampfphase berücksichtigt werden. In vielen Experimenten besteht die Dampfphase aus der Mischung eines Inertgases mit Lösungsmittel- und Wasserdampf. Die Stoffmengenanteile von Wasser und Lösungsmittel in der Gasphase lassen sich über das erweiterte Raoult'sche Gesetz berechnen:

$$y_i \cdot p = x_i \cdot \gamma_i \cdot p_{s0,i} \quad (3.13)$$

Für das Lösungsmittel muss kein Aktivitätskoeffizient berücksichtigt werden, da es in guter Näherung als Reinstoff vorliegt. Berechnungen haben gezeigt, dass die Anteile von Lösungsmittel und Wasser in der Dampfphase vernachlässigbar klein gegenüber der Flüssigphase sind.

3.6 Anpassung der Langmuir-Kurve an die Messdaten

Die Langmuir-Kurve kann auf verschiedene Arten an die Messdaten angepasst werden. Die Güte des Fits ist abhängig von der Art der Anpassung. Man unterscheidet zwischen linearen und nichtlinearen Fit-Methoden. Bei linearen Methoden wird die Langmuir-Gleichung in eine lineare Form gebracht, bei der durch lineare Regression in einem x,y-Diagramm die Langmuir-Parameter ermittelt werden können. In Tabelle 5 sind die vier Möglichkeiten zur Linearisierung der Langmuir-Gleichung dargestellt.

Tabelle 5: Linearisierte Formen der Langmuir-Gleichung

Name	Linearisierte Gleichung
Lineweaver-Burk	$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\text{mon}}} + \frac{1}{q_{\text{mon}} \cdot b} \cdot \frac{1}{c} \quad (3.14)$
Eadie-Hofstee	$q = q_{\text{mon}} - \frac{q}{b \cdot c} \quad (3.15)$
Scatchard	$\frac{q}{c} = q_{\text{mon}} \cdot b - b \cdot c \quad (3.16)$
Langmuir	$\frac{c}{q} = \frac{1}{q_{\text{mon}} \cdot b} + \frac{c}{q_{\text{mon}}} \quad (3.17)$

Bei einer hohen Punktdichte im niedrigen Konzentrationsbereich liefert nur die Umformung nach Langmuir geeignete Ergebnisse. Die anderen drei Varianten der Regression gewichten den unteren Konzentrationsbereich zu stark und liefern dadurch schlechte Fit-Ergebnisse im Sättigungsbereich.

Zur Anpassung des Langmuir-Modells an die experimentell vermessenen Daten wurde eine nichtlineare Regressionsanalyse durchgeführt. In Anlehnung an eine Veröffentlichung von Schulthess und Dey [46] wurde als Zielgröße für die Regressionsrechnung der R^2 -Wert mit der folgenden Definition gewählt:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_{\text{mess},i} - q_{\text{calc},i})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{\text{mess},i} - q_{\text{mittel}})^2} \quad (3.18)$$

Als Startwerte für die Regressionsrechnung wurden die Parameter aus einer linearisierten Langmuir-Gleichung verwendet. Ein wesentlicher Vorteil dieser nichtlinearen Regressionsanalyse ist, dass eine Transformation der Gleichung nicht notwendig ist. Die Parameter werden an die Original-Messpunkte angepasst, so dass eine Verzerrung der Werte vermieden wird [46].

Um die Güte der Regression zu beurteilen, werden zwei Fehler und die Standardabweichung wie folgt definiert:

$$\text{Fehler1} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(|q_{\text{calc},i} - q_{\text{mess},i}|) \cdot 100}{q_{\text{mess},i}} \quad (3.19)$$

$$\text{Fehler2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(q_{\text{calc},i} - q_{\text{mess},i}) \cdot 100}{q_{\text{mess},i}} \quad (3.20)$$

$$\text{Sta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\Delta q_i - \text{Fehler2})^2}{N-1}} \quad (3.21)$$

$$\Delta q_i = \frac{(q_{\text{calc},i} - q_{\text{mess},i}) \cdot 100}{q_{\text{mess},i}} \quad (3.22)$$

Fehler 1 spiegelt den Fehler der angepassten Isothermenwerte im Vergleich zu den gemessenen wieder, wobei zur Summation die Vorzeichen der Abweichungen durch die Betragsbildung eliminiert werden. Fehler 2 vergleicht ebenfalls angepasste und gemessene Werte, wobei durch den Wegfall der Betragszeichen sich positive und negative Abweichungen gegenseitig aufheben können. Ist Fehler 2 gleich Fehler 1 bedeutet dies, dass Messwerte und angepasste Werte voneinander nur zu einer Seite hin abweichen. Die Standardabweichung ist ein Maß für die Streuung des Fehlers. Hieraus lässt sich erkennen, ob die Anpassung in allen Bereichen der Isotherme gleich gut ist, oder ob einzelne Bereiche durch die Anpassung besser oder schlechter wiedergegeben werden.

3.7 Fehlerrechnung

Um den Fehler in der Beladung der Adsorbentien abzuschätzen, wurde eine Fehlerrechnung nach Gauß durchgeführt. Die Grundlage der Fehlerrechnung bildet die Formel, nach der sich die Adsorbensbeladung berechnet:

$$q = \frac{m_{\text{LSM}} \cdot (c_0 - c_1)}{m_{\text{Adsorbens}}} \quad (3.23)$$

Als Einflussgrößen auf die Beladung gehen hier die eingewogene Adsorbensmenge, die eingewogene Lösungsmittelmenge sowie die mit der Karl-Fischer-Titration ermittelten Wasserkonzentrationen zu Beginn (c_0) und zu Ende (c_1) des Adsorptionsprozesses ein.

Die Gauß-Fehlerrechnung berücksichtigt Fehler, die sich statistisch verhalten und im Mittelwert schwanken. Als Maß für die Schwankung werden in der vorliegenden Arbeit die aus den Herstellerangaben verfügbaren Streuungen s der einzelnen Messwerte verwendet. Wendet man die Fehlerrechnung auf die Gleichung für die Adsorbensbeladung an, so erhält man den folgenden Ausdruck:

$$sq = \sqrt{\left(\frac{\partial q}{\partial m_{\text{LSM}}} \cdot sm_{\text{LSM}}\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial c_0} \cdot sc_0\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial c_1} \cdot sc_1\right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial m_{\text{Ads}}} \cdot sm_{\text{Ads}}\right)^2} \quad (3.24)$$

Bildet man die Ableitungen und drückt diese als Funktion der Beladung q aus, erhält man die folgende Formel für den relativen Fehler in der Beladung nach Gauß:

$$sq = \sqrt{\left(\frac{q}{m_{\text{LSM}}} \cdot sm_{\text{LSM}}\right)^2 + \left(\frac{q}{c_0 - c_1} \cdot sc_0\right)^2 + \left(\frac{-q}{c_0 - c_1} \cdot sc_1\right)^2 + \left(\frac{-q}{m_{\text{Ads}}} \cdot sm_{\text{Ads}}\right)^2} \quad (3.25)$$

In Tabelle 6 sind die Streuungen der einzelnen Messgrößen dargestellt.

Tabelle 6: Ermittelte Unsicherheiten für die Messgrößen zur Berechnung der Massenbilanz für Schütteltischversuche

Messgröße	Streuung s
Einwaage Lösungsmittel m_{LSM}	1 mg
Einwaage Adsorbens m_{Ads}	1 mg
Startkonzentration c_0	10 ppm _w
Endkonzentration c_1	10 ppm _w

Für die Auswertung von Gleichung (3.25) sollen drei Fälle unterschieden werden, der für kleine Beladungen, für mittlere Beladungen und für hohe Beladungen. In Tabelle 7 sind für drei unterschiedliche Beladungsbereiche die Werte für den absoluten und den relativen Fehler in der Beladung angegeben, der sich nach Gleichung (3.25) ergibt.

Tabelle 7: Ermittelte Fehler in für die Beladung

Beladung [g/100g]	Mittlere Beladung über alle Messpunk- te im Bereich [g/100g]	Absoluter Fehler der Beladung [g/100g]	Rel. Fehler der Beladung [%]
< 5	2,11	0,10	4,7
5-12	8,04	0,20	2,5
> 12	14,74	0,27	1,8

Der absolute Fehler steigt hin zu höheren Beladungen. Dies resultiert aus den kleineren Einwaagen an Adsorbens, die zur Messung von Isothermenpunkten im hohen Konzentrationsbereich genutzt werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Das Kapitel umfasst die Darstellung der experimentellen Ergebnisse. Zunächst werden Ergebnisse des Adsorbentien-Screenings, Untersuchungen zur Adsorptionskinetik und eine Messfehlerbetrachtung vorgestellt. Im nächsten Abschnitt werden die gemessenen Flüssigphasenisothermen behandelt. Der folgende Teil beinhaltet die Diskussion und Interpretation der gemessenen Isothermen. Im letzten Teil des Kapitels wird die Entwicklung einer Messtechnik zur Analytik von Wassergehalten im ppb-Bereich vorgestellt.

4.1 Screening

In einem ersten Schritt wurden verschiedene Adsorbentien auf ihre Eignung zur Trocknung organischer Lösungsmittel hin überprüft. Die primären linearen Alkohole von Methanol bis 1-Hexanol wurden als Lösungsmittel für das Screening gewählt.

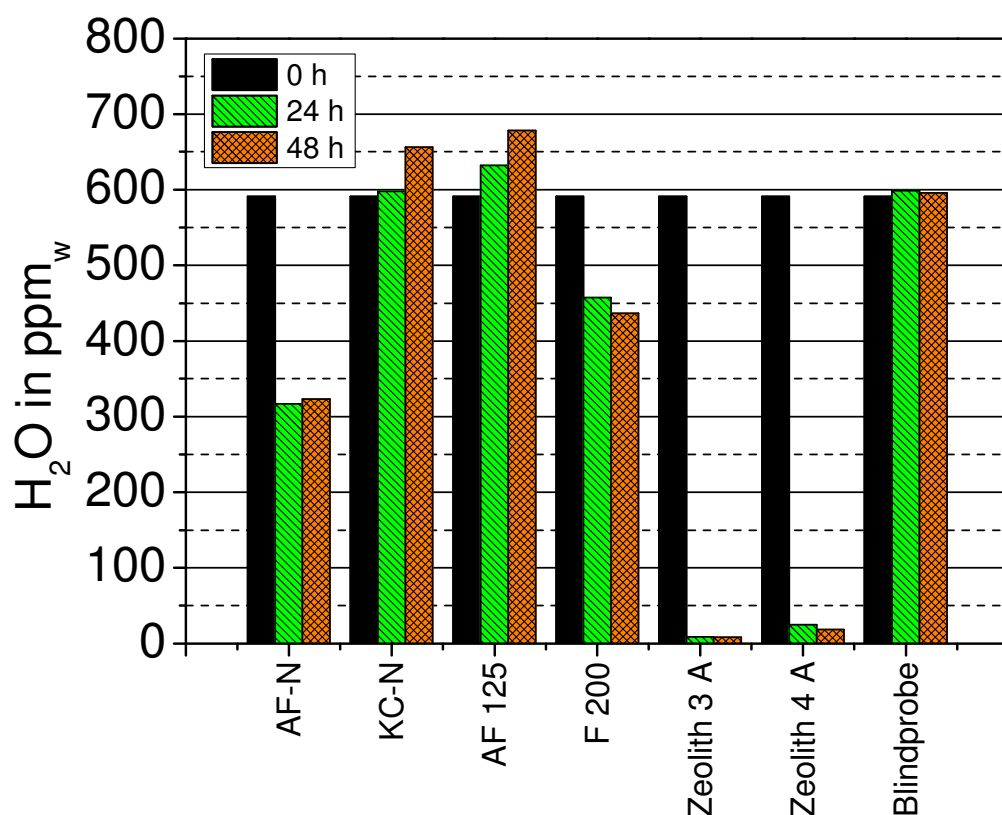


Abbildung 15: Ergebnisse des Adsorbentien-Screenings am Beispiel von 1-Hexanol

In Abbildung 15 sind die Ergebnisse des Screenings am Beispiel von 1-Hexanol dargestellt. Im Diagramm ist die Wasserkonzentration zu drei Zeitpunkten für die unterschiedlichen Adsorbentien dargestellt. Jeder Balken repräsentiert einen Mittelwert aus drei parallel angesetzten Kolben. Die schwarzen Balken zeigen die Wasserkonzentration direkt nach dem Ansetzen der Mischung, die roten und blauen Balken stellen die Werte nach einem und nach zwei Tagen dar. Die Blindprobe ist der Mittelwert aus drei Kolben ohne Adsorbens; sie dient dazu, eine mögliche Kontamination der Proben durch Luftfeuchtigkeit aus der Atmosphäre zu detektieren. Mit dem Silikagel AF-N kann der Wassergehalt um ca. die Hälfte von 600 auf 300 ppm_w reduziert werden. Die Silikagele KC-N und AF 125 verursachen einen Anstieg des Wassergehaltes in den Proben. Eine Kontamination der Proben kann ausgeschlossen werden, da der Wassergehalt in den Blindproben über die zwei Tage annähernd konstant bleibt. Vermutlich lässt sich der Anstieg des Wassergehaltes auf Nebenreaktionen zurückführen, in denen Wasser gebildet wird. Für das Aluminiumoxid F200 kann der Wassergehalt von 600 auf ca. 450 ppm_w reduziert werden. Mit den Zeolithen vom Typ 3A und 4A kann der Wassergehalt bis hin zu Konzentrationen von ca. 10 ppm_w reduziert werden. Dass die beste Trocknung mit Zeolithen gelingt, deckt sich mit literaturbekannten Erfahrungswerten [7], wie in Kapitel 1.2.2 erläutert.

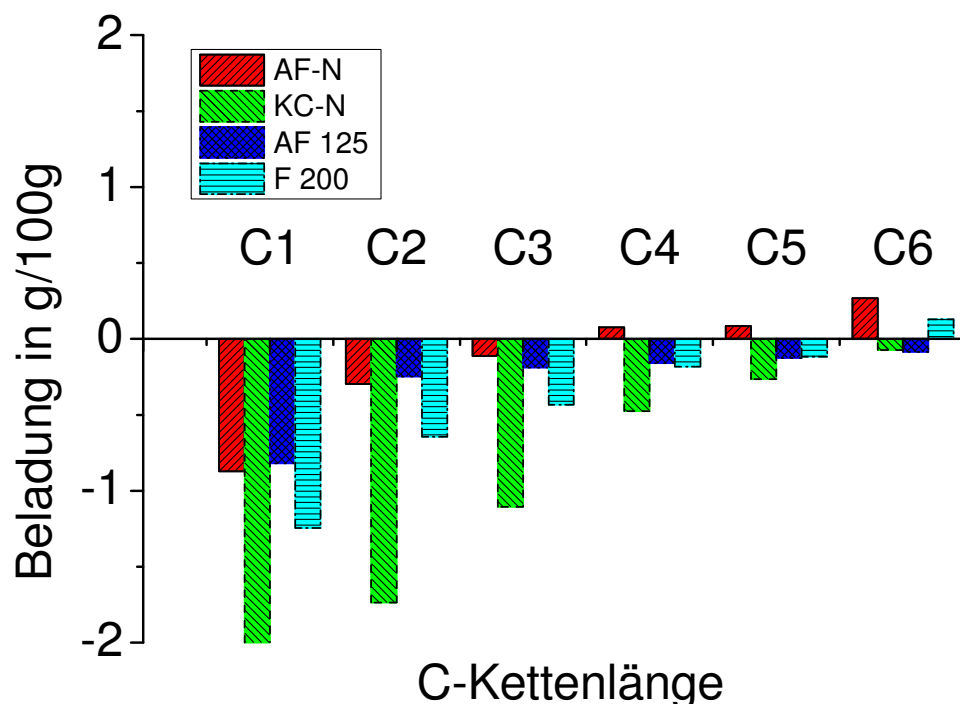
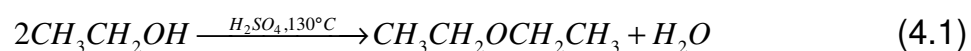


Abbildung 16: Adsorbensbeladungen für das Screening von Silikagelen und Aluminiumoxid

Abbildung 16 zeigt die Ergebnisse des Screenings für die Silikagele und das Aluminiumoxid. Dargestellt sind die erzielten Adsorbensbeladungen in g/100 g als Funktion der Kohlenstoffkettenlänge des Alkohols (C₁-C₆). Für alle drei Silikagele sind die Beladungen für die Alkohole bis einschließlich 1-Propanol negativ. Für das Aluminiumoxid sind die Beladungen bis einschließlich 1-Pentanol negativ. Eine negative Beladung bedeutet, dass die Proben nach der Adsorption mehr Wasser enthalten als zuvor. Der Anstieg im Wassergehalt kann auf eine Kondensationsreaktion der Alkohole zu Ethern zurückgeführt werden. Der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus ist in der Chemie wohlbekannt [40] und läuft unter Einfluss katalytischer Mengen stark nicht-nucleophiler Säuren bei Temperaturen von ca. 130 °C ab [40]. Für Ethanol lautet die Reaktionsgleichung :



Unter den Bedingungen des Adsorbens-Screenings mit Silikagelen und Aluminiumoxid läuft diese Reaktion für alle Vertreter der primären Alkohole in geringem

Maße ab. Für die höchste gebildete Wassermenge in Ethanol ist ein Umsatz von $1,56 \cdot 10^{-3}$ mol Ethanol notwendig. Untermauert wird die Hypothese der Wasserbildung durch eine Kondensationsreaktion durch ein Patent der Firma Sasol, in dem die Herstellung von Ethern aus Alkoholen an Aluminiumoxid-Katalysatoren beschrieben wird [60]. Für KC-N und AF 125 sind die Beladungen durchgängig negativ, für AF-N erfolgt ein Wechsel bei Propanol. Der Wechsel kann dadurch erklärt werden, dass die Bildung von Wasser und die Adsorption von Wasser parallel ablaufen. Bis zum 1-Propanol überwiegt die Wasserbildung, während bei den übrigen Alkoholen die stärkere Adsorption zu einer Verringerung des Wassergehaltes führt.

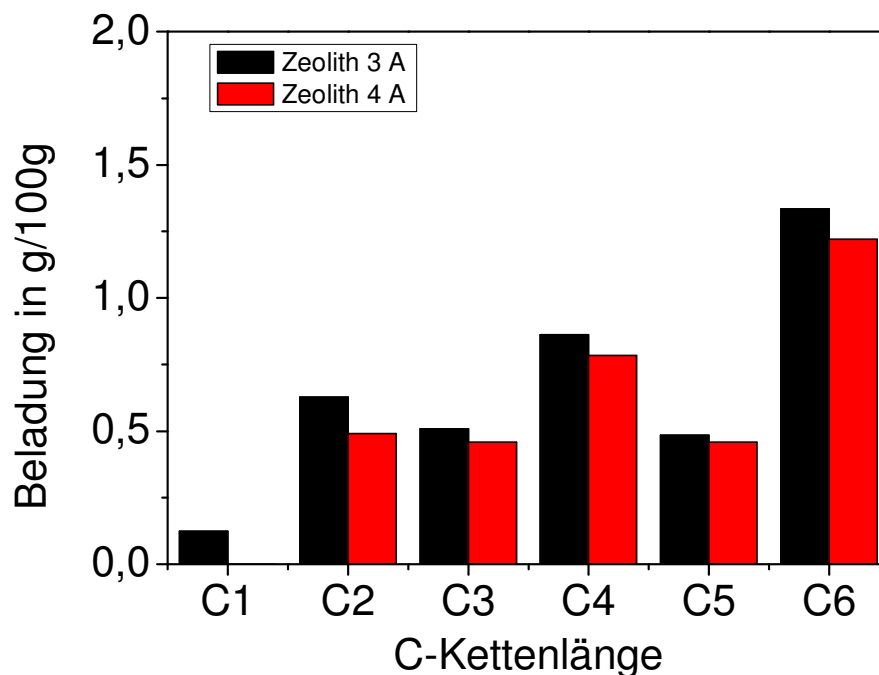


Abbildung 17: Adsorbensbeladungen für das Screening von Zeolithen Typ 3A und 4A

In Abbildung 17 sind die mittleren Adsorbensbeladungen für die Screeningversuche mit den Zeolithen des Typs 3A und 4A dargestellt. Es werden durchgängig positive Beladungen und somit deutliche Reduktionen des Wassergehaltes erzielt. Mit dem 4A Zeolithen ließ sich der Wassergehalt in Methanol nicht mehr reduzieren. Aufgrund der guten Resultate mit Zeolithen wurden im Anschluss vollständige Adsorptionsisothermen auf 3A und 4A Zeolithen vermessen.

Im Screening für die Zeolithe zeigte sich, dass nicht alle Zeolithe beständig gegenüber den Alkoholen sind, insbesondere bei Methanol und Ethanol trat das Phänomen auf. Abbildung 18 zeigt zwei verschiedene Zeolithe, die 24 Stunden in Ethanol auf dem Schüttelinkubator bewegt wurden. Die Trübung der Probe in Bild a) ist vermutlich auf eine Auflösung des Bindermaterials des Zeolithen zurückzuführen. Für die weiteren Experimente wurde der beständige Zeolith (Bild b)) gewählt.

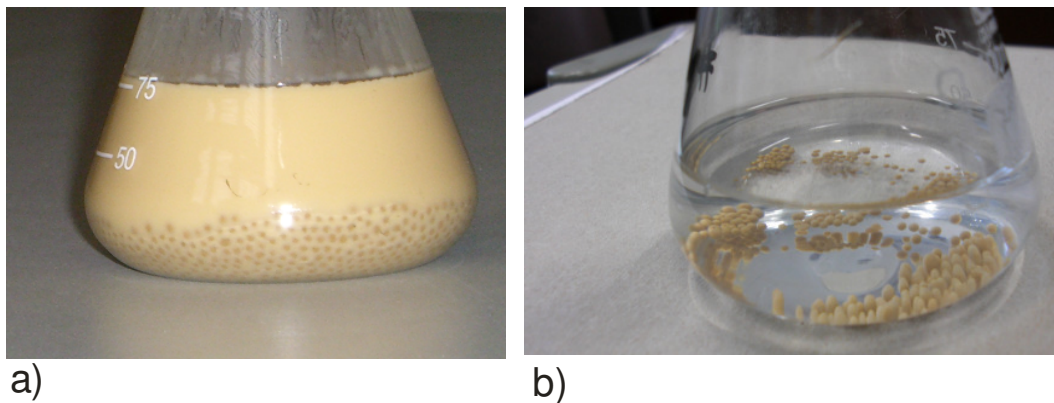


Abbildung 18: Zeolithe nach 24 h Kontakt mit Ethanol im Schüttelinkubator a: unbeständiger Zeolith
b: beständiger Zeolith

4.2 Kinetik der Adsorption

Um sicherzustellen, dass in den durchgeführten Messungen das Adsorptionsgleichgewicht erreicht ist, wurden vorab Kinetikversuche durchgeführt. Für die Systeme Methanol/Wasser/3A Zeolith und Hexanol/Wasser/3A Zeolith wurden Proben angesetzt und in Abständen von jeweils 24 Stunden analysiert.

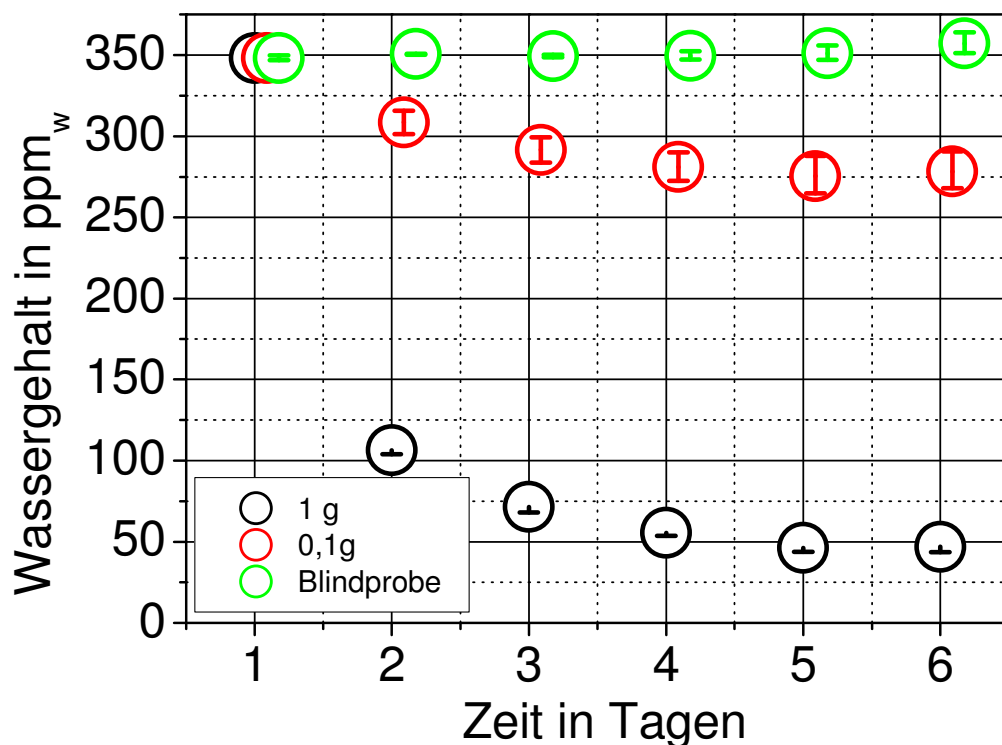


Abbildung 19: Kinetik der Adsorption am Beispiel des Systems Ethanol/Wasser/3A Zeolith

Die Ergebnisse der Kinetik-Experimente sind in Abbildung 19 am Beispiel von Ethanol dargestellt. Einwaagen von 1 g und 0,1 g Adsorbens wurden zu 40 g Ethanol gegeben. Im Diagramm sind die Wasserkonzentrationen in den Proben zu verschiedenen Zeitpunkten aufgetragen. In den Experimenten wurde das Adsorptionsgleichgewicht nach 120 Stunden erreicht. Die längste Gleichgewichtszeit lag bei 7 Tagen für 1-Hexanol. Diese maximale ermittelte Zeit bis zum Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes wurde für alle untersuchten Systeme übernommen.

4.3 Messfehler und Reproduzierbarkeit

Neben der statistischen Fehlerbetrachtung, die im Grundlagenteil erläutert wird, sind für die Bewertung einer analytischen Methode die Wiederfindung des Messwertes, die Reproduzierbarkeit und die Wiederholbarkeit wichtig.

Die Wiederfindung des Messwertes wurde für die Karl-Fischer-Titration mit 100 ppm_w Wasserstandards regelmäßig überprüft und bestätigt.

Die Wiederholbarkeit bezeichnet die Abweichung von Messergebnissen untereinander, die im selben Labor, mit denselben Geräten und demselben Bediener innerhalb eines kurzen Zeitraums erzeugt werden. Um diese zu untersuchen, wurden für jeden Messpunkt zwei Kolben auf identische Weise angesetzt.

Die Reproduzierbarkeit untersucht die Abweichungen bei unterschiedlichen Bedienern und unterschiedlichen Messkampagnen. Um die Reproduzierbarkeit zu bestimmen, wurde das System Wasser-Hexanol-3A Zeolith von unterschiedlichen Bedienern analysiert.

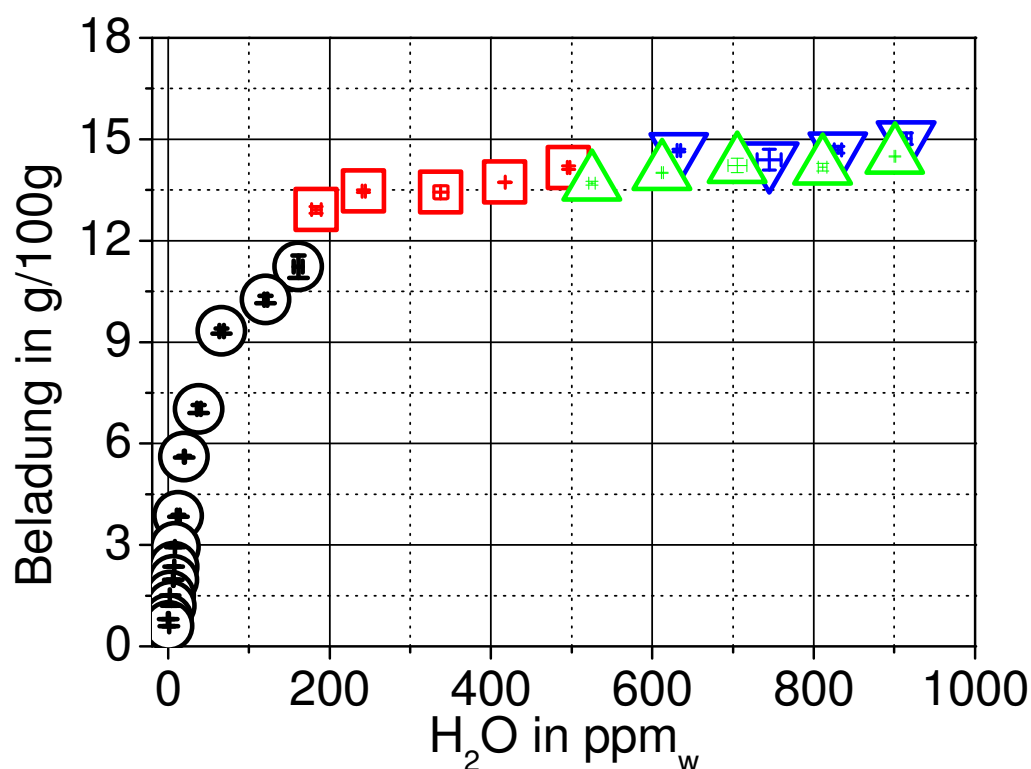


Abbildung 20: Messfehler am Beispiel des Systems Hexanol/Wasser/3A Zeolith

Abbildung 20 zeigt die Adsorptionsisotherme für die Wasserentfernung mit Zeolith 3A. In der Abbildung sind die Messpunkte mit den Fehlern für Konzentration und

Beladung angegeben. Für jeden Messpunkt werden zwei Kolben parallel angesetzt. Der Fehler ergibt sich aus dem absoluten Streuungsbereich der Konzentrationsmessung und den aus der Massenbilanz errechneten Beladungen für jeden Kolben (Wiederholbarkeit). Die unterschiedlichen Farben und Symbole der Messpunkte veranschaulichen, dass die Messreihen zu verschiedenen Zeitpunkten und von verschiedenen Personen durchgeführt wurden. Die gute Reproduzierbarkeit wird hierdurch verdeutlicht.

4.4 Adsorptionsisothermen an 3A Zeolith

Der folgende Abschnitt umfasst die Darstellung der gemessenen Adsorptionsisothermen für lineare Alkohole, verzweigte Alkohole und Essigsäureester an Zeolith 3A und Zeolith 4A.

4.4.1 Lineare Alkohole

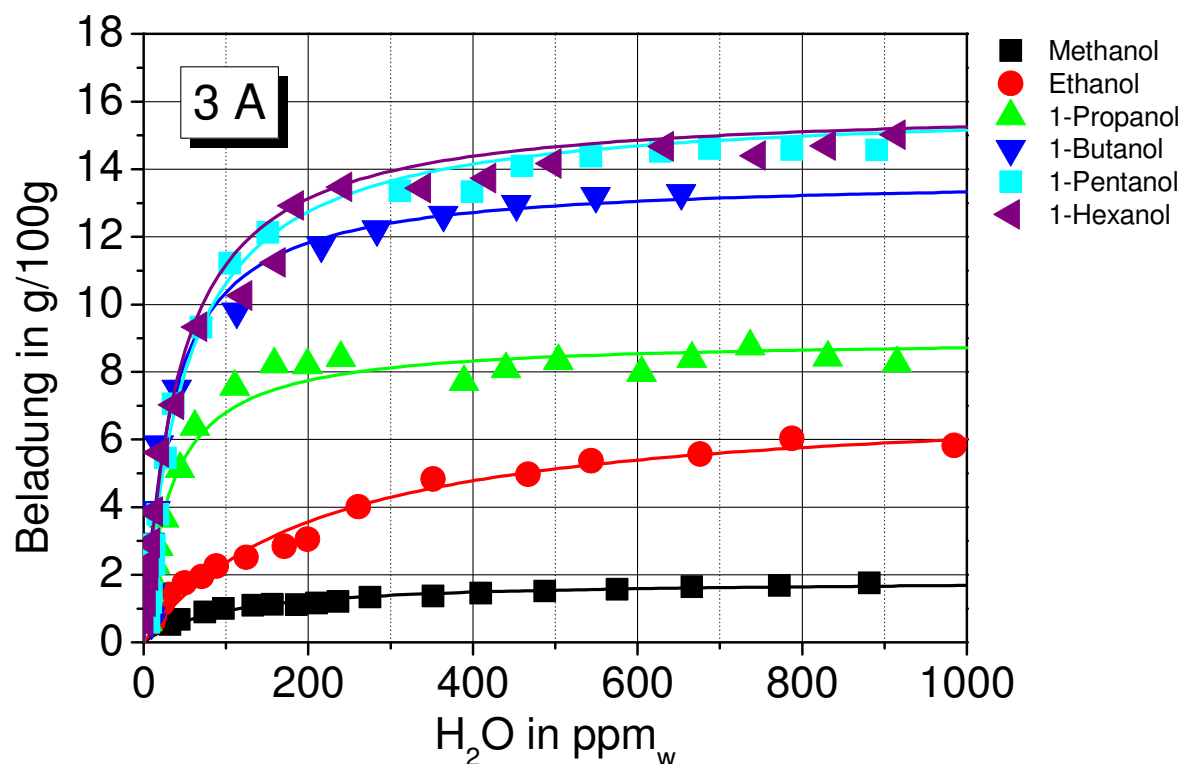


Abbildung 21: Isothermen für Wasserentfernung aus linearen Alkoholen mit Zeolith 3A

Abbildung 21 zeigt die gemessenen Isothermen für die Wasserentfernung aus den primären Alkoholen von Methanol bis Hexanol an einem 3A Zeolithen. Aufgetragen ist die Adsorbensbeladung in Massenprozent über der Wasserkonzentration in ppm_w. Die Symbole zeigen die Messpunkte der Isothermen, die Linien stellen die mit der Langmuir-Gleichung angepassten Adsorptionsisothermen dar. Die Isothermen für Methanol, Ethanol und Propanol unterscheiden sich deutlich, während die Isothermen für Butanol, Pentanol und Hexanol dicht beieinander liegen. Die maximal erzielten Adsorbensbeladungen liegen für die ersten drei Alkohole der homologen Reihe bei 1,8 Gew.% (Methanol), 7,25 Gew.% (Ethanol) und 9 Gew.% (Propanol). Für die länger-kettigen Alkohole werden maximale Beladungen von 13,8 Gew.% für Butanol, 15,9 Gew.% für Pentanol und für Hexanol erreicht. Mit einem durchschnittlichen b-Wert von 0,02 wird für die linearen Alkohole der halbe q_{mon}-Wert bei 50 ppm_w erreicht. In Tabelle 8 sind die für die Langmuir-Gleichung ermittelten Parameter sowie die jeweiligen Fehlerwerte zur Beurteilung der Regression dargestellt. Die hohen Werte in der Standard-Abweichung für Ethanol und 1-Hexanol resultieren aus einer sehr hohen Messpunktdichte im niedrigen Konzentrationsbereich und den in diesem Bereich besonders großen Messunsicherheiten. Die R²-Werte belegen, dass der Langmuir-Fit trotz der hohen Standard-Abweichungen die Messpunkte gut wiedergibt.

Tabelle 8: Parameter der Langmuir-Gleichung und Fehler der Approximation für die Systeme linearer Alkohol / Wasser / Zeolith 3A

Alkohol	q _{mon}	b	R ²	Fehler 1 [%]	Fehler 2 [%]	Standard-Abw. [%]
Methanol	1,8	0,01	0,96	6,0	-1,4	7,7
Ethanol	7,25	0,005	0,98	13,1	7,8	18,5
1-Propanol	9	0,031	0,98	6,1	1,5	7,5
1-Butanol	13,8	0,030	0,99	5,8	-0,7	8,6
1-Pentanol	15,9	0,020	0,99	7,6	3,5	12,5
1-Hexanol	15,9	0,024	0,99	13,0	-6,5	25,0

4.4.2 Verzweigte Alkohole

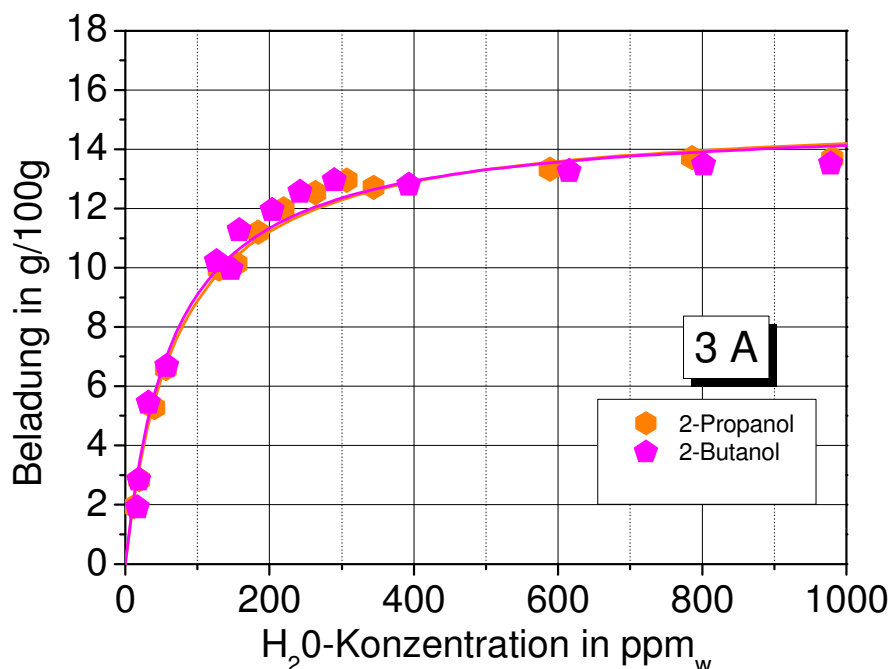


Abbildung 22: Isothermen für die Wasserentfernung aus verzweigten Alkoholen mit Zeolith 3A

In Abbildung 22 sind die gemessenen Isothermen für die verzweigten Alkohole 2-Propanol und 2-Butanol auf dem 3A Zeolithen dargestellt. Aufgetragen ist die Beladung des Adsorbens in g/100g über der Wasserkonzentration in ppm_w. Die Symbole zeigen die gemessenen Punkte, die Linien stellen den Fit mit der Langmuir-Gleichung dar. Beide Isothermen weisen einen annähernd identischen Verlauf auf. Es wird eine Sättigungsbeldadung von ca. 15 Gew.% erreicht, die gut mit den Sättigungsbeldadungen für die höheren Alkohole übereinstimmt. Der b-Wert der Langmuir-Gleichung beträgt für die verzweigten Alkohole ca. 0,015, damit wird $q_{\text{mon}}/2$ bei ca. 67 ppm_w erreicht. In Tabelle 9 sind die Parameter der Langmuir-Gleichung zusammen mit den Werten zur Beurteilung der Regressionsgüte aufgelistet. Der hohe Wert der Standardabweichung beim Fit für 2-Butanol resultiert aus einer hohen Messpunktedichte im unteren Konzentrationsbereich und den hohen Messunsicherheiten in diesem Bereich.

Tabelle 9: Parameter der Langmuir-Gleichung und Fehler der Approximation für die Systeme verzweigte Alkohole / Wasser / 3A Zeolith

Alkohol	q_{mon}	b	R^2	Fehler 1 [%]	Fehler 2 [%]	Standard-Abw. [%]
2-Propanol	15,2	0,014	0,99	4,7	2,3	6,6
2-Butanol	15,04	0,015	0,98	9,1	4,6	17,1

4.4.3 Ester

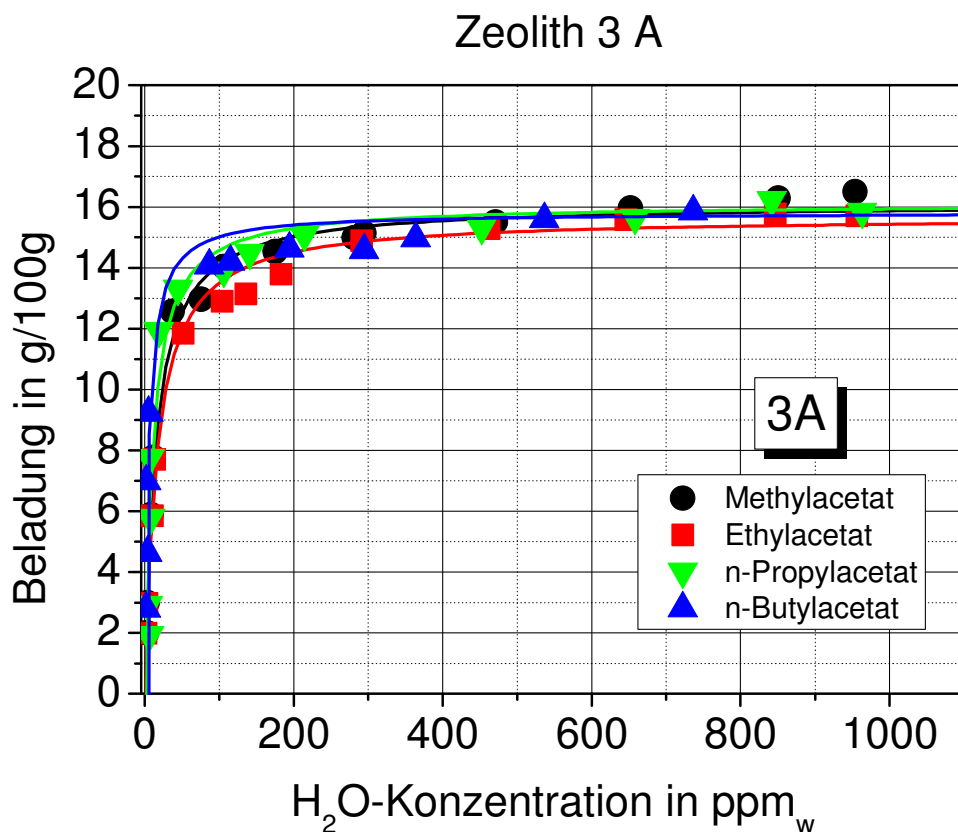


Abbildung 23: Isothermen für die Wasserentfernung aus Essigsäureestern mit Zeolith 3A

Abbildung 23 zeigt die für die Wasserentfernung aus Estern vermessenen Isothermen an dem 3A Zeolithen. Die Isothermen liegen für alle Ester sehr dicht beieinander. Die Sättigungsbeladungen liegen zwischen 15,7 und 16,1 Gew.-% und somit im Bereich der Beladungen für die höheren Alkohole. Im Bereich der Anfangssteigung zeigt sich ein steilerer Anstieg im Vergleich zu den Alkoholisothermen. Mit einem durchschnittlichen b -

Wert von 0,1 wird für die Ester die halbe Sättigungsbeladung bei 10 ppm_w erreicht (lineare Alkohole 50 ppm_w).

Tabelle 10 zeigt die Parameter der Langmuir-Gleichung für die gemessenen Isothermen für die Wasserentfernung aus Estern zusammen mit den Parametern zur Beurteilung der Regressionsgüte. Für n-Propylacetat und n-Butylacetat ergeben sich hohe Standardabweichungen im Fit, da die Isothermen eine hohe Messpunktedichte im unteren Konzentrationsbereich aufweisen und die Messunsicherheiten in diesem Bereich besonders hoch sind.

Tabelle 10: Parameter der Langmuir-Gleichung und Fehler der Approximation für die Systeme Essigsäureester/Wasser/3A Zeolith

Ester	q _{mon}	b	R ²	Fehler 1 [%]	Fehler 2 [%]	Stand.-Abw. [%]
Methylacetat	16,1	0,07	0,99	6,0	3,1	9,7
Ethylacetat	15,7	0,06	0,99	5,5	-2,8	8,8
n-Propylacetat	16,1	0,10	0,94	10,4	4,3	21,6
n-Butylacetat	15,8	0,19	0,95	10,5	2,4	18,1

4.5 Adsorptionsisothermen an 4A Zeolith

4.5.1 Lineare Alkohole

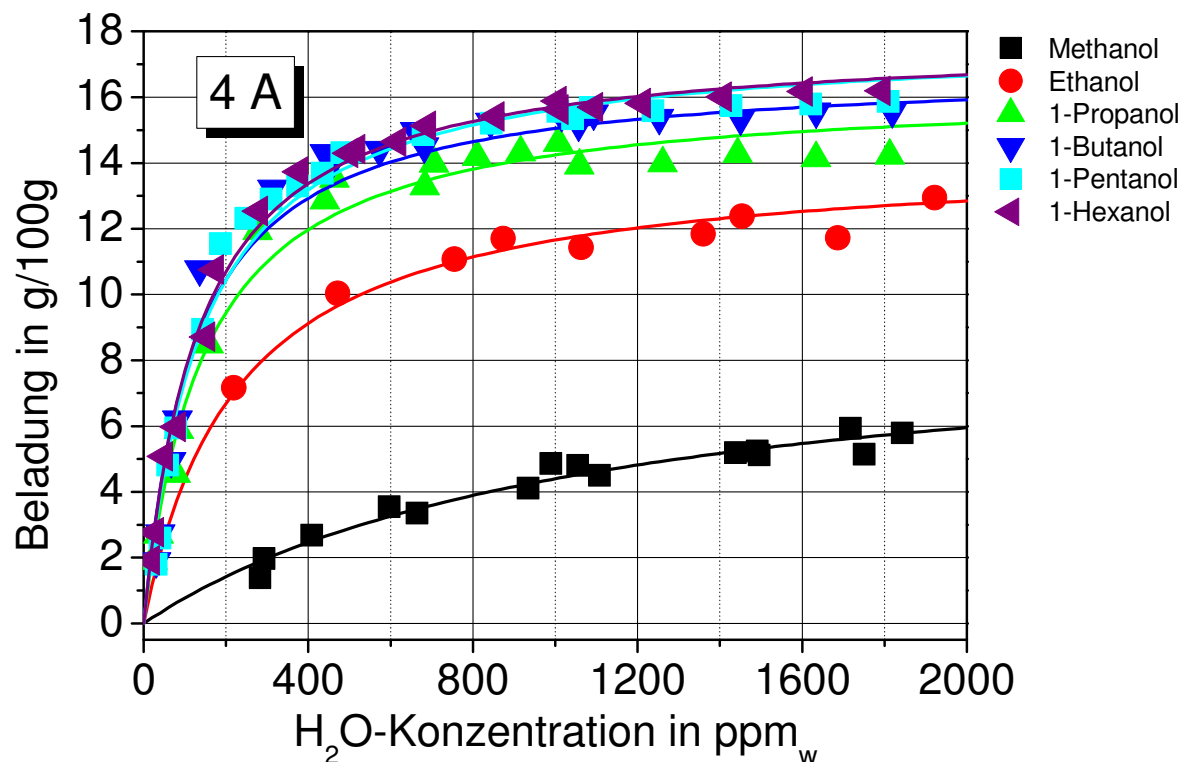


Abbildung 24: Isothermen für die Wasserentfernung aus linearen Alkoholen mit Zeolith 4A

In Abbildung 24 sind die Isothermen zur Wasserentfernung aus den Alkoholen mit einem Zeolithen des Typs 4A dargestellt. Die Punkte im Diagramm stellen die Messpunkte dar, die Linien geben die mit der Langmuir-Gleichung angepassten Adsorptionsisothermen wieder. Für Methanol und Ethanol unterscheiden sich die Sättigungsbeladungen mit Werten von 9 und 14 Gew.% deutlich. Für 1-Propanol

bis 1-Hexanol werden Sättigungsbeladungen zwischen 16 und 18 Gew.% erzielt. Bei einem mittleren b -Wert von 0,0044 wird die halbe Sättigungsbeladung bei 226 ppm_w erreicht. In Tabelle 11 sind die Parameter der Langmuir-Gleichung zusammen mit den Werten zur Beurteilung der Regressionsgüte dargestellt. Die hohen Standardabweichungen für den Fit von 1-Butanol und 1-Pentanol resultieren aus einer hohen Messpunktedichte im unteren Konzentrationsbereich und den hohen Messunsicherheiten in diesem Bereich.

Tabelle 11: Parameter der Langmuir-Gleichung und Fehler der Approximation für die Systeme linearer Alkohol/Wasser/4A Zeolith

Alkohol	q_{mon}	b	R²	Fehler 1 [%]	Fehler 2 [%]	Standard-Abw. [%]
Methanol	9,0	0,0009	0,96	5,9	1,5	10,5
Ethanol	14,3	0,004	0,95	2,6	-0,05	3,5
1-Propanol	16,3	0,0067	0,98	6,4	2,8	8,9
1-Butanol	16,9	0,008	0,94	11,6	5,7	22,5
1-Pentanol	17,8	0,007	0,98	9,8	6,4	20,7
1-Hexanol	17,8	0,008	0,99	3,5	1,0	4,8

4.5.2 Verzweigte Alkohole

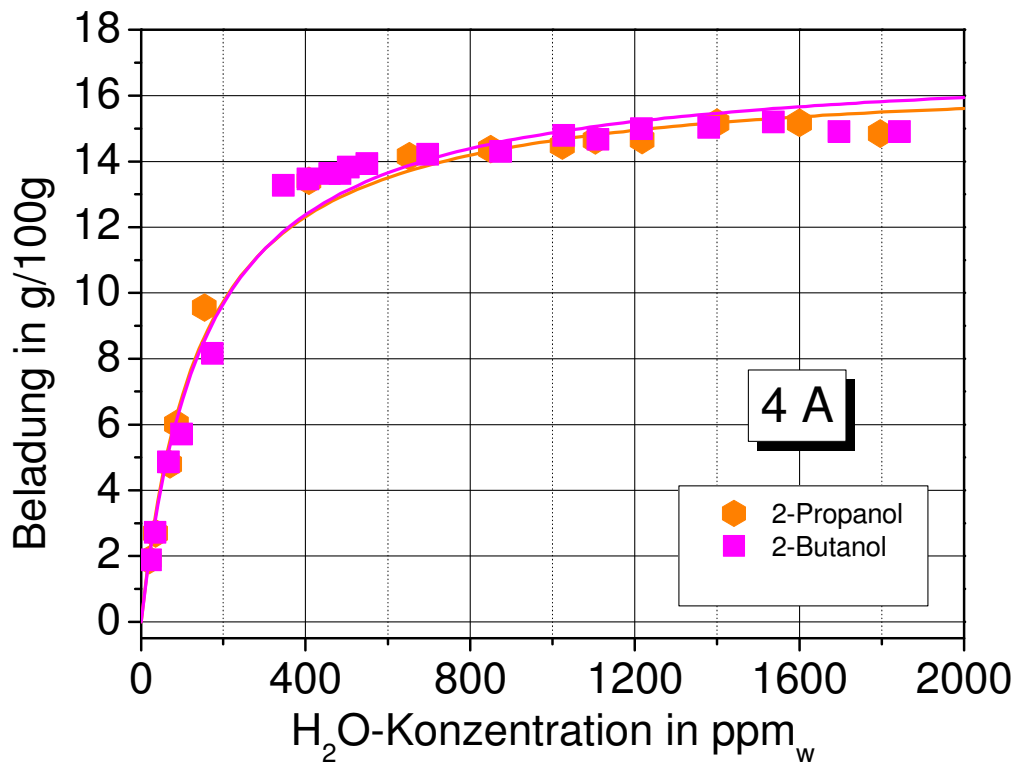


Abbildung 25: Isothermen für die Wasserentfernung aus verzweigten Alkoholen mit Zeolith 4A

Abbildung 25 zeigt die gemessenen Isothermen für die Wasserentfernung aus den verzweigten Alkoholen mit dem Zeolithen des Typs 4A. Aufgetragen ist die Adsorbensbeladung in Gew.% über der Wasserkonzentration in ppm_w. Die Messpunkte sind als Symbole dargestellt, die gefitteten Kurven nach Langmuir als Linien. Die Isothermen für 2-Propanol und 2-Butanol weisen einen fast identischen Verlauf auf. Es werden Sättigungbeladungen von ca. 17 Gew.% erreicht, die gut mit denen für die höheren Alkohole übereinstimmen. Der mittlere b-Wert liegt bei 0,0067, so dass $q_{\text{mon}}/2$ bei einer Wasserkonzentration von 150 ppm_w erreicht wird. In Tabelle 12 sind die Parameter der Langmuir-Gleichung zusammen mit den Werten zur Beurteilung der Regressionsgüte aufgelistet.

Tabelle 12: Parameter der Langmuir-Gleichung und Fehler der Approximation für die Systeme verzweigter Alkohol / Wasser / 4A Zeolith

Alkohol	q_{mon}	b	R^2	Fehler 1 [%]	Fehler 2 [%]	Standard-Abw. [%]
2-Propanol	16,73	0,007	0,99	6,0	3,1	8,6
2-Butanol	17,18	0,0064	0,97	6,7	2,8	8,4

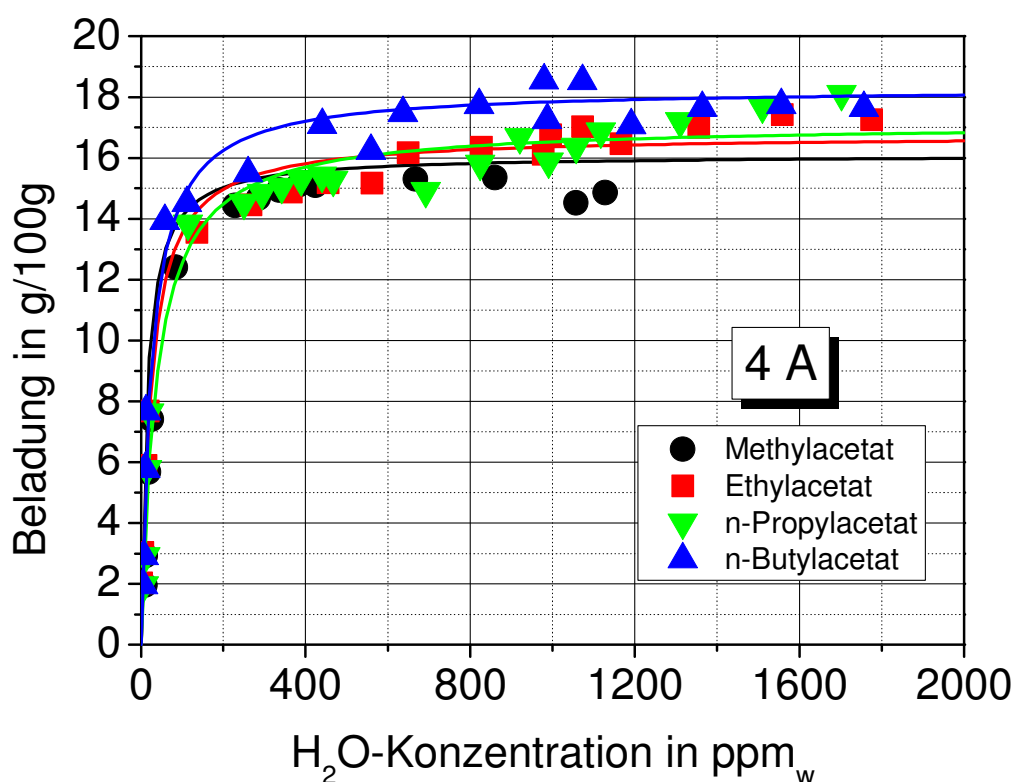


Abbildung 26: Isothermen für die Wasserentfernung aus Essigsäureestern mit Zeolith 4A

Abbildung 26 zeigt die Isothermen für die Wasserentfernung aus Estern mit dem Zeolith Typ 4A. Die Symbole stellen die Messpunkte dar, die Linien die mit der Langmuir-Gleichung angepassten Isothermen. Die Isothermen liegen für alle Ester dicht beieinander. Die Sättigungsbeladungen umfassen einen Bereich zwischen 16 und 18 Gew.-%. Mit einem mittleren b -Wert von 0,036 wird für die Ester die halbe Sättigungsbeladung bei einer Wasserkonzentration von 28 ppm_w erreicht. Somit ist die Anfangssteigung höher als die für die Alkohole. Tabelle 13

zeigt die Parameter der Langmuir-Gleichung sowie die Werte zur Beurteilung der Regressionsgüte des Fits. Für n-Propylacetat und n-Butylacetat ergeben sich hohe Standardabweichungen für den Fit, da die Isothermen eine hohe Messpunktedichte im unteren Konzentrationsbereich aufweisen, und die Messunsicherheit in diesem Bereich besonders groß ist.

Tabelle 13: Parameter der Langmuir-Gleichung und Fehler der Approximation für die Systeme Essigsäureester / Wasser / 4A Zeolith

Ester	q_{mon}	b	R^2	Fehler 1 [%]	Fehler 2 [%]	Stand.-Dev. [%]
Methylacetat	16,06	0,0317	0,98	5,0	2,1	9,4
Ethylacetat	16,4	0,0459	0,99	6,2	-3,0	9,1
n-Propylacetat	17,13	0,0274	0,97	8,7	2,7	14,5
n-Butylacetat	18,29	0,0397	0,97	13,0	6,1	22,1

4.6 Diskussion der Ergebnisse

4.6.1 Gleichgewichtsmodell

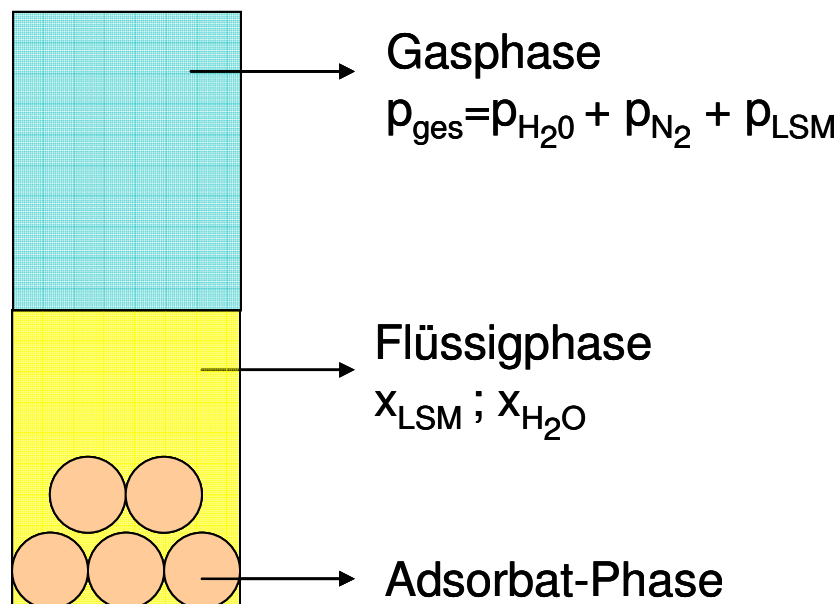


Abbildung 27: Gleichgewichtsmodell zum Vergleich von Gas- und Flüssigphasenisothermen

Bei den Experimenten zur Wasserentfernung aus Lösemitteln in Schüttelversuchen existieren drei Phasen, die Adsorbatphase, die Lösungsmittelphase und die

Gasphase über der Flüssigkeit. Die Adsorbatphase steht mit der Flüssigphase im Gleichgewicht, diese wiederum steht mit der Gasphase im Gleichgewicht. Daraus folgt, dass auch Gas- und Adsorbatphase miteinander im Gleichgewicht stehen müssen. Mit Hilfe des erweiterten Raoult'schen Gesetzes lässt sich der Wasserdampfpartialdruck in der Gasphase errechnen:

$$y_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty} p_{\text{s,H}_2\text{O}} \quad (4.2)$$

Die Adsorbatphase im Zeolithkäfig ist unter Vernachlässigung auftretender Oberflächeneffekte durch das Adsorbens mit diesem Partialdruck im Gleichgewicht. Dies legt einen Vergleich mit der Wasserdampfisotherme auf einem Zeolithen nahe.

Basmadjian [4] stellt in seiner Veröffentlichung die Hypothese auf, dass (unabhängig vom Lösungsmittel) die Isothermen für alle Lösungsmittel, deren Moleküle größer sind als die Porendurchmesser der Zeolithe, mit der Wasserdampfisotherme für die Gasphase übereinstimmen. Die geringen Unterschiede zwischen den Isothermen von 1-Butanol bis 1-Hexanol legen eine Überprüfung dieser Hypothese nahe.

4.6.2 Berechnung der kritischen Moleküldurchmesser

Zur Überprüfung dieser Hypothese werden kritische Moleküldurchmesser der Alkohole und des Wassers sowie die Porendurchmesser der eingesetzten Zeolithe benötigt.

Für das Wassermolekül finden sich in der Literatur einheitliche Angaben für den kritischen Moleküldurchmesser mit einem Wert von 2,6 Å ([53], [29]). Für die Alkohole finden sich nur wenige Literaturwerte, die in Tabelle 14 aufgeführt sind.

Tabelle 14: Literaturwerte für die kritischen Moleküldurchmesser der primären Alkohole

	Ullmann [53]	Choudary et al. [12]	Kast [29]
Methanol	0,3	-	0,3
Ethanol	keine Adsorption auf 3A Zeolith	0,45	-
1-Propanol	keine Adsorption auf 3A Zeolith	-	-
1-Butanol	-	0,49	-
1-Pentanol	-	0,49	-
1-Hexanol	-	0,49	-
2-Propanol	-	-	-
2-Butanol	-	0,49	-

Da diese Daten nicht ausreichend sind, müssen die Moleküldurchmesser mit den im Folgenden dargestellten Methoden berechnet werden.

In der Gasphase lassen sich kritische Moleküldurchmesser mit Hilfe der kinetischen Gastheorie oder aus dem Kovolumen b der van-der-Waals-Gleichung berechnen. Für Untersuchungen in der Flüssigphase sind diese Methoden jedoch nicht geeignet.

Koresh und Soffer [32] haben sich in ihrer Studie über Kohlenstoffmolekularsiebe mit der Abschätzung kritischer Moleküldimensionen nicht-sphärischer Moleküle beschäftigt. Sie schlagen ein Modell vor, das aus dem molaren Volumen der Flüssigkeit zunächst ein Teilchenvolumen errechnet und aus diesem durch Einführung von Formfaktoren kritische Dimensionen der Moleküle liefert. Dieses Modell wird im Folgenden erläutert und auf die C_1 - bis C_6 -Alkohole angewandt.

Für die Molmasse eines Stoffes in der Flüssigphase gilt:

$$M = \rho \cdot V_T \cdot N_A \quad (4.3)$$

V_T ist das Teilchenvolumen, wenn die Teilchen die komplette Flüssigphase einnehmen und es kein Zwischenraumvolumen gibt. Um das Zwischenraumvolumen zu berücksichtigen, wird das Modell der dichtesten Kugelpackung gewählt. Damit ergibt sich für das Kugelvolumen $V_{T,DP}$:

$$V_{T,DP} = V_T \cdot \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \quad (4.4)$$

Um daraus die kritischen Moleküldimensionen für Adsorptionsprozesse zu berechnen, muss eine Molekülform vorgegeben werden, für lineare Alkohole und Ester bietet sich die Form eines Sphärozyinders an. Für das Volumen eines Sphärozyinders mit dem Radius r und der Länge l gilt:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 + \pi r^2 l = V_{T,DP} \quad (4.5)$$

In der Gleichung wird das Volumen des Sphärozyinders gleich dem zuvor berechneten Teilchenvolumen gesetzt. Für den kritischen Moleküldurchmesser D des Moleküls gilt $D = 2r$. Die Moleküllänge wird aus Bindungslängen und van-der-Waals-Radien bestimmt.

Für die verzweigten Alkohole wird die Molekülgeometrie durch die Form eines Ellipsoiden approximiert. Das Volumen des Ellipsoiden wird gleich dem berechneten Teilchenvolumen gesetzt:

$$\frac{4}{3}\pi a b^2 = V_{T,DP} \quad (4.6)$$

In der Formel ist b die Nebenachse des Ellipsoiden und a die Hauptachse des Ellipsoiden mit $a = \sqrt{b^2 + c^2}$, $V_{T,DP}$ ist das aus Gleichung (4.4) berechnete Teilchenvolumen.

Die Ergebnisse der Berechnungen für die Moleküldurchmesser der untersuchten Lösungsmittel sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Errechnete Moleküldurchmesser für die untersuchten Lösungsmittel

Lösungsmittel	D [Å]	Lösungsmittel	D [Å]
Methanol	3,0	Methylacetat	3,9
Ethanol	3,2	Ethylacetat	4,2
1-Propanol	3,4	n-Propylacetat	4,4
1-Butanol	3,5	n-Butylacetat	4,6
1-Pentanol	3,5	2-Propanol	5,0
1-Hexanol	3,6	2-Butanol	5,1

Die Form des Sphärozyinders spiegelt den von Ullmann und Kast angegebenen kritischen Moleküldurchmesser von 3,0 Å für Methanol wider. Für die übrigen Alkohole werden im Vergleich zu den Werten von Choudary et al. kleinere Dimensionen berechnet. Der mit der Geometrie des Ellipsoiden berechnete Wert für 2-Butanol stimmt gut mit dem Literaturwert von Choudary et al. überein.

Vom Hersteller wird für den Porendurchmesser des Zeolithen ein Wert von 3,2 Å angegeben. In eigenen BET-Messungen wurden keine größeren Poren gefunden. Die Vermessung der Porenradienverteilung sehr engporiger Systeme, z.B. von 3A Zeolithen, stellt eine komplexe Thematik dar, da Standard-Messverfahren wie N₂-BET versagen. Dieses Thema wird zurzeit vom Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen in einem separaten Forschungsvorhaben bearbeitet.

4.6.3 Mechanistische Interpretation der Langmuir-Isothermen

Aus der Literatur ist bekannt, dass Adsorptionsisothermen auf Zeolithen am besten durch die Langmuir-Gleichung beschrieben werden können ([23],[25],[52]). Auch die in den vorangegangenen Abschnitten gezeigten experimentellen Ergebnisse belegen, dass ein Langmuir-Fit eine sehr gute Approximation des Isothermenverlaufs liefert.

Für den Vergleich der vermessen Flüssigphasenisothermen mit der Gasphasenisotherme sowie für den Vergleich der Isothermen untereinander ist es jedoch

notwendig, eine detaillierte Betrachtung zu den Grenzen der Anwendbarkeit der Langmuirtheorie bei den untersuchten Systemen anzustellen.

Nach der klassischen Langmuir-Theorie bezeichnet q_{mon} die Anzahl der Plätze, die einem einzelnen Adsorptiv bei einer monomolekularen Bedeckung der Oberfläche des Adsorbens zur Verfügung stehen. Für die Interpretation der Isothermen der Adsorption von Wasser aus einem Lösungsmittel ist zu berücksichtigen, dass neben dem Wasser auch das Lösungsmittel adsorbieren kann, wenn es ebenfalls durch die Fenster in den Zeolithkäfig gelangen kann. Für diesen Fall der Koadsorption muss die Definition von q_{mon} erweitert werden zu:

$$q_{\text{mon},i} = q_{\text{mon},\text{frei}} + q_{\text{mon},ij,\text{Verdrängung}} \quad (4.7)$$

Die Anzahl der Plätze, die das Wasser in Gegenwart eines Lösungsmittels besetzen kann, setzt sich zusammen aus den Plätzen, die noch unbesetzt sind und denjenigen, die bei steigender Wasserkonzentration durch zunehmende Verdrängung des Lösungsmittels neu zugänglich werden. Die Zahl der Plätze, die durch Verdrängung zugänglich werden, steigt mit zunehmendem Partialdruck des Wassers. Der Parameter q_{mon} ist somit keine Konstante, sondern eine Funktion der Wasserkonzentration im Lösungsmittel und damit auch des Wasserdampfpartialdrucks oder der relativen Feuchte.

Der Parameter b beschreibt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Ad- und Desorption in der Langmuir-Theorie und lässt sich formulieren als:

$$b_{\text{H}_2\text{O}} \approx \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} \approx \frac{P_{\text{hin},\text{H}_2\text{O}} \exp\left(\frac{-E_{\text{A},\text{ads}}}{RT}\right)}{P_{\text{rück},\text{H}_2\text{O}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{A},\text{des}}}{RT}\right)} \quad (4.8)$$

Bei einer reversiblen chemischen Reaktion bildet das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion die chemische Gleichgewichtskonstante. In Analogie dazu kann man den Parameter b als eine Gleichgewichtskonstante für das Adsorptionsgleichgewicht betrachten.

P_{hin} und $P_{\text{rück}}$ bezeichnen die Orientierungsfaktoren für den Eintritt in und den Austritt aus dem Zeolithkäfig, die ebenfalls in Analogie zur chemischen Reaktionskinetik betrachtet werden können. Die Faktoren berücksichtigen die Wahrscheinlichkeit, dass ein Wassermolekül in der richtigen Ausrichtung auf ein Zeolithfenster trifft, um eintreten oder austreten zu können. Die Arrhenius-Ansätze beinhalten die jeweiligen Aktivierungsenergien für die Adsorption und die Desorption. Die im Exponenten stehenden Aktivierungsenergien lassen sich zur Desorptionseenthalpie zusammenfassen, so dass sich Gleichung (4.8) vereinfacht zu:

$$b_{\text{H}_2\text{O}} \approx \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} \approx \frac{P_{\text{hin,H}_2\text{O}}}{P_{\text{rück,H}_2\text{O}} \cdot \exp\left(\frac{-h_{\text{Des,H}_2\text{O}}}{RT}\right)} \quad (4.9)$$

Diese Vereinfachung der Gleichung wird durch Abbildung 28 veranschaulicht. Die Edukte sind die Adsorptivmoleküle und die freien Adsorptionsplätze des Zeolithen. Das Produkt sind die adsorbierten Moleküle. Die Reaktionsenthalpie entspricht der Differenz zwischen den Aktivierungsenergien für die Hin- und Rückreaktion.

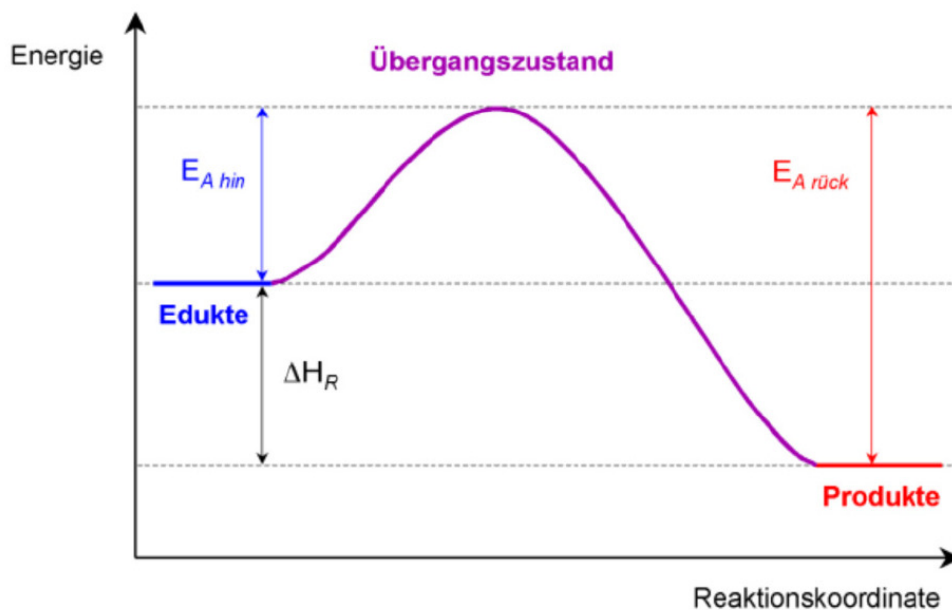


Abbildung 28: Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpie

Die Desorptionsenthalpie wird bestimmt durch die Wechselwirkungen des Adsorptivs mit dem Adsorbens und die Wechselwirkung des Adsorptivs mit den anderen Molekülen der Adsorbatschicht. Gleichung 1.2. zeigt, dass im Falle starker Wechselwirkungen und einer damit verbundenen großen endothermen Desorptionsenthalpie $k_{\text{rück}}$ sehr klein und damit b sehr groß wird. Eine Langmuir-Isotherme mit großem b ist zu Beginn sehr steil.

Geht man davon aus, dass eine Koadsorption des Lösungsmittels möglich ist, muss auch ein b für das Lösungsmittel betrachtet werden. Dieses b lässt sich analog zu Gleichung (4.8) schreiben als:

$$b_{\text{LSM}} \approx \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} \approx \frac{P_{\text{hin,LSM}}}{P_{\text{rück,LSM}} \cdot \exp\left(\frac{-h_{\text{Des,LSM}}}{RT}\right)} \quad (4.10)$$

Ein Maß für die Koadsorption ist das Verhältnis $b_{\text{H}_2\text{O}}/b_{\text{LSM}}$, das durch die folgende Proportionalität beschrieben wird:

$$\frac{b_{\text{H}_2\text{O}}}{b_{\text{LSM}}} \approx \frac{P_{\text{hin,H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{rück,LSM}} \cdot \exp(h_{\text{DES,H}_2\text{O}}/RT)}{P_{\text{hin,LSM}} \cdot P_{\text{rück,H}_2\text{O}} \cdot \exp(h_{\text{DES,LSM}}/RT)} \quad (4.11)$$

Dieses Verhältnis nutzt auch Ruthven [42] zur Definition eines Trennfaktors in Adsorptionsprozessen.

Wenn die Isotherme für Wasser formal mit der Langmuirgleichung gefittet wird, wird ein konstanter Wert für q_{mon} angenommen. Die in der Realität infolge der veränderlichen Koadsorption stattfindende Veränderung von q_{mon} fließt bei diesem Fit in den Parameter b ein.

4.6.4 Interpretation der Ergebnisse an 3A Zeolith

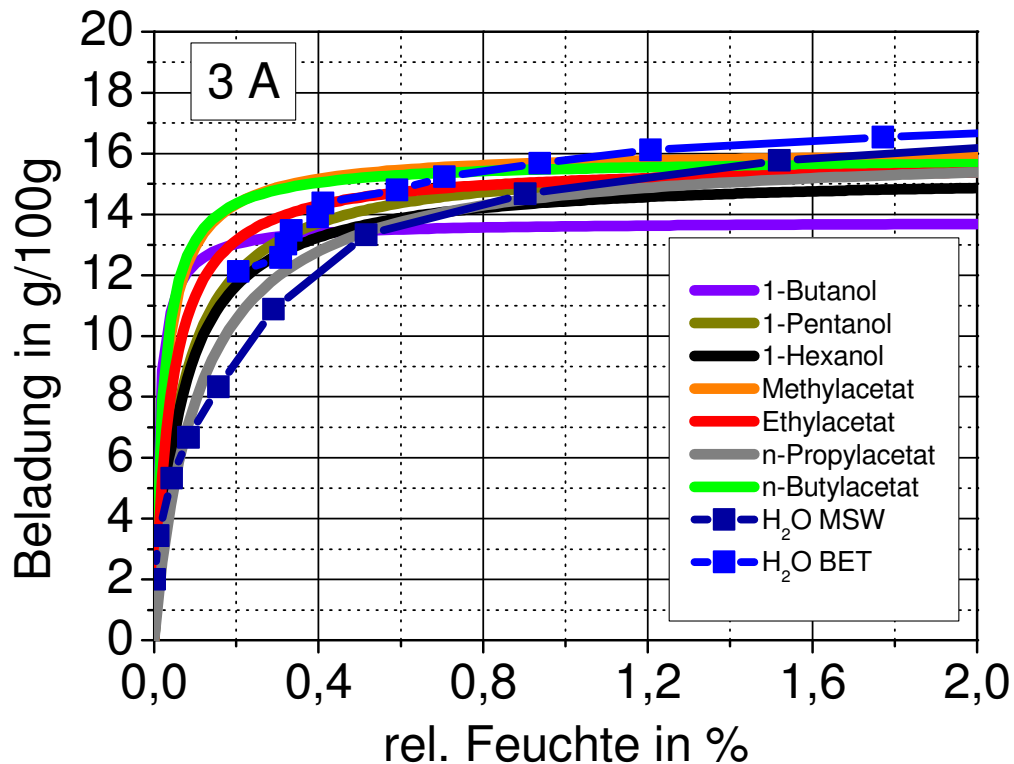


Abbildung 29: Vergleich von Gasphasen- und Flüssigphasenisothermen für Zeolith 3A

Abbildung 29 zeigt die umgerechneten Flüssigphasenisothermen für den 3A Zeolithen. Aufgetragen ist die Adsorbensbeladung über der relativen Feuchte. Die blauen Punkte zeigen Messpunkte für die Gasphasenisotherme auf dem 3A Zeolithen. Die Sättigungbeladungen der Flüssigphasenisothermen liegen zwischen 14 und 16 Gew.%. Für den Bereich relativer Feuchten von 0,6 % bis 1 % ist kein signifikanter Unterschied zwischen der Beladung in der Flüssigphasen- und Gasphasenisotherme festzustellen. Hin zu höheren relativen Feuchten steigt die Beladung für die Gasphasenisotherme weiterhin an, während die Flüssigphasenisothermen anscheinend in ein Plateau oder einen Bereich mit sehr geringer Steigung laufen.

Die Kapazität der Gasphasenisotherme kann als maximal möglicher Beladungswert interpretiert werden, da nur Wassermoleküle adsorbieren können. Im Bereich sehr kleiner relativer Feuchten erreichen die Flüssigphasenisothermen

höhere Beladungen als die Gasphasenisotherme. Dies widerspricht der Idee von der Gasphasenisotherme als maximaler Beladungsgrenze. Hier sei auf die in Kapitel 3 erläuterten Unsicherheiten für Messungen auf 3A Zeolithen im Bereich sehr niedriger Partialdrücke verwiesen.

Dennoch sollte für eine formale Beschreibung des Anfangsbereichs der Isotherme die Annahme eines Verlaufs nach Langmuir mit einem konstanten Wert für q_{mon} zum Zwecke des Vergleichs verschiedener Systeme vernünftig sein. Im Bereich von Feuchten zwischen 1 und 2 % findet man bei den Flüssigphasenisothermen einen Bereich geringer Steigung, der im Fit nach Langmuir als Plateau angenommen wird. In diesem Bereich liegen für die Gasphasenisotherme verlässliche Messdaten vor. Daher eignet sich dieser Bereich für eine vergleichende Diskussion der Kapazitäten.

4.6.4.1 Interpretation für höhere Konzentrationen

In den vermessenen Flüssigphasenisothermen scheint am Ende des untersuchten Konzentrationsbereichs im Vergleich zur Gasphasenisotherme ein etwas geringerer Wert für die Beladung erreicht zu werden. Bei relativen Feuchten über 1 % wird auch für die großen Lösungsmittelmoleküle der Wert der Gasphasenisotherme nicht erreicht. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass hier ein Teil der Adsorptionsplätze erst durch Verdrängung des Lösungsmittels zugänglich wird. Betrachtet man den Zeolithen, die Adsorptiv- und Lösungsmittelmoleküle als starr mit festen räumlichen Abmessungen, findet man keine Erklärung für dieses Phänomen, weil in einem starren System große Moleküle gar nicht in den Zeolithkäfig passen dürften und diese Systeme die gleiche Wasserbeladung wie im Falle der Adsorption aus der Gasphase aufweisen müssten.

Löst man sich jedoch von der Vorstellung starrer Geometrien und erlaubt eine gewisse Flexibilität der Fenstergröße und Moleküldurchmesser infolge von Schwingungen und Rotationen, kann ein großes Molekül auch durch ein etwas zu kleines Fenster transportiert werden. Damit erlaubt man für alle Lösungsmittel Koadsorption in einem gewissen Rahmen. Es ist dann zu diskutieren, in welchem Ausmaß diese Koadsorption bei den verschieden großen und verschieden polaren Molekülen möglich ist.

Gut veranschaulichen lässt sich die Koadsorption, wenn man die umgerechneten Isothermen für Methanol bis 1-Propanol zusammen mit der Gasphasenisotherme betrachtet, wie in Abbildung 30 dargestellt.

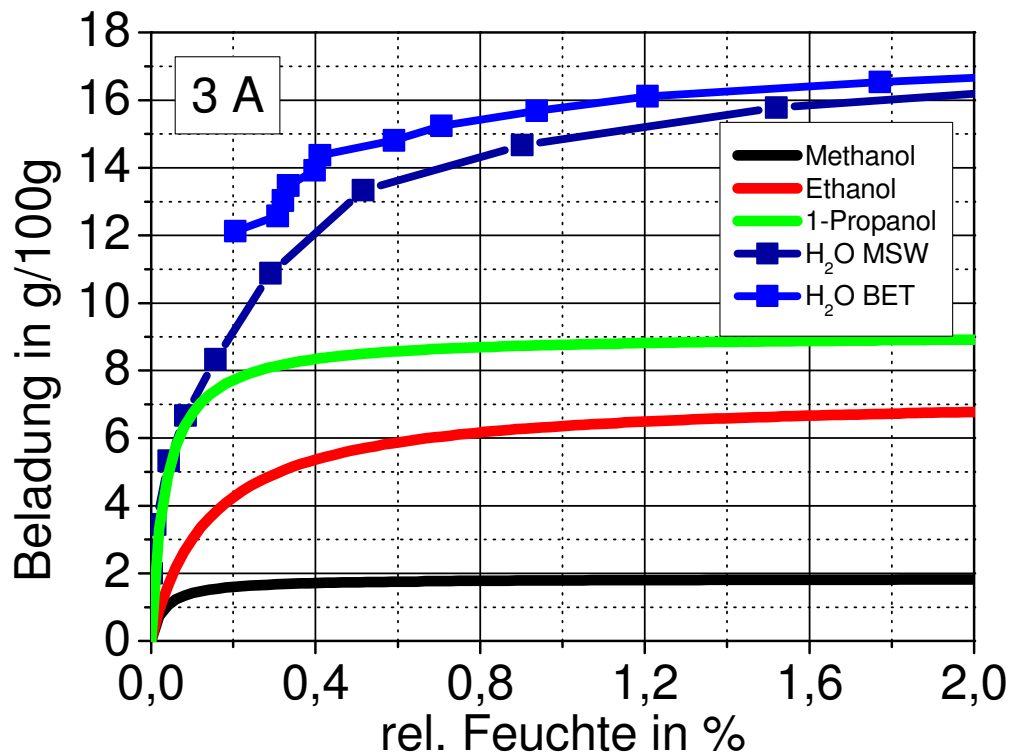


Abbildung 30: Vergleich von Gas- und Flüssigphasenisotherme für koadsorbierte Alkohole auf Zeolith 3A

Die Unterschiede zwischen Flüssig- und Gasphasenisotherme sind für die kleinen Alkoholmoleküle deutlich ausgeprägt. Um diesen Sachverhalt zu interpretieren, nimmt man an, dass zunächst ein großer Teil der Adsorptionsplätze durch das Lösungsmittel belegt ist. Je weiter der Wasserdampfpartialdruck ansteigt, desto leichter können Alkoholmoleküle durch Wassermoleküle verdrängt werden. Ähnlich wie bei der Gasphasenisotherme dürfte dann die erkennbare Sättigung der Flüssigphasenisotherme nur in einem begrenzten Konzentrationsbereich Bestand haben. Um das zu überprüfen, wurde der ursprüngliche Messbereich der Spurenfeuchte verlassen und zwei Punkte für die Adsorption von Wasser aus 1-Propanol mit einem 3A Zeolithen bei einer relativen Feuchte im Bereich von 38 %

vermessen. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 31 zusammen mit der Gasphasenisotherme dargestellt.

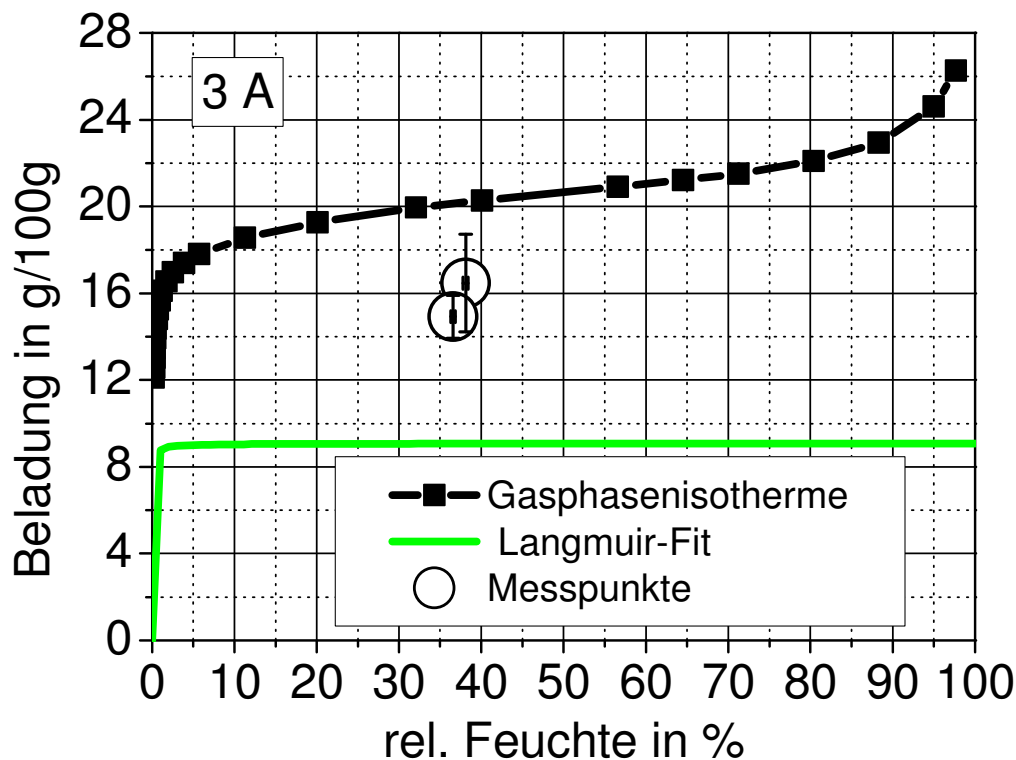


Abbildung 31: Vergleich zwischen Gas- und Flüssigphase bei 40 % relativer Feuchte

Die grüne Kurve zeigt den Fit, der entsteht, wenn die Messpunkte bis ca. 2 % relative Feuchte gefittet werden. Die schwarze Linie stellt die Wasserdampfisotherme im gesamten Konzentrationsbereich dar. Die Kreise zeigen die Messpunkte für die Flüssigphasenisotherme bei ca. 38 % relativer Feuchte. Die Beladung steigt in den Flüssigphasenmessungen bei höheren Konzentrationen von 8,5 auf ca. 15 Gew.% an. Dadurch wird belegt, dass die zwischen 1 und 2 % relativer Feuchte gefundenen Bereiche sehr geringer Steigung keine Sättigung bedeuten, weil mit zunehmendem Wasserdampfpartialdruck ein großer Teil der anfänglich durch Lösungsmittelmoleküle belegten Adsorptionsplätze durch Verdrängung für Wasser zugänglich wird.

4.6.4.2 Interpretation für niedrige Konzentrationen

Der Parameter b aus der Langmuir-Gleichung entspricht in Analogie zur chemischen Reaktionskinetik bei reversiblen Reaktionen einer Gleichgewichtskonstante für die Adsorption. Das Verhältnis von $b_{\text{H}_2\text{O}}/b_{\text{LSM}}$ ist ein Maß für die Koadsorption und kann auch als Trennfaktor bezeichnet werden. Ein großer Trennfaktor bedeutet wenig Koadsorption. Dies äußert sich in einer hohen Wasserbeladung am Ende des Messbereichs, ein niedriger Trennfaktor entspricht viel Koadsorption und einer niedrigen Beladung am Ende des Messbereichs. In den Experimenten wurde beobachtet, dass die Koadsorption für Methanol, Ethanol und Propanol am stärksten ist. Die geringste Koadsorption weisen die Isothermen für die Wasserentfernung aus Estern auf. Die Koadsorption für die linearen Alkohole ist etwas stärker als für die Ester. Für $b_{\text{H}_2\text{O}}/b_{\text{LSM}}$ ergibt sich daraus die folgende Abstufung:

Methanol, Ethanol < lineare Alkohole < Ester

Zur Interpretation der Veränderung von $b_{\text{H}_2\text{O}}/b_{\text{LSM}}$ werden zwei Hypothesen aufgestellt:

Hypothese 1: Die Orientierungsfaktoren $P_{\text{rück,LSM}}$ und $P_{\text{hin,LSM}}$ verändern sich für das Lösungsmittel bei steigender Molekülgröße nicht in gleicher Weise, sodass sich das Verhältnis $P_{\text{hin,LSM}}/P_{\text{rück,LSM}}$ ändert. Dadurch ändert sich b_{LSM} und damit $b_{\text{H}_2\text{O}}/b_{\text{LSM}}$.

Hypothese 2: Die unterschiedlichen Desorptionsenthalpien der koadsorbierten Lösungsmittel beeinflussen b_{LSM} und damit $b_{\text{H}_2\text{O}}/b_{\text{LSM}}$.

Zu Hypothese 1: Folgt man Hypothese 1, vereinfacht sich Gleichung (4.11) zu:

$$\frac{b_{\text{H}_2\text{O}}}{b_{\text{LSM}}} \approx \frac{P_{\text{hin,H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{rück,LSM}}}{P_{\text{hin,LSM}} \cdot P_{\text{rück,H}_2\text{O}}} \quad (4.12)$$

Der Moleküldurchmesser steigt mit größer werdender C-Kettenlänge der linearen Alkohole. Eine zweite Gruppe noch größerer Moleküldurchmesser bilden die Ester. Leicht nachzuvollziehen ist, dass der Orientierungsfaktor $P_{\text{hin,LSM}}$, also die Wahrscheinlichkeit, dass ein Lösungsmittelmolekül in den Zeolithkäfig gelangt, mit steigender Molekülgröße abnimmt. Nimmt man an, dass $P_{\text{rück,LSM}}$ sich nicht in gleichem Maße ändert wie $P_{\text{hin,LSM}}$, wird b_{LSM} mit größer werdendem Moleküldurchmesser kleiner. Denkbar wäre zum Beispiel, dass Moleküle ähnlich wie beim Hystereseeffekt von Adsorption und Desorption bei mesoporösen Systemen in der Gasphase durch irreversible Widerhaken- oder Verblockungseffekte im Zeolithen festgehalten werden und nicht mehr hinausgelangen, so dass die Größe von $P_{\text{rück,LSM}}$ durch diesen bei allen Molekülen in ähnlicher Weise auftretenden Effekt und weniger durch die Molekülgröße bestimmt wird. Ein mit steigender Molekülgröße deutlich abnehmendes $P_{\text{hin,LSM}}$ bei weniger stark abnehmendem $P_{\text{rück,LSM}}$ würde die beobachtete Entwicklung der Adsorptionskapazität erklären.

Die Ausnahme von der Beobachtung bilden die verzweigten Alkohole 2-Propanol und 2-Butanol. Mit einem Moleküldurchmesser von über 5 Angström ist für diese Alkohole $P_{\text{hin,LSM}}$ am kleinsten. Folglich müssten diese Moleküle bei konstantem $P_{\text{rück,LSM}}$ das größte $b_{\text{H}_2\text{O}}/b_{\text{LSM}}$ und somit die geringste Koadsorption aufweisen. In Abbildung 32 sind die Isothermen für die Ester und die verzweigten Alkohole zum Vergleich dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die verzweigten Alkohole trotz ihres größeren Moleküldurchmessers eine stärkere Koadsorption aufweisen.

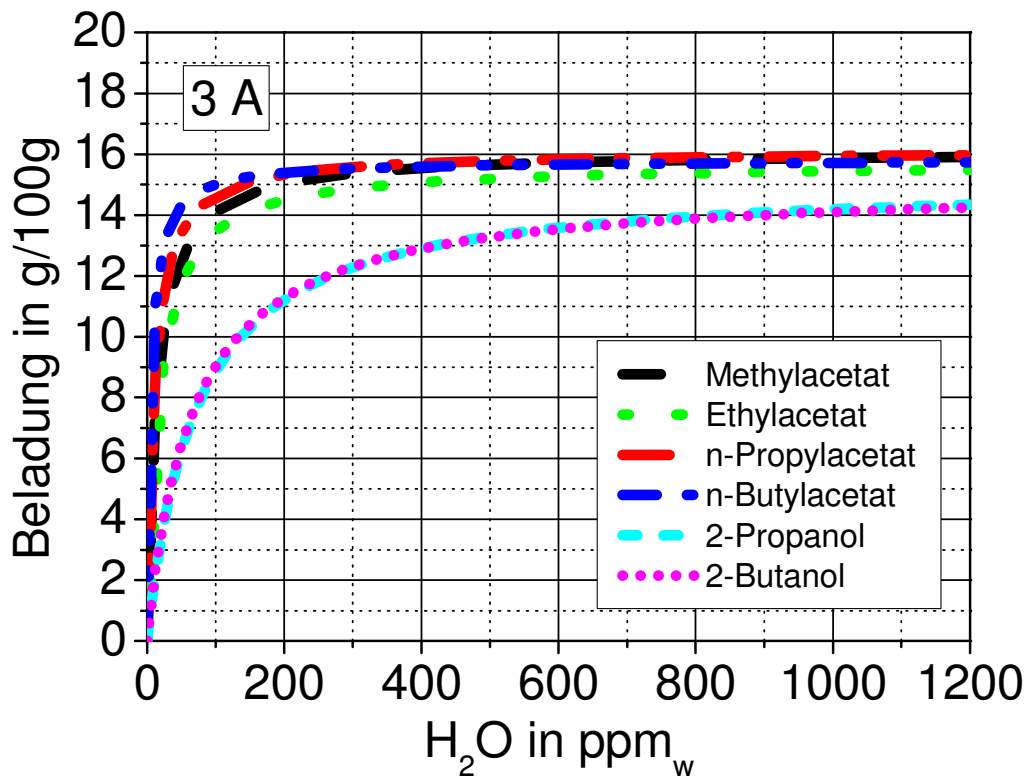


Abbildung 32: Vergleich der Isothermen für Ester und verzweigte Alkohole

Zu Hypothese 2: In dieser Hypothese wird eine gleichmäßige Änderung von $P_{\text{hin,LSM}}$ und $P_{\text{rück,LSM}}$ bei variierender Molekülgröße des Lösemittels unterstellt. Gleichung (4.11) vereinfacht sich dann zu:

$$\frac{b_{\text{H}_2\text{O}}}{b_{\text{LSM}}} \approx \frac{\exp(h_{\text{DES,H}_2\text{O}}/RT)}{\exp(h_{\text{DES,LSM}}/RT)} \quad (4.13)$$

Die Veränderung von $b_{\text{H}_2\text{O}}/b_{\text{LSM}}$ wird durch die Veränderung der Desorptionsenthalpie bei Veränderung des Lösungsmittels bestimmt. Um diese Theorie weiter verfolgen zu können, muss Koadsorption, zumindest in geringen Maßen, für alle untersuchten Stoffsysteme zugelassen werden. Dann ergibt sich, dass die Desorptionsenthalpie (und betragsgleich mit umgekehrtem Vorzeichen die Adsorptionsenthalpie) sich wie folgt verhalten müsste:

Methanol, Ethanol > längere Alkohole > Ester

Daten für Adsorptionseenthalpien der untersuchten Lösungsmittel auf Zeolithen sind in der Literatur nicht verfügbar. Die qualitativ dargestellte Reihenfolge der Adsorptionseenthalpien lässt sich aber nachvollziehen, wenn man die Polaritäten der Lösungsmittel betrachtet. Je polarer das Lösungsmittel ist, desto stärker sind die Wechselwirkungen mit dem polaren Zeolithen. Mit steigender Polarität steigt demzufolge auch die Desorptionseenthalpie des Lösungsmittels.

Auf Grund der Beobachtungen für die verzweigten Alkohole 2-Propanol und 2-Butanol ist es wahrscheinlich, dass die Koadsorption auf 3A Zeolith durch die Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit dem Zeolithen dominiert wird. Ein Maß für die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Zeolith ist die Desorptionseenthalpie. Es zeigt sich, dass die Trennleistung in der Adsorption nicht ausschließlich durch einen Größenausschluss bestimmt wird. Für die Entfernung von Wasser aus organischen Lösungsmitteln muss in jedem Falle neben der Molekülgröße die Polarität des Lösungsmittels betrachtet werden. Um diese Eigenschaft genauer zu untersuchen, bieten sich die in Kapitel 2.2.5 vorgestellten Konzepte an.

4.6.5 Interpretation der Ergebnisse an 4A Zeolith

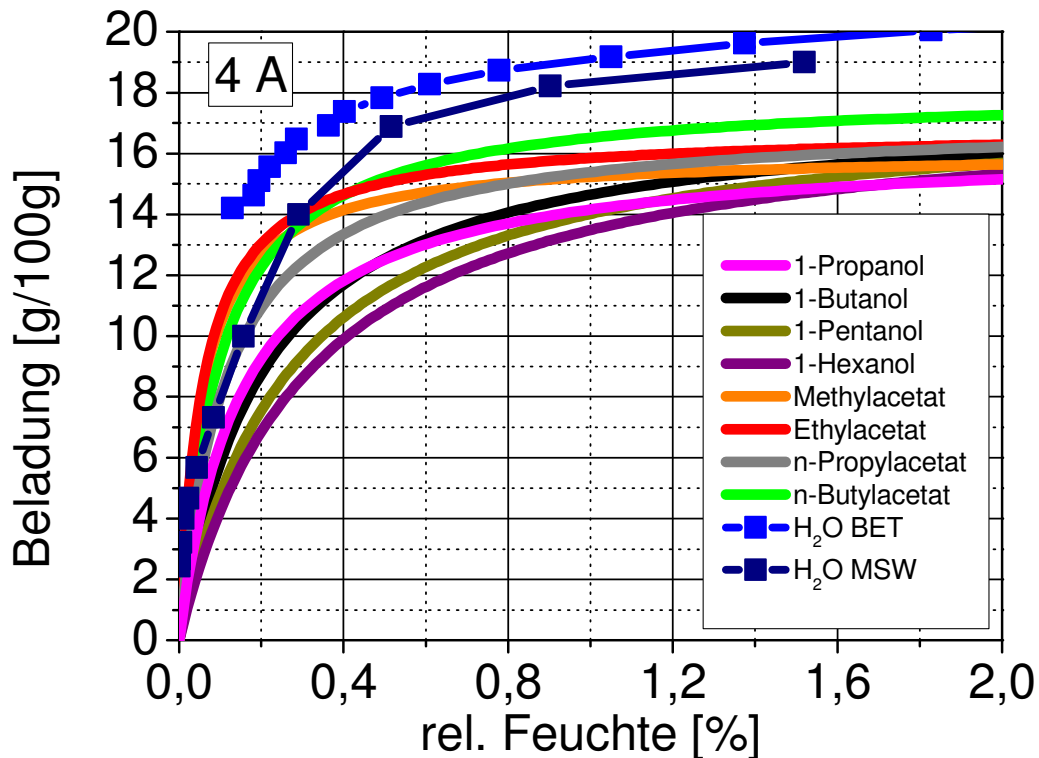


Abbildung 33: Vergleich der Gasphasen- und Flüssigphasenisothermen für Zeolith 4A

Abbildung 33 zeigt die umgerechneten Flüssigphasenisothermen für den 4A Zeolithen. Dargestellt ist die Adsorbensbeladung über der relativen Feuchte in %. Die Messpunkte für die Gasphasenisotherme sind als Punkt-Linien-Diagramme dargestellt. Für die Flüssigphasenisothermen werden Sättigungseladungen zwischen 15 und 17 Gew.% erreicht, während die Sättigungseladung in der Gasphase circa 21 % erreicht.

Die Unterschiede zwischen 3A und 4A Zeolithen werden in Kapitel 4.6.6 ausführlich diskutiert.

4.6.5.1 Interpretation für höhere Konzentrationen

Auch für den 4A Zeolithen sollen hier die stark koadsorbierenden Lösungsmittel betrachtet werden.

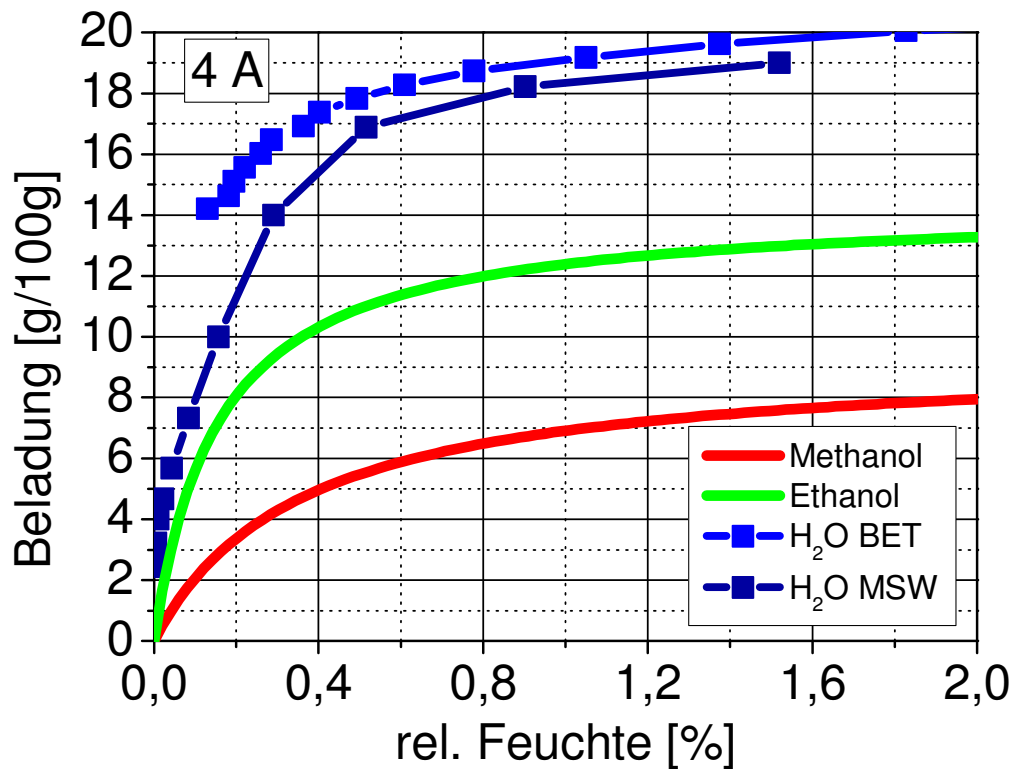


Abbildung 34: Vergleich mit der Wasserdampfisotherme für stark koadsorberende Lösungsmittel auf Zeolith 4A

Abbildung 34 zeigt die Isothermen für Methanol und Ethanol auf dem 4A Zeolithen zusammen mit den Messpunkten aus den Gasphasenisothermen. Die Flüssigphasenisothermen erreichen deutlich geringere Beladungswerte als die Gasphasenisotherme. Analog zum 3A Zeolithen lässt sich vermuten, dass ein großer Teil der Adsorptionsplätze zunächst von Methanol bzw. Ethanol belegt ist und erst bei höheren Wasserdampfpartialdrücken durch Verdrängung des Lösungsmittels für Wasser zugänglich wird. Auch für den 4A Zeolithen wurde diese Vermutung durch eine Messung bei einer relativen Feuchte von ca. 40 % am Beispiel von 1-Propanol überprüft.

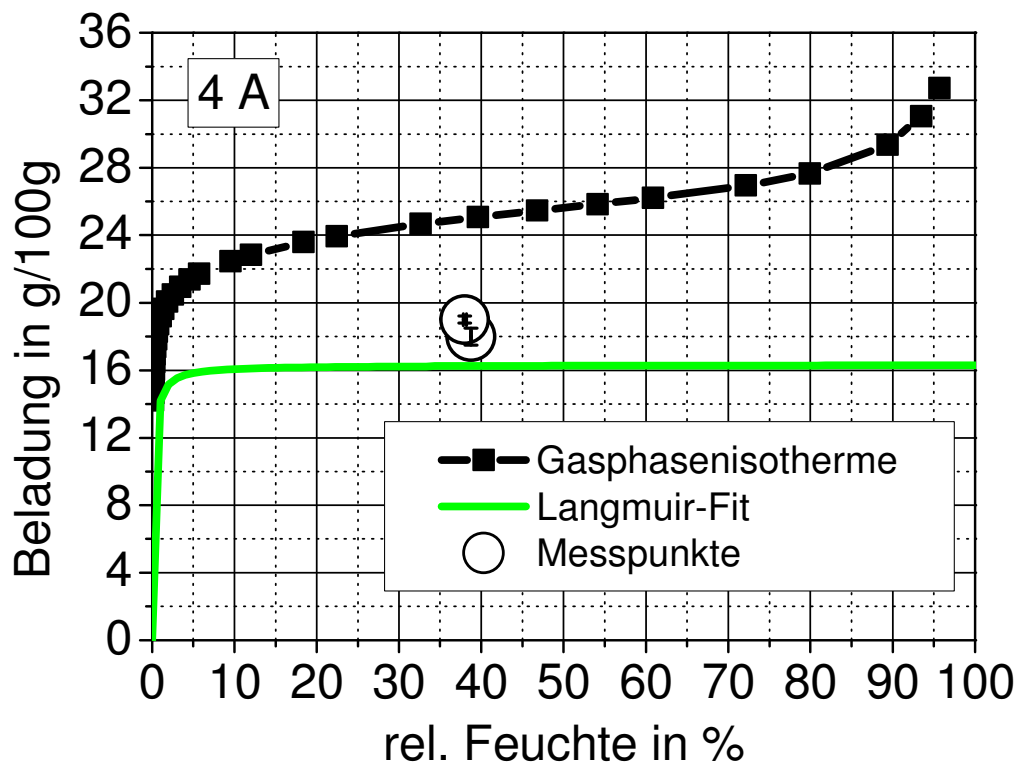


Abbildung 35: Vergleich von Flüssig- und Gasphasenisotherme für 1-Propanol auf Zeolith 4A bei 40 % relativer Feuchte

In Abbildung 35 ist die Wasserdampfisotherme für den 4A Zeolithen dargestellt (Punkt-Strich-Linie). Die grüne Linie zeigt den Langmuir-Fit für die Flüssigphasenmessungen mit einem Plateau-Wert von 16 Gew.%, der entsteht, wenn die Messpunkte bis 2 % relativer Feuchte angepasst werden. Die Kreise stellen Messpunkte in der Flüssigphase mit einer umgerechneten relativen Feuchte im Bereich von 40 % dar. Die Hypothese, dass mit zunehmendem Wasserdampfpartialdruck mehr Adsorptionsplätze durch Verdrängung des Lösungsmittels zugänglich werden, wird auch für den 4A Zeolithen bestätigt. Der Verdrängungseffekt ist jedoch weniger stark ausgeprägt als auf dem 3A Zeolithen.

4.6.5.2 Interpretation für niedrige Konzentrationen

Analog zu den Ergebnissen für den 3A Zeolithen kann auch für den 4A Zeolithen das Verhältnis $b_{\text{H}_2\text{O}}/b_{\text{LSM}}$ als charakteristische Größe zur Beschreibung der Koadsorption herangezogen werden

Die Überlegungen zur Interpretation des Langmuir-b-Parameters für den 3A Zeolithen gelten analog für den 4A Zeolithen. Um für den 4A Zeolithen zwischen den beiden Hypothesen zu unterscheiden, sind in Abbildung 36 die Isothermen für die verzweigten Alkohole und die Ester im Vergleich dargestellt.

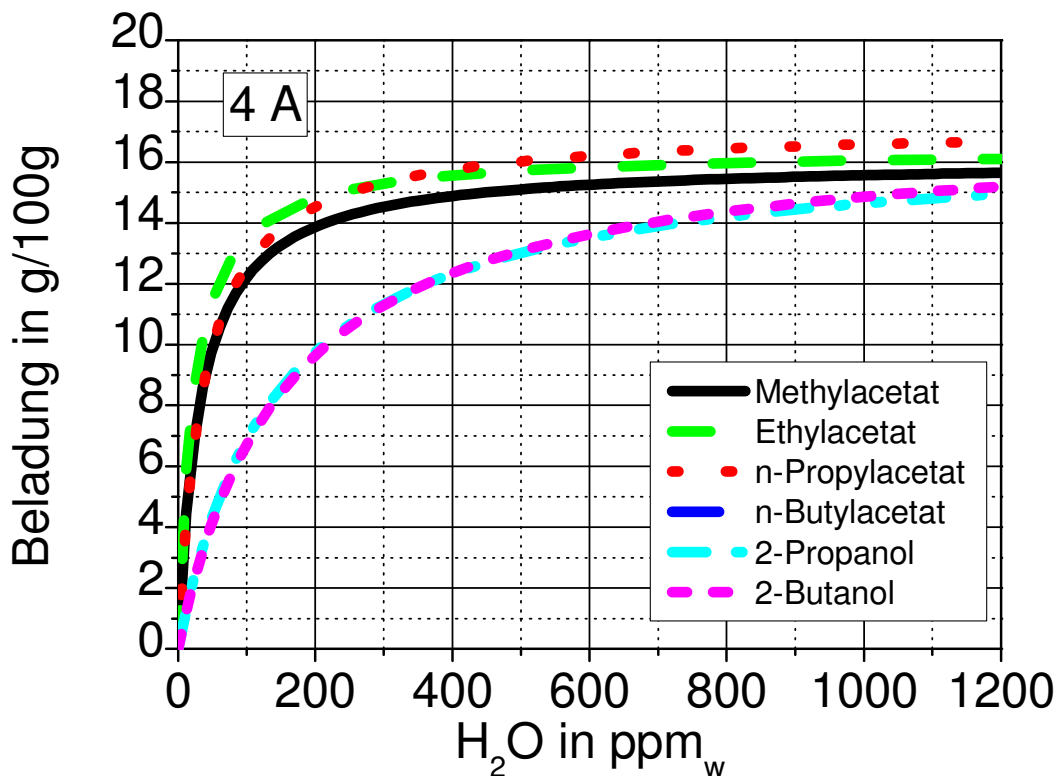


Abbildung 36: Isothermen für verzweigte Alkohole und Ester auf Zeolith 4A im Vergleich

Aufgrund der stärkeren Koadsorption der größeren Moleküle der verzweigten Alkohole kann gefolgert werden, dass auch für den 4A Zeolithen die Koadsorption durch die Wechselwirkungen zwischen Zeolith und Lösungsmittel dominiert wird.

4.6.6 Vergleich 3 A und 4A Zeolith

Der Vergleich der Adsorption auf 3A und 4A Zeolithen untereinander ist ein komplexes Vorhaben. Es werden gleichzeitig zwei die Adsorption wesentlich beeinflussende Parameter, die Fenstergröße des Zeolithen und die Art der mit den Adsorptivmolekülen wechselwirkenden Ionen, geändert. Hinzu kommt, dass durch den nicht vollständigen Ionenaustausch auch im 3A Zeolithen noch ein

Anteil von 4A Poren verbleibt. Die im Folgenden geführten Diskussionen sind daher mit Vorsicht zu betrachten, liefern aber dennoch erste Anhaltspunkte für weiterführende Untersuchungen. Für den Vergleich der Adsorptionsisothermen auf dem 3A und dem 4A Zeolithen wurde jeweils die Beladung in Gew.-% aufgetragen. Eine Auftragung der Beladung in der Form Wassermoleküle / Zeolithkäfig ändert die dargestellten Ergebnisse nicht. Dies liegt in der ähnlichen Molmasse der Zeolithe sowie in der identischen Anzahl von Zeolithkäfigen pro Mol Zeolith begründet.

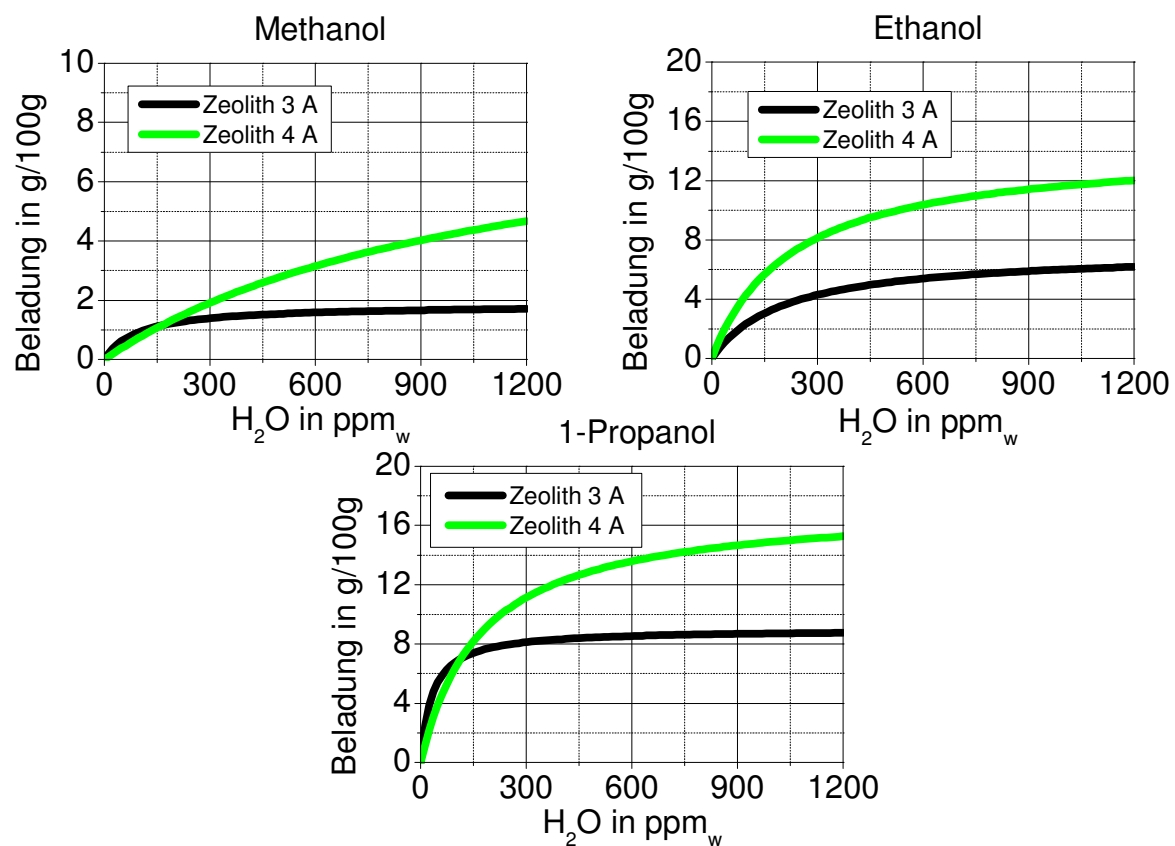


Abbildung 37: Vergleich Zeolith 3A und 4A für die Alkohole von Methanol bis 1-Propanol

Abbildung 37 zeigt die vermessenen Flüssigphasenisothermen für die kurzkettigen Alkohole von Methanol bis 1-Propanol auf den 3A und 4A Zeolithen im Vergleich. Für 1-Propanol weist die 4A-Isotherme eine flacherer Anfangssteigung auf als die 3A Isotherme. Der Vergleich der Anfangssteigungen ist für Methanol und Ethanol nicht zuverlässig, weil Methanol und Ethanol mit 4A Zeolith nur bis

31 bzw. 10 ppm_w getrocknet werden konnten und die gefitteten 4A Isothermen von dort zum Ursprungspunkt extrapoliert werden müssen. An Stelle des Vergleichs sind in Tabelle 16 die minimal erzielten Restwassergehalte in Methanol und Ethanol mit Zeolithen des Typs 3A und 4A aufgelistet.

Tabelle 16: Erzielte Restfeuchtegehalte in Methanol und Ethanol

Lösungsmittel	H₂O in ppm_w 3A Zeolith	H₂O in ppm_w 4A Zeolith
Methanol	31	265
Ethanol	10	74

Aus den Ergebnissen wird dieselbe Tendenz wie für 1-Propanol ersichtlich. Für kleine Wasserkonzentrationen sind die Beladungen auf dem 4A Zeolithen kleiner als für den 3A Zeolithen.

Gleichzeitig werden aber auf dem 4A Zeolithen deutlich höhere Sättigungsbeladungen erzielt als auf dem 3A Zeolithen.

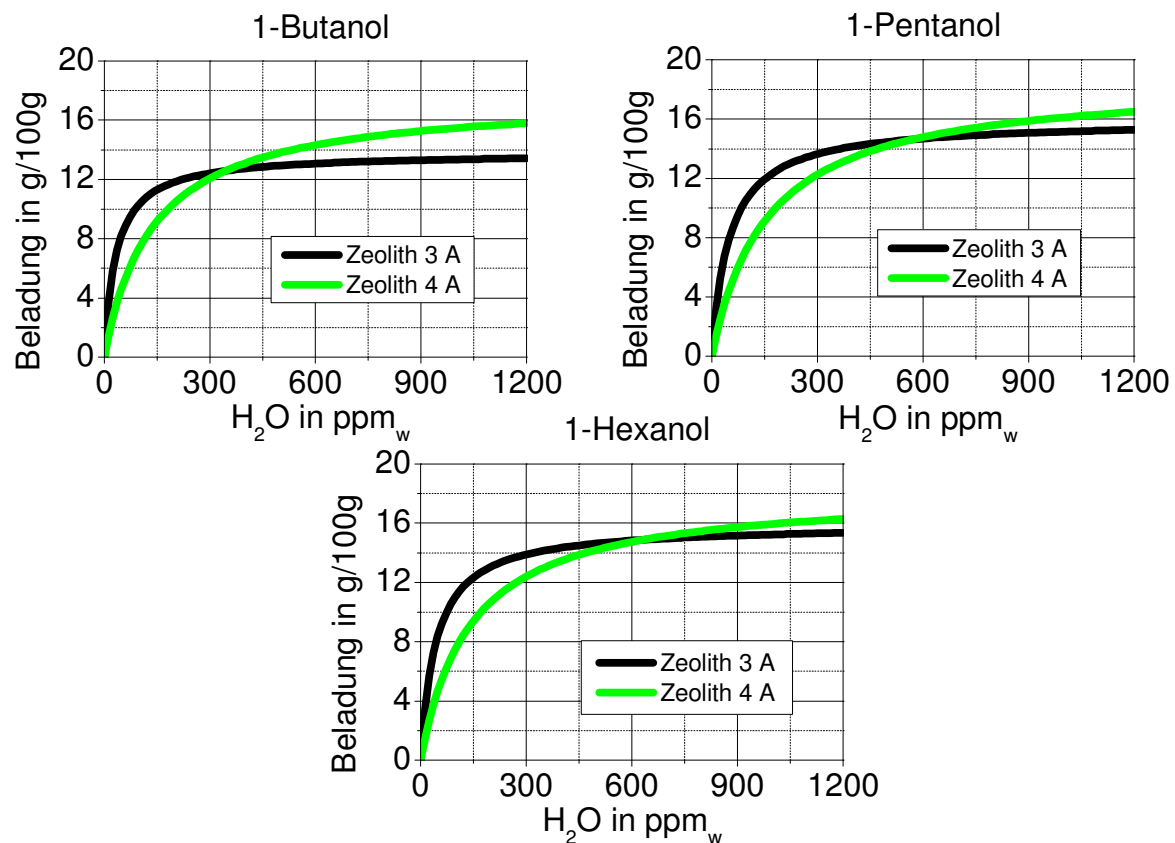


Abbildung 38: Vergleich Zeolith 3A und 4A für die Alkohole von 1-Butanol bis 1-Hexanol

Abbildung 38 zeigt die vermessenen Flüssigphasenisothermen für die Alkohole von 1-Butanol bis 1-Hexanol für den 3A und den 4A Zeolithen im Vergleich. Wie schon bei den kurzkettigen Vertretern ist ein deutlicher Unterschied im Anfangsbereich der Isotherme zu erkennen. Die Anfangssteigung der Isothermen auf dem 4A Zeolithen ist geringer als auf dem 3A Zeolithen. Die Sättigungbeladungen unterscheiden sich im Rahmen der Anpassungsfehler nicht signifikant voneinander.

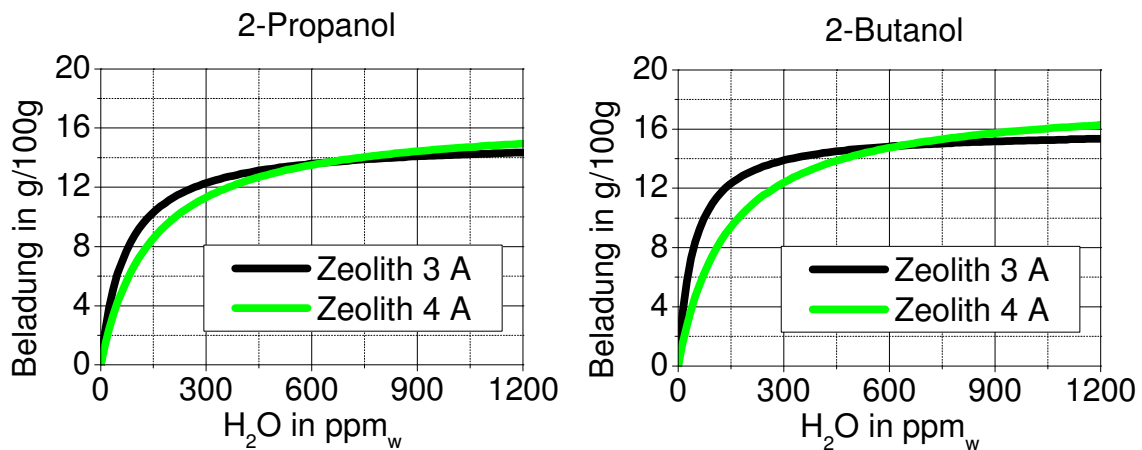


Abbildung 39 : Vergleich Zeolith 3A und 4A für 2-Propanol und 2-Butanol

Abbildung 39 zeigt die vermessenen Flüssigphasenisothermen für die verzweigten Alkohole 2-Propanol und 2-Butanol im Vergleich. Auch für diese Alkohole ist die Anfangssteigung der Isotherme auf dem 4A Zeolithen geringer als auf dem 3A Zeolithen. Im Bereich der Sättigungbeladung ist kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Zeolithen festzustellen.

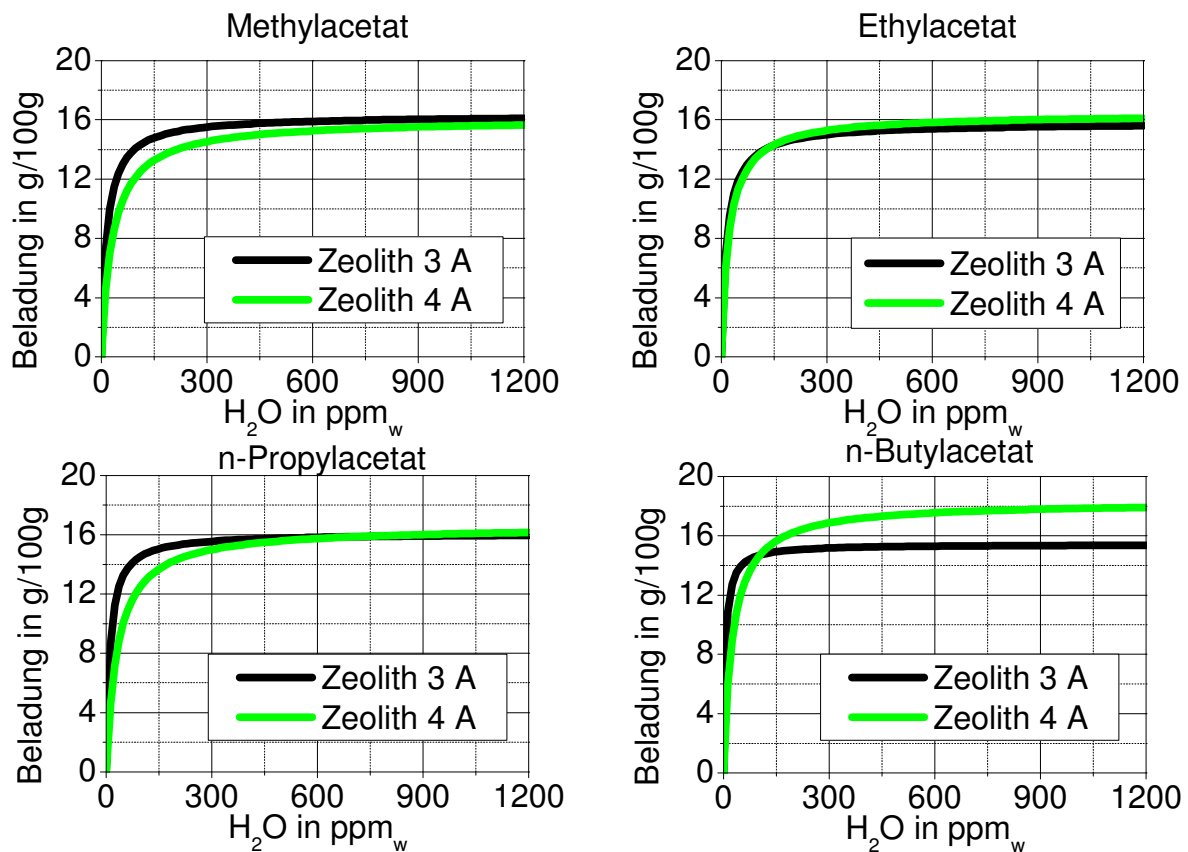


Abbildung 40: Vergleich Zeolith 3A und 4A für die Essigsäureester

Abbildung 40 zeigt die vermessenen Isothermen für die Essigsäureester für 3A und 4A Zeolith im Vergleich. Die Unterschiede im Bereich der Anfangssteigungen werden kleiner im Vergleich zu den zuvor vermessenen Alkoholen. Im Bereich der Sättigungsbeladungen lässt sich unter Berücksichtigung des Anpassungsfehlers kein signifikanter Unterschied zwischen den 3A und 4A Isothermen feststellen.

Die Werte für Wasser am Ende des Messbereichs liegen für stark koadsorbierte Moleküle auf dem 4A Zeolithen höher als auf dem 3A Zeolithen. Die stärkeren Wechselwirkungen der Natrium-Ionen des 4A Zeolithen mit den Wassermolekülen im Vergleich zu den Kalium-Ionen des 3A Zeolithen erklären die höhere Kapazität. Durch ihre größere Hydrathülle können die Natrium-Ionen Wasser stärker binden als Kalium-Ionen.

Im Bereich der Anfangssteigung verlaufen die Isothermen auf dem 4A Zeolithen flacher als auf dem 3A Zeolithen. Dies gilt sowohl für stark als auch für schwach

koadsorbierende Lösungsmittelmoleküle. Eine Argumentation über die Zeolith-Wasser-Wechselwirkung erklärt den Effekt nicht.

Zur Erklärung der Unterschiede im Anfangsbereich betrachtet man das Verhältnis von $b_{\text{H}_2\text{O}}/b_{\text{LSM}}$ nach Gleichung (4.11) nun für die Wasserentfernung aus dem gleichen Lösungsmittel auf unterschiedlichen Zeolithen. Hier scheidet Hypothese 2 aus, da die Desorptionsenthalpie von Wasser und Lösungsmittel sich beim Wechsel des Zeolithen in gleicher Weise ändert.

Argumentiert man mit Hypothese 1 über die Veränderung der Orientierungsfaktoren, lässt sich die geringere Anfangssteigung auf dem 4A Zeolithen erklären. Geht man davon aus, dass $P_{\text{rück,LSM}}$ bei Übergang vom 3A Zeolithen auf den 4A Zeolithen aufgrund eines den Austritt durch das Fenster dominierenden irreversiblen Größeneffekts (z.B. ein Widerhakeneffekt) im Zeolithkäfig in etwa so klein wie $P_{\text{rück,LSM}}$ auf dem 3A Zeolithen bleibt, während $P_{\text{hin,LSM}}$ auf dem 4A Zeolithen infolge der Verringerung der Fenstergröße deutlich kleiner wird, ergibt sich ein kleinerer Trennfaktor für den 4A Zeolithen.

$$\frac{b_{\text{H}_2\text{O}}}{b_{\text{LSM}}} \approx \frac{P_{\text{hin,H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{rück,LSM}}}{P_{\text{hin,LSM}} \cdot P_{\text{rück,H}_2\text{O}}} \quad (4.14)$$

Interessant ist, dass die Trennschärfe für verschiedene Lösungsmittel auf einem Zeolithen durch die Wechselwirkung zwischen Zeolith und Lösungsmittel beeinflusst wird, während beim Vergleich unterschiedlicher Zeolithe der sterische Einfluss dominiert.

4.7 TDLAS-Entwicklung

4.7.1 Aufbau der Apparatur

In Abbildung 41 ist das Fließschema für den TDLAS-Messaufbau dargestellt. Im Betrieb wird ein definierter Massenstrom des zu analysierenden Lösungsmittels in einen Trägergasstrom aus trockenem Stickstoff dosiert. In der Heizleitung wird das Lösungsmittel verdampft und das entstehende Gas-Dampf-Gemisch auf 180 °C aufgeheizt. Von der Heizleitung aus tritt das Gemisch in die TDLAS-Messzelle ein, die ebenfalls auf 180 °C beheizt ist. In der Zelle wird das Gemisch auf seinen Wassergehalt hin analysiert. Am Austritt der Zelle ist ein Drucksensor installiert. Der Druck geht mit in die späteren Umrechnungen des Wassergehaltes ein.

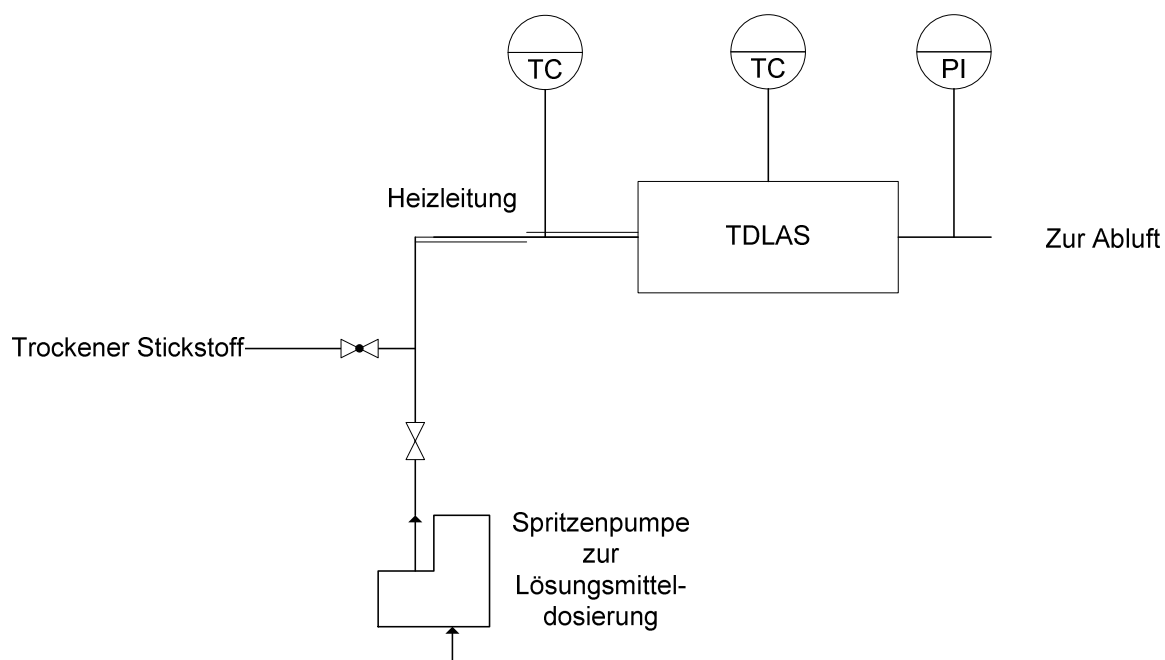


Abbildung 41: Aufbau der TDLAS-Messstrecke

Zur Trocknung der kompletten Apparatur vor Versuchsbeginn wird die Anlage mit trockenem Stickstoff aus einer Ringleitung gespült. Während der Trocknungs-

phase dient die Heizleitung dazu, den Stickstoff auf 180 °C zu erhitzen, damit Restfeuchtigkeit besser eliminiert werden kann.

4.7.2 Umrechnung des Wassergehaltes

In der TDLAS-Messstrecke wird das zu untersuchende Lösungsmittel in einen trockenen Stickstoffstrom eingespritzt und ein Gas-Dampf-Gemisch mit einer Temperatur von 180 °C erzeugt. Die Messung des Wassergehaltes erfolgt im Gas-Dampf-Gemisch. Aus dem Messwert kann bei bekannten Massenströmen von Lösungsmittel und Trägergas sowie bekanntem Feuchtegehalt des Trägergases der Wassergehalt des Lösungsmittels berechnet werden.

Zunächst wird dazu die Massenbilanz für das gesamte System aufgestellt:

$$\dot{m}_{N_2} + \dot{m}_{LSM} = \dot{m}_{Ges} \quad (4.15)$$

Für Stickstoff wird der Volumenstrom gemessen und für das Lösungsmittel wird der Massenstrom, der mit Hilfe der Spritzenpumpe dosiert wird, gemessen.

Der Wassergehalt des Stickstoffstroms und der Gesamtwassergehalt werden in der Einheit mg/m³ gemessen. Daher erfolgt die Bilanzierung für das Wasser über die Volumenströme der einzelnen Stoffströme

$$\dot{V}_{N_2} \cdot x_{H_2O,N_2} + \dot{V}_{LSM} \cdot x_{H_2O,LSM} = \dot{V}_{Ges} \cdot x_{H_2O,Ges} \quad (4.16)$$

Um den Gesamtvolumenstrom berechnen zu können, muss die Dichte der sich ergebenden Mischung berechnet werden. Dazu dient die folgende Formel:

$$\rho_{Ges} = y_{N_2} \cdot \rho_{N_2,180^\circ C} + y_{LSM} \cdot \rho_{LSM,180^\circ C} \quad (4.17)$$

Die Dichten werden mit Hilfe des Gesetzes der idealen Gase berechnet. Für den untersuchten Temperatur- und Druckbereich zeigte sich, dass der Realgasfaktor gleich Eins gesetzt werden kann.

Die Molenbrüche für Stickstoff und Lösungsmittel berechnen sich wie folgt:

$$y_{N_2} = \frac{\dot{N}_{N_2}}{\dot{N}_{Ges}} \quad (4.18)$$

$$y_{\text{LSM}} = \frac{\dot{N}_{\text{LSM}}}{\dot{N}_{\text{Ges}}} \quad (4.19)$$

Über die Bilanz für das Wasser kann nun der Wassergehalt des Lösungsmittels in mg/m^3 berechnet werden. Zuletzt erfolgt dann noch die Umrechnung in die Einheit ppm_w , um eine direkte Vergleichbarkeit mit den Werten aus der Karl-Fischer-Titration zu ermöglichen. Für diese Umrechnung wird die Masse eines Kubikmeters Lösungsmitteldampf bei 180°C über das Gesetz des idealen Gases bestimmt:

$$m_{\text{Hexan}} = \frac{p \cdot V \cdot M}{R \cdot T} \quad (4.20)$$

Damit ergibt sich die folgende Umrechnungsformel von der Einheit mg/m^3 in ppm_w :

$$x_{\text{H}_2\text{O}} [\text{ppm}_w] = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right]}{m_{\text{Hexan}}} \quad (4.21)$$

Messung der Einflussgrößen

Volumenstrom des Stickstoffs

Der Volumenstrom des Stickstoffs wurde mit einem Gilibrator der Firma Sensodyne jeweils vor und nach der Durchführung des Versuches bestimmt. Laut Herstellerangaben hat der Gilibrator einen Fehler von einem Prozent bezogen auf den Messwert. Für die durchgeführten Versuche lag der Stickstoffvolumenstrom zwischen 1 und 4 l/min. Daraus resultiert ein Fehler im Volumenstrom zwischen 0,01 und 0,04 l/min.

Massenstrom des Lösungsmittels

Der Dosiermassenstrom der Spritzenpumpe wurde gravimetrisch ermittelt. An der Spritzenpumpe wurde für die Dosierrate ein Volumenstrom vorgegeben. Anschließend wurde eine mit n-Hexan gefüllte Spritze eingespannt und in einen

Behälter dosiert. Der Behälter befand sich auf einer Analysenwaage und die aufsummierte Masse wurde in Abständen von einer Minute notiert. Der absolute Fehler der eingesetzten Analysenwaage beträgt 1 mg.

Druck und Temperatur

Die Temperatur wird über die Temperaturregler von Heizleitung und der Beheizung der Messstrecke gemessen. Eine Messung der Temperatur an verschiedenen Positionen der Anlage ergab, dass sich eine stationäre Temperatur von 180 °C in der gesamten Anlage einstellt. Der Fehler der eingesetzten PT 100 Temperaturfühler beträgt $\pm 0,55$ K.

Der Druck wird über einen piezoresistiven Drucksensor am Austritt der Anlage gemessen. Der Drucksensor hatte einen Fehler von 0,5% FS (Full Scale). Bezogen auf den Messbereich bis 1,3 bar, ergibt sich ein absoluter Fehler von $\pm 6,5$ mbar für die Druckmessung. Für alle Messungen liegt der Druck nahe dem Umgebungsdruck.

4.7.3 Ergebnisse

Wassergehalt in handelsüblichem n-Hexan

Für einen ersten Vergleich von Karl-Fischer-Titration und TDLAS-Messtechnik wurde der Wassergehalt einer großen n-Hexan-Probe aus einer handelsüblichen Charge vermessen. Abbildung 42 zeigt die Messergebnisse von Karl-Fischer-Titration und TDLAS-Messtechnik im Vergleich. Die schwarze Linie zeigt den Verlauf des Wassergehaltes der TDLAS-Messung über den Zeitraum von einer halben Stunde. Die ersten zwei Minuten stellen die Messung des Wassergehaltes im Trägergasstrom dar. Hier wird ein Wassergehalt von 0,2 ppm gemessen. Zu Beginn der Lösungsmitteldosierung wird zunächst ein Überschwingen des Wassergehaltes beobachtet. Dieser ist durch eine Luftblase zu erklären, die sich noch in der Spritze befand. Anschließend zeigt sich über den Zeitraum von 30 Minuten ein Messsignal zwischen 23 und 25 ppm_w. Eine Doppelbestimmung des Wassergehaltes in der n-Hexanflasche ergab Werte von 22,3 und 22,7 ppm_w für den Wassergehalt. Diese beiden Werte sind in Abbildung 42 durch zwei grüne

Linien dargestellt. Die Messungen von Karl-Fischer-Titration und TDLAS-Messtechnik stimmen im Rahmen der Genauigkeit der Messungen überein. Eine detaillierte Betrachtung der TDLAS-Messfehler ist in Tabelle 17 aufgeführt.

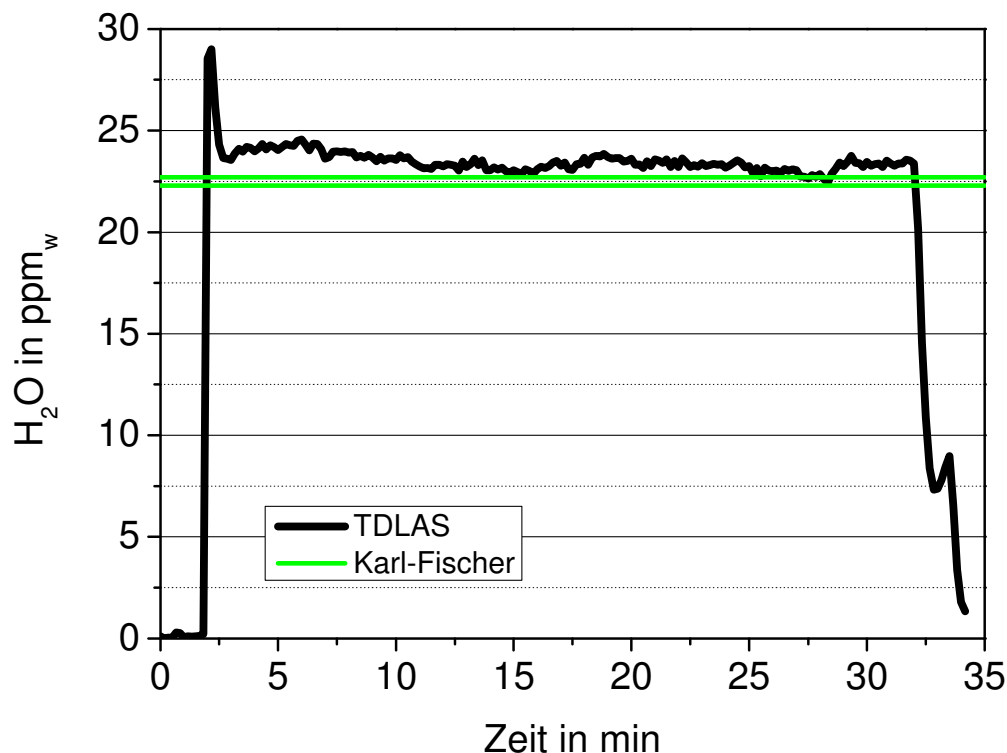


Abbildung 42: Vergleich zwischen TDLAS und Karl-Fischer-Titration für n-Hexan mit 23 ppm_w Wassergehalt

Sättigungskonzentration von Wasser in n-Hexan

Zur weiteren Untersuchung der Wasseraufnahmekapazität von n-Hexan bei 20 °C wurde eine n-Hexan Probe mit Wasser gesättigt und mit der Karl-Fischer-Methode sowie der TDLAS-Technik vermessen. Eine Doppelbestimmung des Wassergehaltes in der Probe nach der Sättigung lieferte Werte von 92 und 96 ppm_w für den Wassergehalt. In der Literatur finden sich für die Sättigung bei 20 °C Werte von 101 ppm_w [19]. In Abbildung 43 ist der Vergleich zwischen der TDLAS-Messtechnik und den Karl-Fischer-Messungen dargestellt. Die schwarze Linie zeigt den Verlauf der TDLAS-Messung über den Dosierzeitraum, die grünen Linien stellen die Werte für den Wassergehalt aus der Doppelbestimmung nach

Karl-Fischer dar. Das TDLAS-Signal schwankt zwischen 100 und 92 ppm_w. Als Ursache für die Schwankungen des Wassergehalts kommen zum einen messtechnische Gründe in Frage, zum anderen könnten aber auch Inhomogenitäten im Wassergehalt der gezogenen Probe eine Rolle spielen.

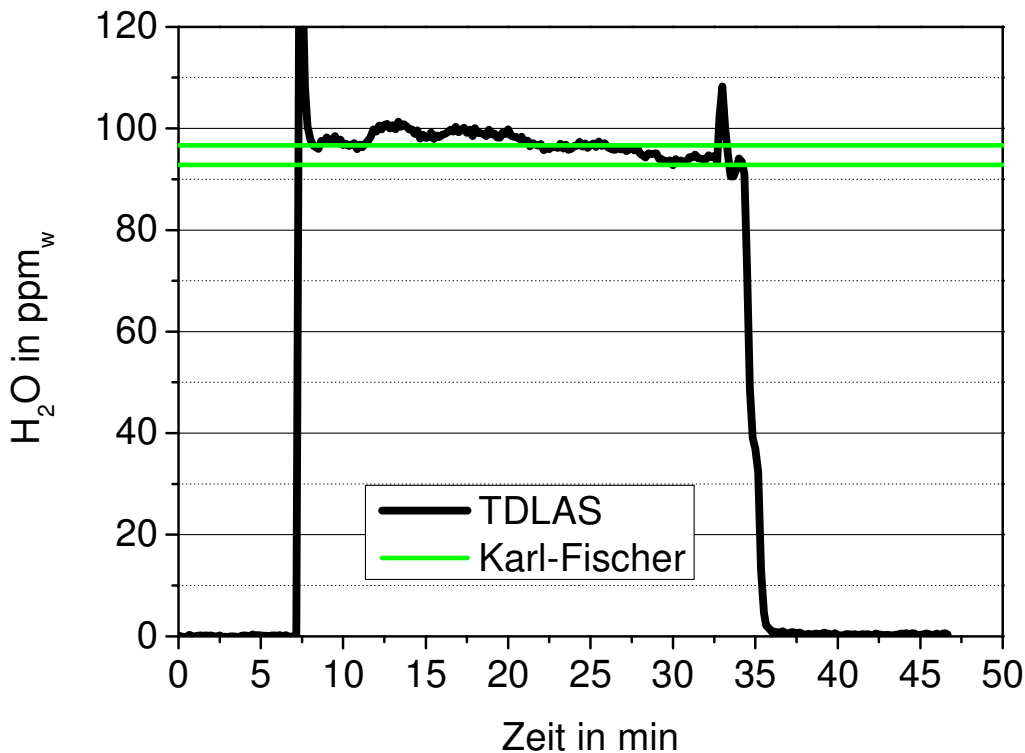


Abbildung 43: Vergleich zwischen TDLAS und Karl-Fischer-Titration für n-Hexan mit 95 ppm_w Wassergehalt

4.7.4 Vergleich von Karl-Fischer-Titration und TDLAS

Ein genauerer Vergleich zwischen Karl-Fischer-Titration und TDLAS-Messtechnik wurde für n-Hexan-Proben mit Wassergehalten von 1,7, 22, 71 und 96 ppm_w durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 44 dargestellt. Im Diagramm ist die Wasserkonzentration aus der TDLAS-Messung gegenüber der Wasserkonzentration aus der Karl-Fischer-Messung aufgetragen. Alle gemessenen Werte liegen nahe der Diagonalen (rote Linie) und belegen eine gute Übereinstimmung der Messmethoden. Die Abweichungen werden mit sinkendem Wassergehalt kleiner.

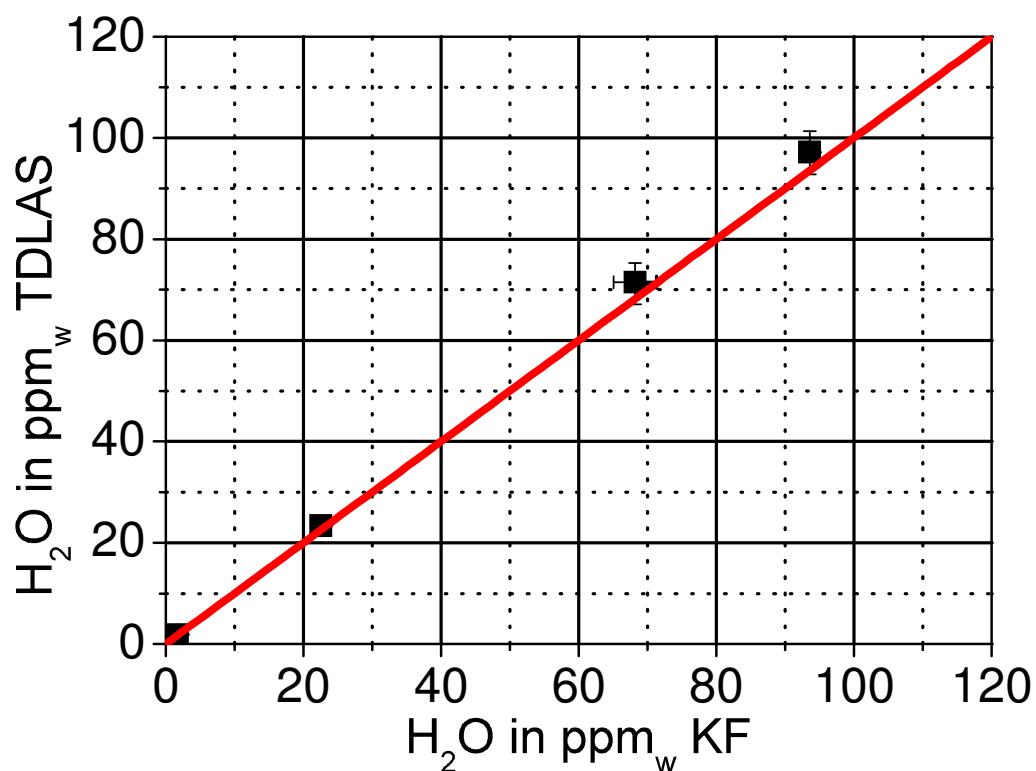


Abbildung 44: Vergleich zwischen Karl-Fischer-Titration und TDLAS

Tabelle 17: Fehlerbetrachtung für die TDLAS-Messungen

	Messwert	Absoluter Fehler +	Absoluter Fehler -	Streuung
Einheit	ppm _w	ppm _w	ppm _w	ppm _w
	97,2	4,1	4,4	2,065
	71,5	3,8	4,4	1,38
	23,4	1,2	1	0,40
	7,1	0,26	0,2	0,10
	1,83	0,22	0,28	0,12

Für eine Fehlerbetrachtung wurde das TDLAS-Signal bei unterschiedlichen Konzentrationen für den Zeitraum von 30 Minuten ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 dargestellt. Der Messwert ist der Mittelwert des Signals im untersuchten Messzeitraum. Die absoluten Fehler stellen den minimal und

maximal gemessenen Wert dar. Die Streuung spiegelt die relative Abweichung der einzelnen Messwerte vom Signalmittelwert des untersuchten Messzeitraums wider. Die höheren absoluten Fehler bei den ersten drei Messpunkten sind durch einen größeren Wert für das Verhältnis von Lösungsmittelmenge zu Spülstickstoff erklärbar. Die geringe Verdampferleistung führt in diesem Falle zu Inhomogenitäten im Gas-Dampf-Gemisch, die eine stärkere Streuung des TDLAS-Signals bedingen. In den übrigen Messungen wurde das Verhältnis von Stickstoff zu Lösungsmittel wieder auf den Ausgangswert eingestellt. Es ergibt sich ein absoluter Fehler von $\pm 0,2 \text{ ppm}_w$ in den Messungen sowie eine Streuung von $0,1 \text{ ppm}_w$.

Bestimmung der Nachweisgrenze der TDLAS-Messtechnik

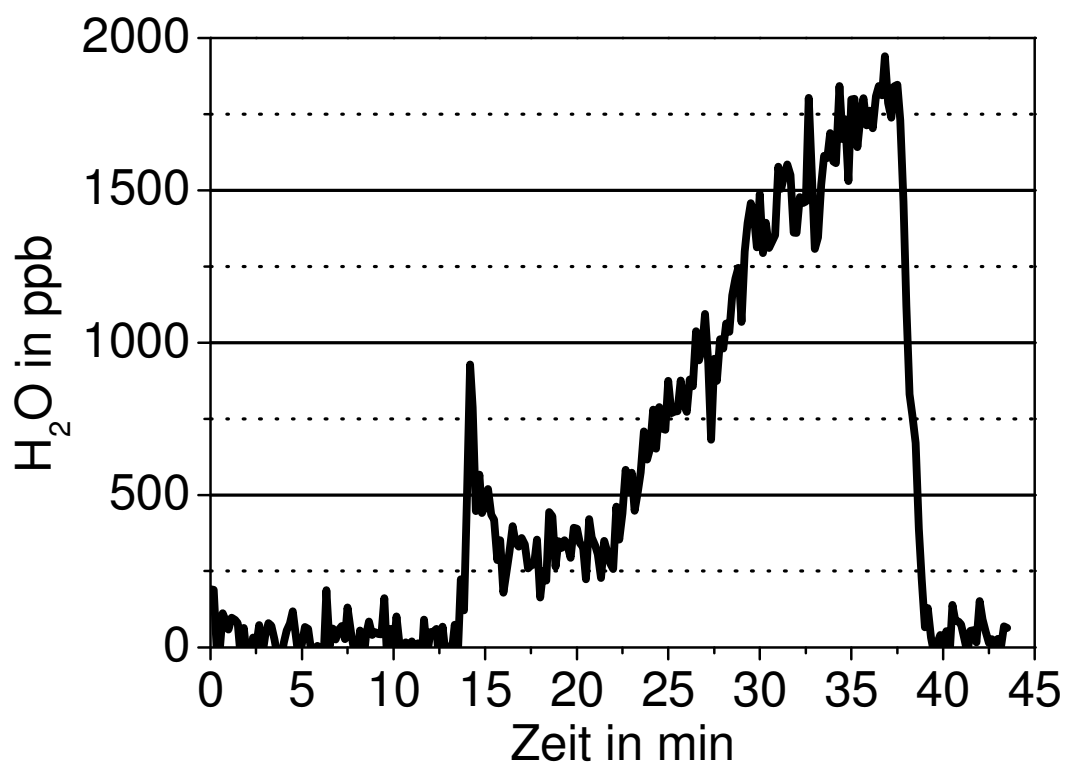


Abbildung 45: Wassergehalt in ppb der TDLAS-Messung (Spritzentyp: Polypropylen, ohne Vorbehandlung)

Abbildung 45 zeigt den Wassergehalt aus der TDLAS-Messtechnik für die erste Messung einer mit Zeolith 3A adsorptiv getrockneten n-Hexan-Probe mit einem

Wassergehalt im Bereich unter 1 ppm_w. In der Zeit von 0 bis 13 Minuten wird die Basislinie, sprich der Wassergehalt des Stickstoffträrgasstroms, aufgenommen. In Minute 14 beginnt die Dosierung der Probe. Zu Beginn wird wieder ein Überschwinger durch eine Luftblase in der Spritze beobachtet. Nachdem dieser Effekt abgeklungen ist, stellt sich ab der 16. Minute ein konstanter Wert von ca. 300 ppb ein. Dieser bleibt bis zur 22. Minute konstant, danach setzt ein Drifteffekt ein. Durch den Drifteffekt steigt der Wassergehalt kontinuierlich bis zum Ende der Dosierung auf einen Wert von 1,8 ppm an.

Als Erklärung für den Drifteffekt kamen eine Lösung von Wasser aus der Spritzenwand in die Probe sowie eine Diffusion von Wasserdampf durch die Spritzenwand in Frage. Um diese Vermutungen zu überprüfen, wurden zwei Methoden gewählt. Die Dosierung wurde abgebrochen, bevor die Spritze vollständig entleert war, um nochmals eine Karl-Fischer-Titration durchzuführen. Die Titration lieferte einen Wert von 2 ppm_w für den Wassergehalt, der in guter Übereinstimmung mit dem Endwert des Drifteffektes liegt. Vor Beginn der Dosierung wurden im Lösungsmittel Wassergehalte unterhalb der Nachweisgrenze der Karl-Fischer-Titration gefunden. Des Weiteren wurde eine Abschätzung für die Wasserdampfdiffusion durch die Spritzenwand durchgeführt. Diese kam zu dem Ergebnis, dass die Wasserdampfdiffusion den Drifteffekt erklären könnte.

Als Folgerung aus dem ersten Versuchsergebnis wurde die Spritze für den zweiten Versuch ausgeheizt, um bereits vorhandene Feuchtigkeit aus der Spritzenwand auszutreiben. In Abbildung 46 ist das Messsignal für diesen Versuch dargestellt. Der Drifteffekt setzt im Vergleich zur Spritze ohne Ausheizen später ein und ist deutlich geringer ausgeprägt. Die Verbesserungen durch das Ausheizen bestätigten die Vermutung der Wasserdampfdiffusion. Im nächsten Schritt wurde eine Glasspritze verwendet, um die Diffusion zu minimieren.

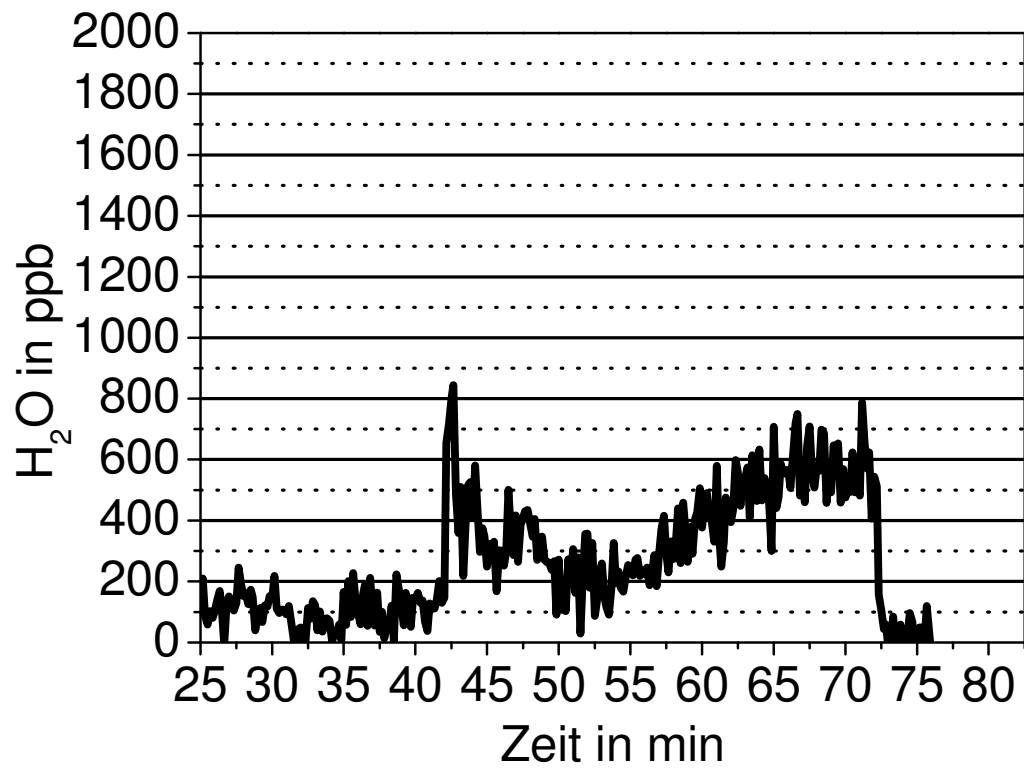


Abbildung 46: 2. Messung eines Wassergehaltes im ppb-Bereich, ausgeheizte Propylenspritze

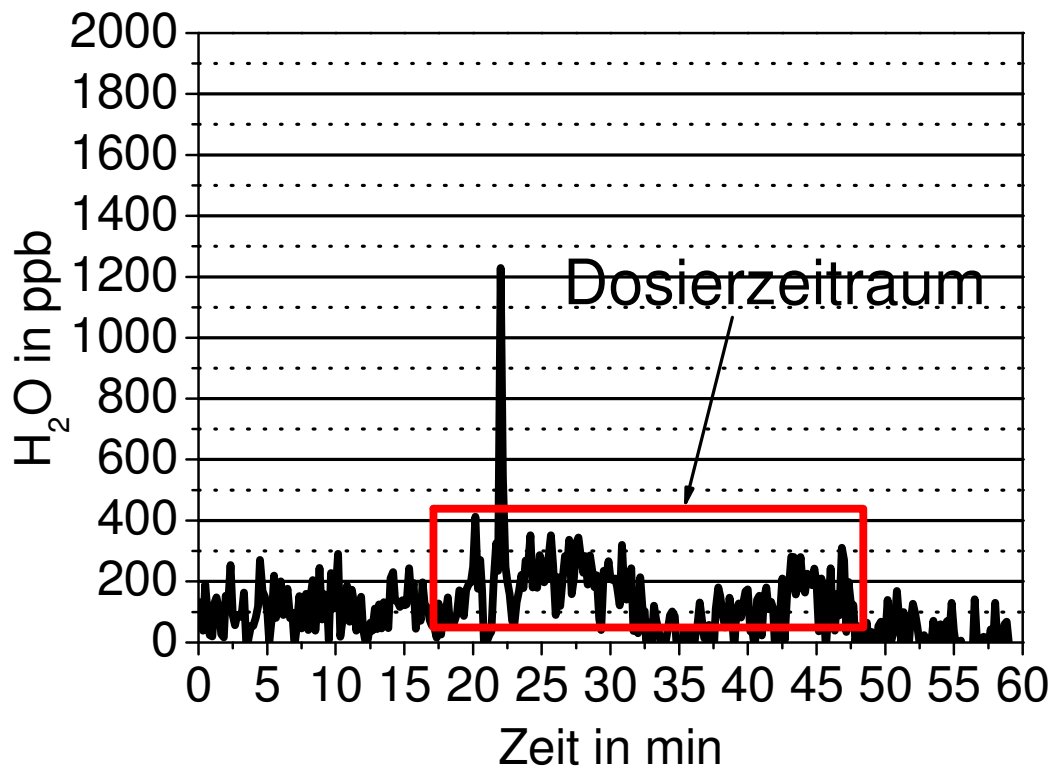


Abbildung 47: Messung eines Wassergehaltes im ppb-Bereich, ausgeheizte Glasspritze

Abbildung 47 zeigt den für den Versuch mit der Glasspritze aufgezeichneten Verlauf des Wassergehaltes. In der Zeit von 0 bis 20 Minuten ist die Basislinie dargestellt. Hier wird ein Feuchtegehalt von circa 100 ppb gemessen. In der Minute 20 beginnt die Dosierung des Lösungsmittels. Dies ist an einem durch eine Luftblase verursachten Sprung des Wassergehaltes auf ca. 400 ppb zu erkennen. Anschließend erfolgte ein weiterer Sprung durch eine zweite Luftblase. Nachdem sich das Signal stabilisiert hat, ist kaum ein Unterschied zwischen Messwert und Basislinie zu erkennen. Während des Dosierzeitraums unterschreitet der Messwert sogar teilweise die Basislinie.

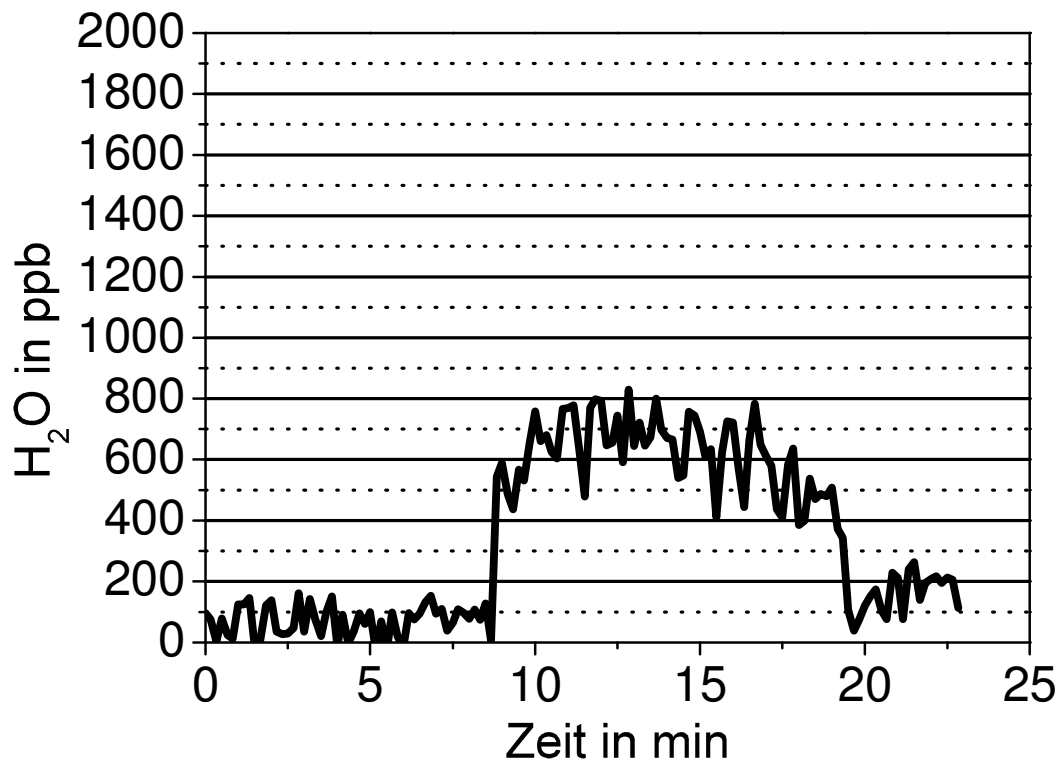


Abbildung 48: TDLAS-Messung in einer n-Hexan-Probe mit einem Wassergehalt $<1\text{ppm}_w$

Abbildung 48 zeigt das auf Massen-ppm umgerechnete Messsignal einer TDLAS-Messung für eine adsorptiv getrocknete n-Hexan-Probe mit einem Wassergehalt unterhalb von 1ppm_w . Während des Dosierzeitraums wird ein mittlerer Wassergehalt von 620 ppb gemessen, der um etwa $\pm 240\text{ppb}$ streut. Die Breite des Streubereichs beträgt mehr als 50 % des Messwertes und schränkt die Aussagekraft von Messungen im ppb-Bereich noch deutlich ein.

Die Nachweisgrenze der TDLAS-Messtechnik für Wasser in organischen Lösungsmitteln beträgt im untersuchten Aufbau 450 ppb. Die limitierenden Faktoren sind der Wassergehalt im Spülstickstoff und die geringe Verdampferleistung. Um eine vollständige Verdampfung zu gewährleisten, müssen hohe Volumenströme des Spülstickstoffs verwendet werden. Dies schränkt die Nachweisgrenze ein.

Die Nachweisgrenze des Messsystems wird derzeit durch die Feuchtigkeit des Spülstickstoffs limitiert. Die Basislinie liegt bei ca. 150 ppb, was zu einer Nachweisgrenze von 450 ppb für Wassergehalte in organischen Lösungsmitteln führt. Um Stickstoff mit einem Wassergehalt von 10 ppb als Spülgas zur Verfügung zu stellen, soll für die weiterführenden Arbeiten ein Adsorptionstrockner der Firma Michell Instruments beschafft werden.

Ein weiteres Limit ist die Verdampferleistung. Bislang ist das System auf Lösungsmittel mit geringer Verdampfungsenthalpie wie beispielsweise n-Hexan oder Cyclohexan beschränkt. Ein optimierter Verdampfer ist bestellt und soll im Rahmen eines zukünftigen DFG-Projektes eingesetzt werden.

Um die Streuung weiter zu reduzieren, werden verschiedene Überlegungen in Betracht gezogen. Ein tränergasstrombasierter Verdampfer mit einer höheren Heizleistung sollte zu einem homogenen Gas-Dampf-Gemisch führen. Eine weitere Homogenisierung der Strömung könnte durch Mischelemente erzielt werden. Zusätzliche Genauigkeit kann durch eine Verlängerung der optischen Weglänge und eine Senkung der Nachweisgrenze und den Einsatz von trockenerem Stickstoff als Spülgas erzielt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Arbeit war es, die adsorptive Wasserentfernung aus organischen Lösungsmitteln bis in den unteren ppm- und ppb-Bereich systematisch zu untersuchen. Die Fortschritte und Erkenntnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erzielt wurden, lassen sich in zwei wesentliche Teilbereiche gliedern.

1. Vergleichende Untersuchungen mit systematisch variierten Lösemitteln im ppm_w-Bereich zur Ermittlung der wesentlichen Einflussparameter.
2. Entwicklung einer neuen Methode zur Messung von Wassergehalten in organischen Lösungsmitteln unterhalb von 1 ppm_w.

5.1 Zusammenfassung

5.1.1 Untersuchungen im ppm-Bereich

Experimentell stellt die Untersuchung der Adsorption von Wasser aus organischen Lösungsmitteln eine hochkomplexe Thematik dar. Durch eine selbst entwickelte Glovebox und neue Verschlusstechniken der Probengefäße konnte eine Kontamination weitgehend eliminiert werden, so dass es möglich war, Isothermen für die Wasserentfernung mit hoher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit zu vermessen.

Um die Einflussparameter systematisch zu untersuchen, wurden verschiedene polare Adsorbentien in einem Screening getestet. Für die Zeolithe 3A und 4A, die im Screening die besten Resultate zeigten, wurden vollständige Adsorptionsisothermen für die Wasserentfernung aus Alkoholen und Estern vermessen. Alle vermessenen Isothermen lassen sich in guter Näherung durch die Langmuir-Gleichung beschreiben.

Basadjian hat die Hypothese einer vom Lösungsmittel unabhängigen Isotherme für Zeolithe unter Annahme des Größenausschlusses aufgestellt. Die in der Arbeit vermessenen Isothermen für längerkettige Alkohole und Ester weisen kaum Unterschiede auf, so dass eine Überprüfung der Hypothese nahe liegt. Da für die

kritischen Moleküldurchmesser organischer Lösungsmittel kaum Daten verfügbar sind, wurde ein Modell entwickelt, dass aus Reinstoffdaten der Lösungsmittel in der flüssigen Phase unter Annahme einer Molekülgeometrie Werte für die kritischen Moleküldurchmesser liefert. Das Modell stimmt mit den wenigen in der Literatur verfügbaren Daten gut überein. Zum Vergleich der Flüssig- und Gasphasenisotherme wurde das erweiterte Raoult'sche Gesetz verwendet. Die Werte für die Aktivitätskoeffizienten des Wassers im Lösemittel bei unendlicher Verdünnung stammen aus einem UNIFAC-Modell. Die Ergebnisse zeigen, dass in Abhängigkeit der Lösungsmittelgröße eine Einteilung in stark und schwach koadsorbierende Lösungsmittel gemacht werden kann. Die Adsorptionsisothermen zur Wasserentfernung aus den schwach koadsorbierenden Lösungsmitteln nähern sich stärker der Kapazität der Gasphase an als die Isothermen für die stark koadsorbierenden Lösungsmittel.

Da für keines der untersuchten Lösungsmittel die Kapazität der Gasphasenisotherme vollständig erreicht wird, kann diese als theoretisches Maximum der Adsorptionskapazität interpretiert werden. Es wurde gefolgert, dass Koadsorption für alle Lösungsmittel stattfindet, jedoch in stark unterschiedlichem Ausmaß.

Die Anwendbarkeit der zur Anpassung der Isothermen verwendeten Langmuir-Gleichung wurde einer detaillierten Analyse unterzogen.

Die Parameter der Langmuir-Gleichung sind bei den untersuchten Systemen eher als formale Fit-Parameter für eine analytische Beschreibung denn als physikalisches Modell zu interpretieren. Die Gasphasenisotherme steigt für Zeolithe vom Typ 3A und 4A über den gesamten Konzentrationsbereich an und erreicht keinen konstanten q_{mon} -Wert. Ein Abgleich mit Daten aus molekulardynamischen Daten für den 4A Zeolithen kam zu dem Ergebnis, dass die Zeolithkäfige erst bei 90 % relativer Feuchte vollständig mit Wassermolekülen gefüllt sind. Am Beispiel von 1-Propanol vermessene Punkte der Flüssigphasenisotherme bei 40 % relativer Feuchte belegen, dass q_{mon} auch für Adsorption von Wasser aus Lösemitteln mit steigendem Wasserdampfpartialdruck wächst und nicht konstant ist.

Folgt man der reaktionskinetischen Herleitung der Langmuir-Gleichung, ist der Parameter b eine Gleichgewichtskonstante und somit ein Maß für die Lage des Adsorptionsgleichgewichtes. Das formal aus dem Langmuir-Fit resultierende b

kann wegen der fehlenden physikalischen Bedeutung des Fit-Wertes für q_{mon} jedoch nicht mehr als Gleichgewichtskonstante interpretiert werden.

Bei der Versuchsplanung zu einer systematischen Variation der Moleküleigenschaften über die Kettenlänge trat eine grundsätzliche Schwierigkeit auf. Für die linearen Alkohole und die Essigsäureester ist eine separate Variation von Molekülgröße und Polarität nicht möglich. Die kurzkettigen Alkohole von Methanol bis 1-Propanol sind am stärksten polar und weisen gleichzeitig die geringste Molekülgröße auf, die Ester haben die größten kritischen Moleküldurchmesser und sind weniger polar. Außerdem ändert sich bei einem Wechsel vom 3A Zeolith zum 4A Zeolith sowohl die Fenstergröße als auch die Stärke der Wechselwirkungen mit den adsorbierenden Molekülen.

Mit dem in dieser Arbeit gewählten Ansatz ist es möglich, den Einfluss der Molekülgröße und der Polarität des Lösungsmittels sowie den Einfluss der Fenstergröße und der Stärke der Wechselwirkungen des Zeolithen mit dem Wasser qualitativ zu unterscheiden und zu diskutieren.

Geht man davon aus, dass Lösungsmittel und Wasser adsorbieren, ist das Verhältnis von $b_{\text{H}_2\text{O}}/b_{\text{LSM}}$ ein Maß für die Koadsorption und kann als Trennfaktor bezeichnet werden. In Analogie zur Reaktionskinetik wurde ein Ansatz für $b_{\text{H}_2\text{O}}/b_{\text{LSM}}$ formuliert, der den Einfluss sterischer Effekte als Orientierungsfaktor berücksichtigt und den Einfluss der Zeolith-Adsorptiv-Wechselwirkung in Form der Desorptionsenthalpie. Es konnte gezeigt werden, dass für die Adsorption von Wasser aus verschiedenen Lösungsmitteln auf dem gleichen Zeolithen die Desorptionsenthalpie und damit die Polarität des Lösungsmittels einen entscheidenden Einfluss auf die Adsorption ausübt. Bei Variation des Zeolithen hingegen dominiert der Einfluss der Fenstergröße des Zeolithen die Adsorption.

5.1.2 Untersuchungen im ppb-Bereich

Die bisherige Standard-Analytik für Wasser in organischen Lösungsmitteln ist die Karl-Fischer-Titration. Diese erreicht eine Nachweisgrenze von 1 ppm_w . Um den steigenden Anforderungen an die Reinheit organischer Lösungsmittel gerecht zu werden, galt es eine Methode zu entwickeln, die auch unterhalb von 1 ppm_w

Wasser messen kann. Eine Methode, die in den letzten Jahren vor allem in der Industrie Verbreitung gefunden hat ist die Tuned Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS). Diese IR-Spektroskopie analysiert einen sehr kleinen Wellenlängenbereich des Spektrums und kann sehr geringe Wassergehalte nachweisen.

Ein Nachteil der Methode ist, dass die guten spektralen Auflösungen, auf der die Methode basiert, nur in der Gasphase erzielt werden können. Nach intensiven Entwicklungsarbeiten entstand eine Methode, die auf der Injektion des zu verdampfenden Lösungsmittels in einen heißen, trockenen Trägergasstrom basiert. Vor Injektion des Lösungsmittels wird der Wassergehalt des Trägergases gemessen und anschließend der Gesamtwassergehalt während der Injektion. Aus der Massenbilanz kann am Ende auf den Wassergehalt des Lösungsmittels in ppm_w umgerechnet werden.

Der Vergleich zwischen den Analysen mit TDLAS-Technik und Karl-Fischer-Titration für n-Hexan Proben mit Wasserkonzentrationen zwischen 1 und 90 ppm_w zeigte sich eine lineare Korrelation zwischen den Messresultaten beider Methoden.

Nach weiteren Entwicklungsarbeiten zur Verbesserung von Materialien und Dichtungen gelang die Messung von Proben im Bereich von 600 ppb Wasser in Hexan. Dabei konnte ein Signal von 600 $\pm$ 200 ppb über einen Zeitraum von zehn Minuten reproduzierbar gemessen werden.

Ebenfalls war eine Messung mit sehr trockenem Hexan an der Nachweisgrenze des Gerätes möglich. Hier war kein Unterschied zwischen der Basislinie vor und während der Injektion des Lösungsmittels erkennbar.

5.2 Kritische Diskussion

Zur besseren Interpretation der Flüssigphasenisothermen fehlen Daten zur Adsorption des Lösungsmittels. Mit der Messung der Änderung der Molenbrüche in der Bulkphase kann grundsätzlich nur der Grenzflächenüberschuss gemessen werden, der im Falle der Spurenkomponente in guter Näherung gleich der

adsorbierten Menge ist. Um auch die adsorbierte Menge des Lösungsmittels zu bestimmen, ist eine Modellannahme für die gesamte Stoffmenge in der Adsorbatphase erforderlich. Diese kann zum Beispiel mit Hilfe eines pore filling models [36] abgeschätzt werden, das aber nur in Verbindung mit einer umfassenden Modellierung verwendet werden kann, weil dafür neben dem spezifischen Porenvolumen des Adsorbens auch die Molenbrüche in der Adsorbatphase benötigt werden.

Die Einflüsse von Molekülgröße und Polarität der Adsorptive können zusammen mit den Effekten von Fenstergröße und Bindungsstärke der Adsorbentien aus den genannten Gründen nur qualitativ diskutiert werden. Dabei ist die Aussagekraft der Befunde wegen der Vielzahl der Einflüsse, die sich überdies teilweise kompensieren, noch begrenzt.

Die Messungen von Feuchtegehalten in Lösemitteln unterhalb von 1ppm_w sind noch mit einem hohen Rauschen behaftet. Dies liegt zum einen am Feuchtegehalt des Spülstickstoffs, zum anderen an der limitierenden Verdampferleistung und der Inhomogenität des Gas-Dampf-Gemisches. Auch die bisher nur werksseitige Kalibration des Nullpunktes mit Stickstoff 5.0 limitiert die Nachweisgrenze des TDLAS-Systems, da Stickstoff 5.0 bis zu 5 ppm Wasser enthalten kann.

5.3 Ausblick

5.3.1 Messungen im ppm-Bereich

Für die weiteren Untersuchungen wäre die Vermessung der Wasserentfernung aus weiteren Lösungsmitteln unter Variation von Molekülgröße und Polarität interessant. Die Schwierigkeit besteht darin, Lösungsmittel zu finden, die weitere Auskünfte über den Einfluss von Polarität und Molekülgröße geben. Diese Eigenschaften sind nicht unabhängig voneinander veränderbar. Vor allem interessant wäre die Vermessung kleiner, unpolarer Moleküle. Da diese aber bei Umgebungstemperatur gasförmig sind, müssten die Adsorptionsmessungen bei höheren Drücken oder tieferen Temperaturen durchgeführt werden. Des Weiteren könnten vollständige Adsorptionsisothermen auf dem Zeolith 5A vermessen werden. Der Vergleich zu den anderen Isothermen könnte weitere Informationen

über den Einfluss der Parameter geben. Zu beachten ist jedoch, dass auch in diesem Falle Fenstergröße und wechselwirkende Ionen gleichzeitig variiert werden.

Um die weitere Analyse der Koadsorption voranzutreiben, wäre eine Messung der Konzentrationsänderung beider adsorbierter Komponenten von Vorteil. Da das Lösungsmittel fast als Reinstoff vorliegt, gestaltet sich die Messung der Konzentrationsänderung schwierig. Denkbar wäre eine Thermodesorption des beladenen Adsorbens mit Kopplung an ein Massenspektrometer zur Analytik der desorbierenden Spezies. Auch die Vermessung von Reinstoffisothermen für die untersuchten Lösungsmittel würde einen Beitrag zur weiteren Interpretation der Isothermen liefern.

Aus Sicht der Modellierung wäre eine Ablösung von dem an seine Grenzen stoßenden Langmuir-Fit hilfreich. Möglich wäre die Beschreibung der Adsorption durch theoretische Ansätze wie z.B. die Ideal Adsorbing Solution Theory IAST [61], die die gleichzeitige Adsorption von zwei Komponenten berücksichtigen. Auch ein Ansatz über ein Gruppenbeitragsmodell wie von Berti et al. [6] vorgeschlagen wäre denkbar. Um sterische Effekte für die Porenzugänglichkeit, Wechselwirkungen in den Zeolithporen und ablaufende Verdrängungsmechanismen weiter zu interpretieren, könnten die Phänomene in molekulardynamischen Studien untersucht werden.

5.3.2 Messungen im ppb-Bereich

Das bisherige TDLAS-System ist zum einen durch den Feuchtegehalt im Ausgangsstickstoff und zum anderen in der Verdampferleistung und Homogenität der Verdampfung limitiert. Ein spezieller Pendeldrucktrockner, der Stickstoff mit einem Restfeuchtegehalt von 10 ppb liefern kann, ist bereits vorhanden und soll im Rahmen eines nachfolgenden (bereits bewilligten) DFG-Projektes getestet werden. Ebenfalls ist ein tränergasstrom-basierter Verdampfer bestellt, der homogene Gas-Dampf-Gemische der organischen Lösungsmittel erzeugen kann.

Durch diese apparativen Maßnahmen wird es möglich sein, die Nachweisgrenze der TDLAS-Messtechnik zu reduzieren und das Signal-Rausch-Verhältnis entscheidend zu verbessern.

Um eine weitere Verbesserung der Messungen im Spurenreich zu erzielen, ist eine Kalibration des Messgerätes bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig geplant.

Mit Hilfe dieser Messtechnik können die Anfangssteigungen der Isothermen in kleinen Konzentrationsbereichen genauer vermessen werden als mit der Karl-Fischer-Titration. Mit diesen Ergebnissen wird eine bessere Interpretation der Messergebnisse möglich.

Zudem kann eine TDLAS-Messstrecke zur Vermessung des Durchbruchverhaltens bei kontinuierlichen Adsorptionsprozesse genutzt werden. Im oben erwähnten DFG-Vorhaben ist der Aufbau eines Flüssigphasenadsorbers und dessen Kopplung an die TDLAS-Messstrecke geplant.

Literaturverzeichnis

- [1] **Andronishkashvili, T.; Kordzakhia, T.; Eprikashvili, L.:**»Studies on Application of Natural Zeolites for Desiccation of Monohydric Alcohols«. *Chem. Environ.Res.*, 10 (2001), Nr. 3&4, 351-354
- [2] **Auftragsmessung** Firma Rubotherm, Bochum, **2011**
- [3] **Baerlocher, Ch.; Meier, W.M.; Olson, D.H.:**»Atlas of Zeolithe Framework Types«. Elsevier, **2001**
- [4] **Basmadjian, D.:**»The Adsorptive Drying of Gases and Liquids«. *Advances in Drying*, 3 (1984), 307-357
- [5] **Bathen, Dieter; Breitbach, Marc:**»*Adsorptionstechnik*«. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg **2001**
- [6] **Berti, C.; Ulbig, P.; Burdorf, A.; Seippel, J.; Schulz, S.:**»Correlation and Prediction of Liquid-Phase Adsorption on Zeolites Using Group Contributions Based on Adsorbate-Solid-Solution Theory«. *Langmuir*, 15 (**1999**), 6035 - 6042
- [7] **Burfield, David R.; Gan, Guat-Hong; Smithers, Roger H.:**»Molecular Sieves – Desiccants of Choice«. *J.Appl.Chem.Biotechnology*, 28(1978), Nr.1, 23-30
- [8] **Burfield, David R.; Lee, Kim-Her; Smithers, Roger H.:**»Desiccant Efficiency in Solvent and Reagent Drying. A Reappraisal by Application of a Novel Method for Solvent Water Assay«. *J.Org.Chem.*, 42(**1977**), Nr. 18, 3060-3065

-
- [9] **Burfield, David R.; Smithers, Roger H.:**»Desiccant Efficiency in Solvent and Reagent Drying. 3. Dipolar Aprotic Solvents«. *J.Org.Chem.*, 43(1978), Nr.20, 3966-3968.
- [10] **Burfield, David R.; Smithers, Roger H.:**»Desiccant Efficiency in Solvent and Reagent Drying. 7. Alcohols«. *J.Org.Chem.*, 48(1983), Nr. 14, 2420-2422
- [11] **Burfield, David R.; Smithers, Roger H.; Tan, Andrew Sui Chai:**»Desiccant Efficiency in Solvent and Reagent Drying. 5. Amines«. *J.Org.Chem.*, 46(1981), Nr.3, 629-631
- [12] **Choudary, Vasant R.; Nayak, S. Vikram ; Mamman, Ajit S. :**»Diffusion of Straight- and Branched-Chain Liquid Compounds in H-ZSM-5 Zeolite«. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992), 624-628
- [13] **Derr, R.B.;Willmore, C.B.:**»Dehydration of Organic Liquids with Activated Alumina«. *J. Am. Chem. Soc.* , 841 (1935), 866-868
- [14] **Dortmund Data Bank:**»Dortmund Data Bank«. Dortmund Data Bank Software and Separation Technology GmbH, 2010
- [15] **Eagleton, Christopher Maurice; Dyer, Wilson:**»Improvements in the Drying of Liquid Hydrocarbons«. *UK Patent*, GB 1055270, 1967
- [16] **Eaves, D.E.; Sewell, P.R.:**»Drying Liquid Hydrocarbons Using Adsorptive Agents«. *I&EC Process Design and Development*, 3 (1964), Nr. 4, 361-363
- [17] **Faux, D.A.; Smith, W.; Forester, R.:**»Molecular Dynamics of Hydrated and Dehydrated Na⁺-Zeolithe 4A«. *J. Phys. Chem.*,

101(1997), 1762 - 1768

- [18] **Fischer, K.:**»Neues Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes in Flüssigkeiten und Feststoffen«. *Angew. Chemie*, 48 (1935), 394
- [19] **GE Panametrics:**» *Water Saturation Values*«. GE Panametrics, **2003**
- [20] **GE Sensing:**»Feuchtemessung in organischen Flüssigkeiten«. *Präsentationsunterlagen der Firma*, 2005
- [21] **Gehrhardt, Henry M.; Kyle, B.G.:**»Fixed-Bed, Liquid-Phase Drying with Molecular Sieve Adsorbent«. *I&EC Process Design and Development*, 6 (1967), Nr. 3, 265-267
- [22] **Groves, Roland John; Cross, Daniel John:**»Removal of Impurities from Liquids Using Gaseous Nitrogen«. *UK Patent Application*, GB 2423088 A, 2006
- [23] **Jain, Anil K.; Gupta, Ashok K.:** » Adsorptive Drying of Isopropyl Alcohol on 4A Molecular Sieves: Equilibrium and Kinetic Studies«. *Separation Science and Technology*, 29 (1994), Nr. 11, 1461-1472
- [24] **Jain, Laxmichand K.; Gehrhardt, Henry M.; Kyle, B.G.:**»Liquid Phase Adsorption Equilibria With Molecular Sieve Adsorbent«. *Journal of Chemical and Engineering*. 10 (1965), Nr. 2, 202-204
- [25] **Joshi, Sudhir:***Adsorptive Drying of Organic Liquids*. Dissertation. The University of Texas at Austin, 1987
- [26] **Joshi, Sudhir; Fair, James R.:**»Adsorptive Drying of Hydrocarbon Liquids«. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991), Nr.

1, 177-185

- [27] **Joshi, Sudhir; Fair, James R.:**»Adsorptive Drying of Toluene«. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27(1988), Nr. 11, 2078-2085
- [28] **Kalies, Grit:**»Charakterisierung von porösen Festkörpern mittels Adsorption«. Leipzig, Universität, Abteilung Grenzflächenphysik, Vorlesungsskript, **2009**
- [29] **Kast, Werner:**»*Adsorption aus der Gasphase*«. VCH, Weinheim **1988**, S.17
- [30] **Kemball, C.; Rideal, E.K.; Guggenheim, E.A.:**»Thermodynamics of monolayers«. *Trans. Faraday Soc.*, 44 (**1948**), 948 - 954
- [31] **Kobayashi, Yoshiteru; Tanaka, Juji; Sudo, Seiji:**» Purification of Organic liquids by pervaporation in vapor drying«. *JP Patent*, JP 09057069, 1997
- [32] **Koresh, Jacob; Soffer, Abraham:**»Estimation of Cross-sectional Diameters of Non-spherical Molecules«. *J.C.S. Faraday I* , 76 (**1980**), 2472-2485
- [33] **Lees, Frank P.:**»Desorption into a Dry Gas for Drying Organic Liquids«. *British Chemical Engineering*, 14 (1969), Nr. 2, 173-174
- [34] **Linnerud, I.; Kaspersen, P.; Jaeger, T.:**»Gas monitoring in the process industry using diode laser spectroscopy«. *Applied Physics B Lasers and optics.*, B67 (**1998**), 297 - 305
- [35] **Liu, Xiang; Zhou, Xin; Feitisch, Alfred; Sanger, Greg:**»Diode Laser Sensors for Trace Moisture Detection in Olefin Product Streams«. *Process Control & Compliance, The*

- 52nd Annual Symposium of the Analysis Division. S.-03.17, 2007
- [36] **Messow, U.; Bräuer, P.; Heuchel, M.; Pysz, M.:** »Überprüfung der Vorhersage von Gleichgewichtsdiagrammen bei der Adsorption binärer flüssiger Mischungen in porösen Festkörpern«. *Chem. Tech.*, 44 (1992), Nr. 2, 56 - 59
- [37] **Metrohm:**»Petrochemische Analytik«. Metrohm AG, Applikationsbroschüre, 2008
- [38] **Mettler Toledo:** »METTLER TOLEDO Titratoren DL32/DL39«. Mettler-Toledo GmbH, Analytical, Schweiz, Applikationsbroschüre, 2004
- [39] **Meyer, A.S.; Boyd, C.M.:** » Determination of Water by Titration with Coulometrically Generated Karl Fischer Reagent«. *Anal. Chem.*, 31(1959), 215-219
- [40] **Mortimer, Charles E.; Müller, Ulrich:** »Chemie«. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2007
- [41] **Paderewski, Mscislaw; Gabrus, Elzbieta:**»Adsorptive Drying of Organic Liquids in a vibratory agitator«. *Inzynieria Chemiczna I Procesowa*, 17(1996), Nr. 3, 449-460
- [42] **Ruthven, Douglas M.:**»*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*«. John Wiley & Sons 1984
- [43] **Sattler, Klaus:***Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001. ISBN 3-527-30243-3
- [44] **Schlünder, Ernst-Ulrich; Thurner, Franz:***Destillation, Absorption, Extraktion*. Georg Thieme Verlag Stuttgart New

- York, 1986 (Lehrbuchreihe Chemieingenieurwesen / Verfahrenstechnik). ISBN 3-13-687201-0
- [45] **Scholz, E.:** *Karl Fischer Titration*. Springer, Heidelberg, 1983. ISBN 3-540-12846-8
- [46] **Schulthess, C.P.; Dey, D.K.:** »Estimation of Langmuir Constants using Linear and Nonlinear Least Squares Regression Analysis«. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60 (1996), 433-442
- [47] **Schweiger, Hans-Georg:** »Entwicklung und Erprobung neuer Messgeräte und Methoden für die rationelle Optimierung von neuen Elektrolyten für Lithium - Ionen-Batterien«. Regensburg, Universität, Fakultät IV, Diss., 2004
- [48] **Seader, J.D.; Ernest, J. Henley:** *Separation Process Principles*. John Wiley & Sons Inc. ISBN 0-471-58626-9
- [49] **Shaban, Habib I.:** » Using pervaporation technique to separate water from organics«. *Chemical Engineering and Processing*, 35(1996), Nr. 6, 429-434
- [50] **Silica Verfahrenstechnik GmbH:** »Trocknung durch Adsorption«. *Firmeninformation*
- [51] **SpringerMaterials:** »The Landolt-Börnstein Database [online]«. Springer, 2011
- [52] **Teo, Wah Koon; Ruthven, Douglas M.:** »Adsorption of Water from Aqueous Using 3-A Molecular Sieves«. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25 (1986), Nr. 1, 17-21
- [53] **Ullmann:** » *Ullmann's Modeling and Simulation*«, Wiley-VCH,

Weinheim 2007

- [54] **Verein Deutscher Ingenieure:**»VDI-Wärmeatlas [CD-ROM]«. Springer, Berlin Heidelberg, 2006
- [55] **Watabe, Yuji; Izumitani, Naoaki:**»Apparatus for liquid separation by pervaporation«. *JP Patent*, JP 03004923, 1991
- [56] **Weber, T.W.; Chakravorti, R.V.:**»Adsorption of Water from Aqueous Using 3-A Molecular Sieves«. *AiChE J.*, 20 (1974), 228
- [57] www.wikipedia.de Einträge zu den Lösungsmitteln
- [58] **Yang, Ralph T.:**»*Adsorbents: Fundamentals and Applications*«. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2003
- [59] **Zeochem:** »Typical water vapor isotherms for ZEOCHEM Z3-01 / Z4-01« Zeochem AG, Produktinformation 2009
- [60] **Ziehe, Holger; Weitze, Achim; Gross, Thoralf; Tönsen, Ernst-Otto:**» Verfahren zur Herstellung von Ethern durch Kondensation von Alkoholen«. *DE Patent*, Aktenzeichen 102004056786, 2004
- [61] **Zuech, Joseph L.; Hines, Anthony L.; Sloan, E. Dendy:**» Methane adsorption on 5A molecular sieve in the pressure range 4 to 690 kPa« *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 22 (1983), Nr. 1, 172 - 174

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum, -ort: 13.01.1980, Oberhausen

Schule

08/1990 - 07/1999: Freiherr-vom-Stein Gymnasium in Oberhausen

07/1996 – 06/1997: Einjähriger Aufenthalt als Austauschschüler in den USA

07/1999: Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

Zivildienst

08/1999 – 06/2000: Zivildienst in einer Werkstatt für Menschen mit geistiger Behinderung

Studium

10/2000 - 10/2006: Studium des Maschinen- und Anlagenbaus an der Universität Duisburg-Essen

10/2006: Diplom Prüfung bestanden

Berufliche Tätigkeiten

10/2007 – 09/2007: Prozessingenieur Verfahrenstechnik in der Ticon GmbH Oberhausen

10/2007 – 07/2011 wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen